

Politechnika Śląska  
Wydział Mechaniczny Technologiczny

# **ROZPRAWA DOKTORSKA**

**mgr inż. Adrian Radoń**

**Dyscyplina: Inżynieria Materiałowa**

**Kształtowanie właściwości fizykochemicznych nanocząstek  
magnetytu za pomocą wybranych metod modyfikacji ich  
struktury, kształtu i powierzchni**

w formie spójnego tematycznie cyklu artykułów opublikowanych w czasopismach  
naukowych

Promotor: dr hab. inż. Rafał Babilas, prof. PŚ

Promotor pomocniczy: dr inż. Katarzyna Cesarz-Andraczke

Gliwice 2023

Serdeczne podziękowania składam  
Panu dr hab. inż. Rafałowi Babilasowi, prof. PŚ,  
Pani dr inż. Katarzynie Cesarz-Andraczke,  
Panu dr Patrykowi Włodarczykowi oraz  
Panu dr hab. Łukaszowi Hawełkowi  
za inspirację, opiekę naukową, a także wielowymiarowe wsparcie  
udzielane mi w trakcie prowadzenia badań.

Badania zostały dofinansowane z Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach programu Diamentowy Grant VII 2018

Nr projektu: 0220/DIA/2018/47

Tytuł projektu: *Wpływ morfologii nanocząstek magnetytu na proces ich izotermicznego wzrostu, właściwości elektryczne oraz aktywność fotokatalityczną*

Okres realizacji: 07.09.2018 r. - 06.09.2022 r.



Diamentowy  
Grant

# Spis treści

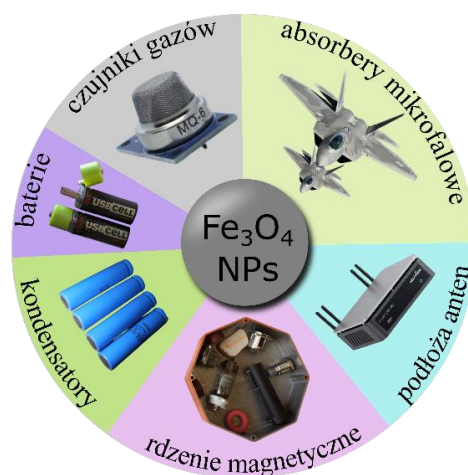
<b>1. WSTĘP</b> .....	<b>5</b>
<b>2. CELE I ZAKRES PRACY</b> .....	<b>7</b>
<b>3. TEZA BADAWCZA</b> .....	<b>9</b>
<b>4. PROJEKTOWANIE NANOCZĄSTEK MAGNETYTU O OKREŚLONYCH WŁAŚCIWOŚCIACH</b> .....	<b>11</b>
4.1. METODY BADAŃ STRUKTURY ORAZ WŁAŚCIWOŚCI NANOCZĄSTEK, W TYM NANOCZĄSTEK MAGNETYTU .....	11
4.1.1. <i>Badanie struktury oraz składu chemicznego i fazowego</i> .....	11
4.1.2. <i>Opis morfologii nanocząstek</i> .....	14
4.1.3. <i>Badanie właściwości magnetycznych</i> .....	17
4.1.4. <i>Wykrywanie zmian indukowanych na powierzchni nanocząstek magnetytu</i> .....	18
4.1.5. <i>Badanie aktywności katalitycznej na przykładzie heterogenicznych procesów Fentona</i> ..	19
4.2. STRUKTURA I WŁAŚCIWOŚCI MAGNETYTU .....	22
4.3. WPŁYW METODY SYNTEZY ORAZ MODYFIKACJI POWIERZCHNI NANOCZĄSTEK NA ICH STRUKTURĘ ORAZ WŁAŚCIWOŚCI .....	24
4.3.1. <i>Zmiana morfologii nanocząstek magnetytu poprzez kontrolowaną metodę syntezy</i> .....	25
4.3.2. <i>Kontrola właściwości nanocząstek za pomocą syntezy struktur typu core-shell</i> .....	29
4.3.3. <i>Funkcjonalizacja powierzchni nanocząstek ferrytowych</i> .....	33
4.4. ZASTOSOWANIE SPEKTROSKOPII DIELEKTRYCZNEJ W BADANIU MATERIAŁÓW NIEORGANICZNYCH .....	37
4.4.1. <i>Wybrane parametry stosowane w opisie właściwości elektrycznych</i> .....	37
4.4.2. <i>Właściwości elektryczne oraz przewodnictwo elektryczne w magnetycie</i> .....	41
4.4.3. <i>Przewidywanie zastosowań nowych materiałów za pomocą szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej</i> .....	44
<b>5. PUBLIKACJE ZWIĄZANE Z ROZPRAWĄ DOKTORSKĄ</b> .....	<b>52</b>
5.1. OMÓWIENIE PUBLIKACJI WCHODZĄCYCH W ZAKRES ROZPRAWY DOKTORSKIEJ .....	53
5.2. PEŁNE TEKSTY PUBLIKACJI ZWIĄZANYCH Z ROZPRAWĄ DOKTORSKĄ .....	65
<b>6. PODSUMOWANIE I WNIOSKI</b> .....	<b>120</b>
<b>7. BIBLIOGRAFIA</b> .....	<b>124</b>
<b>8. STRESZCZENIE</b> .....	<b>141</b>
<b>9. ABSTRACT</b> .....	<b>144</b>
<b>10. OŚWIADCZENIA WSPÓLAUTORÓW</b> .....	<b>147</b>
<b>11. DORÓBEK NAUKOWY</b> .....	<b>162</b>
11.1. PUBLIKACJE .....	162
11.2. ZGŁOSZENIA PATENTOWE .....	168
11.3. UDZIELONE PATENTY .....	169
11.4. WYSTĄPIENIA NA KONFERENCJACH NAUKOWYCH .....	169
11.5. KIEROWANIE PROJEKTAMI NAUKOWO-BADAWCZYMI .....	172
11.6. UCZESTNICTWO W PROJEKTACH NAUKOWO-BADAWCZYCH .....	172
11.7. NAGRODY I WYRÓŻNIENIA .....	174
11.8. RECENZJE ARTYKUŁÓW NAUKOWYCH .....	175

# 1. Wstęp

Nanocząstki magentytu ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs) należą do grupy nanoferrytów, które wraz z nanocząstkami tlenków metali takimi jak  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$  oraz  $\text{Al}_2\text{O}_3$  stanowią główną grupę nanotlenków metali o interesujących właściwościach i wielu potencjalnych zastosowaniach m.in. w katalizie, medycynie, a także w elektronice [1–4]. Zainteresowanie nanocząstkami  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  wynika z ich właściwości superparamagnetycznych oraz biokompatybilności, w związku z czym mogą znaleźć zastosowanie w ochronie środowiska, elektronice oraz przede wszystkim w medycynie, zwłaszcza jako kontrast w rezonansie magnetycznym [5–8].

Zastosowanie nanocząstek magentytu w katalizie (zwłaszcza w oczyszczaniu ścieków z substancji szkodliwych i niebezpiecznych) wraz z ich możliwymi zastosowaniami w elektronice, zwłaszcza w zakresie wysokich częstotliwości stanowią jedne z głównych nurtów badawczych. Możliwość użycia ich w procesach oczyszczania wód i ścieków ściśle związana jest z ich silnie reaktywną powierzchnią bogatą w jony żelaza. Jony te katalizują reakcję wytwarzania rodników hydroksylowych odpowiedzialnych za rozkład substancji organicznych do produktów gazowych oraz wody. Procesy te, oparte na reakcji Fentona, należą do szerokiej grupy zaawansowanych procesów utleniania (AOP, z ang. *Advanced Oxidation Processes*). Zainteresowanie tymi procesami widoczne jest w skali międzynarodowej, co przekłada się na rosnącą ilość publikacji naukowych (dla zapytania „*advanced oxidation process*” ilość publikacji opublikowanych w roku 2022 zgodnie z bazą *Scopus* wynosiła 2735). Związane jest to z potrzebą opracowania nowych katalizatorów, które zarówno będą się charakteryzowały dużą stabilnością chemiczną, dużą wydajnością, niskimi kosztami produkcji, ale przede wszystkim, procesem wytwarzania przyjaznym dla środowiska.

Poznanie procesów elektrycznych zachodzących w materiałach nieorganicznych w szerokim zakresie częstotliwości i temperatur stanowi drugie z głównych zagadnień badawczych, zwłaszcza w zastosowaniach elektronicznych, optoelektronicznych, sensorowych i w magazynach energii (Rys. 1.). Zainteresowanie tym tematem widoczne jest



**Rysunek 1.** Potencjalne zastosowania nanocząstek magentytu w aplikacjach, w których znajomość właściwości magnetodielektrycznych i przewodnictwa elektrycznego odgrywa kluczową rolę w ich projektowaniu [opracowanie własne; grafiki z domeny publicznej]

na arenie międzynarodowej co znajduje odzwierciedlenie w projektach międzynarodowych i ogłoszonych konkursach m.in. w programach *European Defence Fund*, *M-ERA.NET* oraz *Horizon Europe* na lata 2021-2027. Systematyczny wzrost ilości prowadzonych badań nad właściwościami dielektrycznymi zaobserwować można również analizując dane w bazie *Scopus*. Przykładowo, w roku 2022 opublikowane zostało ponad dziesięć tysięcy prac badawczych związanych z opisem właściwości dielektrycznych (10553 rekordów w bazie *Scopus* odpowiadających zapytaniu „*dielectric properties*”). Obserwowany wzrost zainteresowania związany jest z potrzebą poznania zachowania się nośników ładunków (elektronów, jonów oraz polaronów) w celu syntezy, modyfikacji a ostatecznie wybrania materiałów pod kątem docelowych zastosowań. Poznając kryteria magnetyczne i dielektryczne można selekcjonować materiały, a także opisywać jak określone modyfikacje wpływają na ich przyszłe zastosowania.

W nawiązaniu do potrzeb jakie stawiane są nowym materiałom, a także ich przyszłych zastosowań w niniejszej rozprawie doktorskiej zaprezentowano cykl 5-ciu artykułów naukowych, w których w sposób kompleksowy przedstawiono zarówno metody syntezy, modyfikacji oraz badania właściwości fizykochemicznych nanocząstek magnetytu. W cyklu tym zaprezentowano jak właściwości te mogą być kontrolowane przez zmiany strukturalne, spontaniczną funkcjonalizację, proces utleniania powierzchni oraz zmiany w morfologii (kształcie, wielkości oraz stopniu aglomeracji). Prace te stanowią badania podstawowe, których wyniki pozwalają wskazać potencjalne zastosowania zsyntezowanych nanomateriałów zarówno pod kątem aplikacji elektronicznych, jak również w procesach katalitycznych.

## 2. Cele i zakres pracy

Celem głównym niniejszej rozprawy doktorskiej było opisanie zmian we właściwościach fizykochemicznych (aktywności katalitycznej oraz właściwości elektrycznych i magnetycznych) nanocząstek magnetytu spowodowanych zmianami w ich morfologii (wielkości oraz kształcie), strukturze krystalicznej oraz na powierzchni poprzez odpowiednio dobrane metody syntezy oraz obróbki chemicznej i termicznej. Aby osiągnąć cel główny zdefiniowano następujące cele szczegółowe:

- opracowanie autorskich metod chemicznej syntezy nanocząstek magnetytu ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs) o odmiennej morfologii oraz zmodyfikowanej powierzchni bazujących na metodzie współstrącenia,
- opracowanie metod obróbki cieplnej i chemicznej  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs,
- opisanie zmian w morfologii, strukturze oraz zachodzących na powierzchni  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs,
- skorelowanie morfologii, struktury oraz zmian na powierzchni nanocząstek z ich właściwościami fizykochemicznymi.

Metodyka oraz zakres pracy zostały dobrane tak, aby otrzymane wyniki badań skorelowane zostały z docelowymi zastosowaniami nanocząstek magnetytu. W tym celu opracowano 12 metod chemicznej syntezy oraz modyfikacji nanocząstek magnetytu, a także skorzystano z szerokiej gamy urządzeń pomiarowych w celu wykonania kompleksowego opisu struktury oraz właściwości nanocząstek. Zakres pracy obejmował m.in. opis struktury krystalicznej z wykorzystaniem takich technik badawczych jak dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego, transmisyjna mikroskopia elektronowa, spektroskopia fourierowska w podczerwieni oraz spektroskopia Mössbauera  $^{57}\text{Fe}$ . W celu skorelowania zmian w morfologii i strukturze krystalicznej  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs z ich właściwościami dielektrycznymi i przewodnictwem elektrycznym skorzystano z szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej pozwalającej badać właściwości dielektryczne materiałów w szerokim zakresie częstotliwości od  $10^{-2}$  Hz do  $3 \cdot 10^9$  Hz oraz w szerokim zakresie temperatury od 173 do 523 K. Dodatkowo dla wybranych materiałów opisano ich właściwości magnetyczne z zastosowaniem magnetometru z wibrującą próbką, a także inne właściwości użytkowe takie jak aktywność katalityczna (na przykładzie rozkładu barwników chemicznych z zastosowaniem reakcji Fentona) oraz absorpcję promieniowania mikrofalowego dla kompozytów zawierających nanocząstki magnetytu o odmiennej morfologii.

Otrzymane wyniki badań wraz z ich analizą przedstawiono w formie cyklu artykułów naukowych stanowiącego pięć publikacji naukowych opublikowanych w czasopismach o sumarycznym współczynniku wpływu *Impact Factor (IF)* równym 31,049 (średni *IF* przypadający na jedną publikację wynosi 6,210) oraz sumarycznej liczbie punktów MEiN 630. Aktualność podejmowanego w tych publikacjach problemu badawczego będącego również podstawą niniejszej dysertacji potwierdzają ich dotychczasowe liczne cytowania (61 cytowań).



### 3. Teza badawcza

Przegląd literatury specjalistycznej dotyczącej mechanizmu przewodnictwa elektrycznego występującego w ferrytach oraz innych materiałach tlenkowych pozwolił stwierdzić, iż mechanizm ten związany jest przede wszystkim z ich strukturą krystaliczną oraz składem chemicznym. Zależność pomiędzy przewodnictwem elektrycznym a częstotliwością wskazuje na dwa główne mechanizmy przewodnictwa w ferrytach polikrystalicznych, w których udział biorą granice ziaren o dużym oporze elektrycznym oraz ziarna o dużym przewodnictwie elektrycznym [9]. Badania własne opublikowane w pracy [10] wskazują również, iż podobne mechanizmy występują w przypadku sferycznych nanocząstek magnetytu. Co więcej, na właściwości dielektryczne materiałów nieorganicznych w dużym stopniu wpływ mają wszelkiego rodzaju defekty strukturalne, takie jak występujące w materiale pory, pęknięcia czy zanieczyszczenia (np. obecność innych faz) [11]. Podczas gdy właściwości dielektryczne oraz przewodnictwo elektryczne szeroko opisane zostały dotychczas dla materiałów polikrystalicznych, w przypadku nanomateriałów badania na ten temat są ciągle rozwijane. W przypadku konwencjonalnych materiałów ferrytowych przewodnictwo elektryczne, jak wspomniano powyżej, skorelowane jest z ich składem chemicznym oraz mikrostrukturą poprzez znajomość wielkości ziaren i ewentualną segregację pierwiastków na granicy ziaren [12]. W przypadku nanomateriałów kluczową rolę w przekazywaniu ładunków elektrycznych odgrywa ich powierzchnia, która odpowiednio dobranymi metodami chemicznymi oraz fizycznymi może zostać w kontrolowany sposób zmodyfikowana. Modyfikacje te powodują znaczące zmiany w magnetycznych oraz katalitycznych właściwościach nanocząstek (co omówione zostanie szerzej w dalszej części rozprawy doktorskiej), jak również zmieniają właściwości dielektryczne oraz przewodnictwo elektryczne nanocząstek.

W związku z powyższym sformułowano tezę badawczą: **Właściwości fizykochemiczne (aktywność katalityczna, przewodnictwo elektryczne oraz właściwości magnetyczne i dielektryczne) nanocząstek ferrytowych zależą nie tylko od ich składu chemicznego i wielkości, ale również od struktury nanocząstek, kształtu, funkcjonalizacji oraz utlenienia ich powierzchni. Zmiany te mogą być kontrolowane na etapie syntezy nanocząstek i definiować ich przyszłe zastosowania.**

W celu potwierdzenia powyższej tezy, sformułowano pytania badawcze:

1. Czy możliwa jest kontrola morfologii nanocząstek oraz funkcjonalizacji/utlenienia powierzchni na etapie syntezy np. poprzez odpowiednio dobrane parametry procesu lub zastosowanie modyfikatorów organicznych?
2. Jak metody modyfikacji nanocząstek magnetytu po ich syntezie wpływają na ich strukturę krystaliczną i morfologię oraz czy powodują one również zmiany w ich właściwościach fizykochemicznych?
3. Czy i w jaki sposób zmiana kształtu nanocząstek magnetytu wpływa na przewodnictwo elektryczne oraz przenikalność magnetyczną i elektryczną?
4. Jak modyfikacja morfologii oraz funkcjonalizacja powierzchni wpływają na aktywność katalityczną nanocząstek magnetytu?
5. Czy i w jaki sposób zmiana morfologii nanocząstek magnetytu wpływa na mechanizm przewodnictwa elektrycznego?
6. Jak zmiany w strukturze krystalicznej, morfologii oraz zachodzące na powierzchni nanocząstek magnetytu wpływają na właściwości fizykochemiczne oraz możliwości aplikacyjne?

W celu odpowiedzi na powyższe pytania badawcze wykonano szereg syntez oraz badań z zastosowaniem wybranych metod badawczych, a uzyskane wyniki badawcze wraz z ich kompleksową analizą i interpretacją przedstawiono w cyklu artykułów naukowych będącym podstawą rozprawy doktorskiej. Przeprowadzono również wnikliwą analizę literaturową przedstawioną w rozdziale czwartym, której celem jest ukazanie jak odpowiednio dobrane metody syntezy wpływają na morfologię nanocząstek ferrytowych (w tym zwłaszcza nanocząstek magnetytu), ich funkcjonalizację, a przede wszystkim jak zmiany te wpływają na ich właściwości.

## **4. Projektowanie nanocząstek magnetytu o określonych właściwościach**

W poniższym rozdziale omówiono strukturę oraz właściwości magnetytu jak i również zmiany we właściwościach wywoływane za pomocą odpowiednio dobranej metody syntezy  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  w postaci nanocząstek. Następnie przedstawiono metody syntezy nanocząstek, ich wpływ na morfologię oraz strukturę, a także aktualne i przyszłościowe zastosowania magnetytu. Skupiono się na najnowszych doniesieniach literaturowych opisujących nowatorskie metody syntezy pozwalające otrzymać monodispersyjne nanocząstki ferrytowe, nanocząstki o nietypowych kształtach, a także zaprezentowano wybrane obszary aplikacyjne.

### **4.1. Metody badań struktury oraz właściwości nanocząstek, w tym nanocząstek magnetytu**

Aktualnie znanych jest i rozwijanych wiele metod badań struktury, morfologii oraz właściwości nanocząstek [13]. W poniższym podrozdziale przedstawiono wybrane metody badań struktury oraz podstawowych właściwości fizykochemicznych nanocząstek zastosowane w badaniach własnych przedstawionych w postaci cyklu artykułów naukowych. Metody te po krótko opisano skupiając się na aspektach poruszanych w dalszej części przeglądu literaturowego oraz przede wszystkim w cyklu artykułów naukowych. Badania właściwości magnetodielektrycznych oraz przewodnictwa elektrycznego z zastosowaniem szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej omówiono szerzej w rozdziale 4.4.

#### **4.1.1. Badanie struktury oraz składu chemicznego i fazowego**

Jednymi z podstawowych metod badawczych nanomateriałów są metody pozwalające określić skład chemiczny oraz fazowy zsyntezowanych próbek. W przypadku badania składu chemicznego aktualnie stosowanych jest wiele metod badawczych pozwalających określić nie tylko jakościowo, ale również ilościowo udział poszczególnych pierwiastków. Część z tych metod, takich jak spektroskopia rentgenowska z dyspersją energetyczną (EDX, z ang. *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) oraz spektroskopia strat energii elektronów (EELS, z ang. *Electron Energy Loss Spectroscopy*) niejednokrotnie łączone są z obrazowaniem struktury z zastosowaniem mikroskopii elektronowej, aby ukazać rozkład poszczególnych pierwiastków chemicznych w nanocząstkach [14,15]. W przypadku badań struktury oraz składu fazowego najczęściej stosowane są metody dyfrakcyjne. Do najczęściej stosowanej metody zaliczana jest

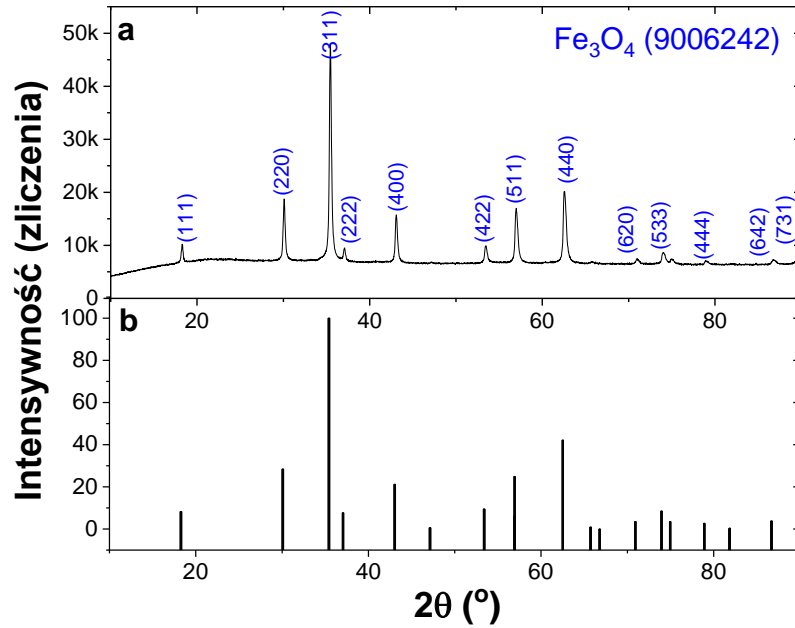
dyfrakcja promieniowania rentgenowskiego (XRD), w której to do badania struktury wykorzystywane jest promieniowanie rentgenowskie o znanej długości fali. Oprócz tej metody w celu określenia zmian pomiędzy poszczególnymi obszarami próbki stosowane są bardziej zaawansowane techniki badawcze, takie jak dyfrakcja elektronów czy neutronów [16].

W przypadku przeprowadzonych badań własnych zaprezentowanych w cyklu artykułów naukowych zastosowano dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego w celu określenia składu fazowego, średniej wielkości kryształitów oraz zmian strukturalnych wywoływanych czynnikami zewnętrznymi i modyfikacjami metody syntezy. Dodatkowo badania te również rozszerzono o analizy dyfrakcji elektronów. W obu przypadkach do charakterystyki materiału wykorzystywane jest prawo Braggów wiążące długość padającego promieniowania ze strukturą kryształu i kątem padania, pod którym obserwowane jest maksimum interferencyjne [17]. Korzystając z tej zależności (dla rzędu ugięcia  $n=1$ ) wyznaczyć można odległości międzypłaszczyznowe w materiale krystalicznym zgodnie z zależnością (1).

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta} \quad (1)$$

gdzie:  $d_{hkl}$  oznacza odległość międzypłaszczyznową,  $\lambda$  długość fali padającego promieniowania, a  $\theta$  kąt, przy którym obserwowane jest maksimum interferencyjne.

Rejestrując dyfraktogram rentgenowski w szerokim zakresie kątów padania fali możliwe jest zarejestrowanie wartości  $\theta$ , dla której następuje wzmocnienie interferencyjne. W praktyce promieniowanie rentgenowskie rozprasza się we wszystkich kierunkach, jednakże w momencie, gdy zostanie spełniony warunek Braggów następuje interferencja [18]. Wzmocnienie to w postaci dyfraktogramu rejestrowane jest przez detektor. Teoretyczny dyfraktogram rentgenowski magnetytu, którego strukturę krystaliczną opisano w rozdziale 4.2. zaprezentowano na Rys. 2b. W praktyce dyfraktogram ten różni się od teoretycznego, co w przypadku nanocząstek związane jest z występowaniem silnie rozdrobionej struktury polikrystalicznej, co skutkuje otrzymaniem znacznego poszerzenia maksimów dyfrakcyjnych (Rys. 2a).



**Rysunek 2.** Porównanie eksperymentalnego dyfraktogramu dla nanocząstek magnetytu (a) oraz teoretycznego dyfraktogramu fazy  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (b) [opracowanie własne]

Bazując na zarejestrowanym poszerzeniu maksimów dyfrakcyjnych możliwe jest wyznaczenie średniej wielkości krystalitów (niejednokrotnie tożsamej ze średnią wielkością nanocząstek), a także odkształceń sieciowych [19]. W tym celu zaproponowano szereg metod obliczeniowych, z których do badania nanomateriałów najczęściej stosowaną (i stosowaną również w przedstawionym cyklu artykułów naukowych) jest metoda Haldera-Wagnera [20]. W metodzie tej uwzględniany jest fakt, iż w przypadku syntezy nanocząstek otrzymywany jest materiał o strukturze zdefektowanej, która charakteryzuje się niejednokrotnie występowaniem silnych odkształceń sieciowych. Metoda ta zakłada, iż kształt maksimum dyfrakcyjnego jest opisany funkcją Voigta będącą złożeniem funkcji Lorentza oraz Gaussa. W związku z tym, szerokość połówkowa refleksu  $\beta$  może zostać podziela na szerokość połówkową funkcji Lorentza ( $\beta_L$ ) oraz Gaussa ( $\beta_G$ ). Możliwe jest zatem wyznaczenie zarówno średniej wielkości krystalitów ( $D_{XRD}$ ) oraz średnich odkształceń sieciowych ( $\varepsilon$ ) korzystając z poniższych zależności [19]:

$$\left(\frac{\beta^*}{d}\right)^2 = \frac{K}{D_{XRD}} \frac{\beta^*}{d^2} + \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2 \quad (2)$$

$$\beta^* = \frac{(\beta) \cos \theta}{\lambda} \quad (3)$$

$$d = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (4)$$

gdzie:  $D_{XRD}$  oznacza średnią wielkość krystalitów,  $\varepsilon$  odkształcenia sieciowe,  $\beta$  szerokość połówkową refleksu,  $\theta$  kąt przy którym zarejestrowano maksimum interferencyjne,  $\lambda$  długość promieniowania rentgenowskiego,  $d$  odległość międzypłaszczyznową. Przekształcając odpowiednio powyższe równania (2) – (4) wielkość krystalitów można wyznaczyć korzystając z zależności:

$$\left(\frac{FWHM}{\tan\theta}\right)^2 = \frac{K\lambda}{D_{XRD}} \frac{FWHM}{\tan\theta \sin\theta} + \left(\frac{\varepsilon}{2}\right)^2 \quad (5)$$

gdzie:  $K$  to stała związana z kształtem (0,89 – 1), równa 0,94 dla cząstek sferycznych.

Bazując na tej zależności,  $D_{XRD}$  oraz  $\varepsilon$  wyznaczone są na podstawie dopasowania funkcji liniowej, gdzie średnia wielkość krystalitów wyznaczana jest na podstawie znajomości nachylenia krzywej, a średnie odkształcenia sieciowe na podstawie znajomości wyrazu wolnego równania liniowego.

#### 4.1.2. Opis morfologii nanocząstek

W celu określenia morfologii nanocząstek stosowanych jest wiele technik badawczych opartych zarówno na obrazowaniu nanocząstek jak i na pomiarach ich wielkości metodami optycznymi. Podczas gdy rentgenografia strukturalna stosowana jest do określenia średniej wielkości krystalitów na podstawie opisanych poprzednio metod, czasami syntezowane nanocząstki posiadają znacznie większy rozmiar, niż ten określony przy pomocy zależności Haldera-Wagnera. W takim wypadku nanocząstki te nie mogą być traktowane jako pojedyncze krystality, więc dotyczy to zwłaszcza materiałów o strukturze polikrystalicznej, a także nanocząstek wielofazowych, takich jak nanocząstki typu *core-shell*. W celu scharakteryzowania m.in. ich wielkości stosowane są takie metody badawcze jak mikroskopia (w tym skaningowa mikroskopia elektronowa oraz transmisyjna mikroskopia elektronowa) oraz metoda oparta na dynamicznym rozpraszaniu światła (DLS, z ang. *Dynamic Light Scattering*) [21]. W zależności od potrzeb możliwe jest zastosowanie zarówno metod mikroskopowych jak również metody DLS.

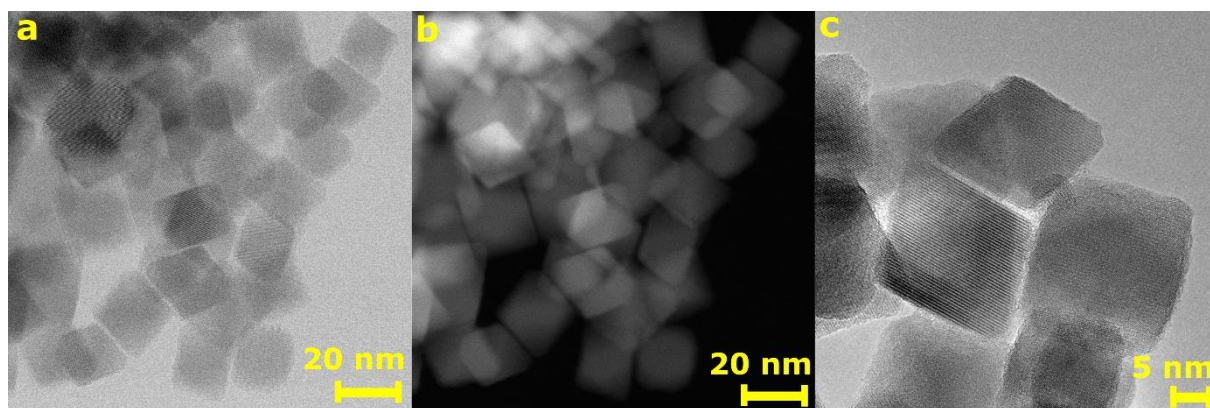
W przypadku metody DLS możliwy jest pomiar wielkości agregatów oraz aglomeratów nanocząstek w dyspersjach. Metoda ta zatem szeroko stosowana jest m.in. do opisu zmian w tendencji do aglomerowania nanocząstek (w wyniku ich funkcjonalizacji, a także w funkcji zastosowanego medium). Pomiar wykonywany jest przez oświetlenie roztworu koloidalnego zawierającego nanocząstki wiązką lasera. Światło lasera ulega rozproszeniu na poruszających się w układzie dyspersyjnym cząstkach i trafia do detektora. Z uwagi na fakt, iż natężenie

światła jest proporcjonalne do szóstej potęgi wielkości cząstek możliwe jest wyznaczenie rozkładu wielkości cząstek z wykorzystaniem teorii Mie [21].

Metoda DLS umożliwia otrzymanie informacji na temat wielkości agregatów i aglomeratów, nie jest to wynik tożsamy z wielkością nanocząstek, które mają dużą tendencję do ich formowania. Ponadto, wielkość tych agregatów zależy silnie od wielu czynników, takich jak skład medium, stężenie nanocząstek czy wartość pH układu dyspersyjnego [22,23]. Tendencja ta jest zwłaszcza widoczna dla nanocząstek magnetytu, których powierzchnia bogata jest w jony żelaza, tlenu lub grupy hydroksylowe [24]. Z uwagi na ten fakt, zastosowanie tej metody ma znaczącą rolę w opisie właściwości katalitycznych oraz potencjału aplikacyjnego w zastosowaniach biomedycznych, gdzie wielkość agregatów i aglomeratów odgrywa kluczową rolę (w porównaniu z wielkością zsyntezowanych nanocząstek). W przypadku opisu właściwości magnetycznych i dielektrycznych kluczową rolę odgrywa średnia wielkość nanocząstek mierzona z wykorzystaniem metod mikroskopowych. Jedną z najczęściej stosowanych w tym celu metod jest transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM, z ang. *transmission electron microscopy*). Metoda ta oprócz pomiaru wielkości nanocząstek pozwala scharakteryzować ich kształt, a także skład chemiczny m.in. przez zastosowanie detektora EDX umożliwiającego pomiar punktowy, liniowy oraz zmiany w składzie pierwiastków chemicznych bazując na spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energetyczną [25]. Dodatkowo możliwe są pomiary dyfrakcji elektronowych z wybranych obszarów próbki. Pozwala to określić strukturę krystaliczną oraz różnice w składzie fazowym występujące przy strukturach typu *core-shell* lub nanocząstkach z modyfikowaną powierzchnią [26].

Zasada działania mikroskopii elektronowej zbliżona jest do konwencjonalnej metody obrazowania próbek z wykorzystaniem promieniowania świetlnego, przy czym w metodzie TEM próbka prześwietlana jest skoncentrowaną wiązką elektronów, które oddziałują z atomami budującymi analizowany materiał. Elektrony te emitowane są z działa, które w zależności od konstrukcji mikroskopu wybijane są z katody wykonanej np. z wolframu lub LaB<sub>6</sub> przy użyciu energii termicznej lub na zasadzie efektu tunelowego lub efektu Schottky'ego w wyniku zastosowania bardzo dużych pól elektrycznych (rzędu 10<sup>6</sup> V/cm) [27]. Wybite elektrony skupiane są w wiązkę o niewielkiej średnicy poprzez zastosowanie soczewek elektromagnetycznych i prześwietlają próbkę. Aby otrzymać obraz próbki zatem musi być bardzo cienka (grubość kilku nanometrów), tak aby nie zaabsorbowała padającej wiązki elektronów. Co więcej, im cieńsza próbka, tym więcej szczegółów można zaobserwować w strukturze atomowej badanego materiału [28]. W zależności od obserwowanego materiału

istnieje szereg technik pozwalających otrzymać preparat przeznaczony do dalszych badań. W przypadku nanocząstek, zazwyczaj przygotowywana jest ich dyspersja w medium np. alkoholu etylowym za pomocą sonikacji. Następnie materiał taki nakrapiany jest na siateczkę miedzianą pokrytą węglem amorficznym. W zależności od typu oraz wielkości nanocząstek zastosowane mogą zostać siateczki z perforowaną lub pełną błoną węglową. Preparat taki następnie czyszczony jest plazmowo i umieszczany w mikroskopie. W zależności od rodzaju badań możliwe jest zastosowanie wybranych trybów obserwacji lub ich łączenie w celu uzyskania informacji na temat badanego materiału. W przypadku opisu morfologii, zwłaszcza kształtu nanocząstek najczęściej wykorzystywany jest skaningowo-transmisyjny mikroskop elektronowy [29]. Mikroskop ten wyposażony jest w detektory umożliwiające obserwowanie elektronów przechodzących, wtórnych oraz odbitych. W przypadku metody TEM wiązka elektronów oświetla statycznie preparat i rejestrowany jest powstający obraz. W metodzie STEM wiązka ta jest skupiana i skanuje powierzchnię preparatu [30]. W wyniku tego możliwe jest obserwowanie nie tylko obrazu w polu jasnym, ale również w polu ciemnym i jednocześnie analizowanie składu chemicznego z zastosowaniem np. spektroskopii EDX oraz EELS [31,32]. Zastosowanie wysokokątowego pierścieniowego detektora ciemnego pola (HAADF, z ang. *High Angle Annular Dark Field*) pozwala analizować materiał nie tylko z rozdzielczością atomową, ale dodatkowo określać skład chemiczny materiału, gdyż uzyskiwany kontrast jest proporcjonalny do liczby atomowej  $Z$  pierwiastków. W przypadku analizy w polu jasnym rejestrowane są elektrony przechodzące przez próbkę, przez co możliwe jest zaobserwowanie kolumn atomów pierwiastków lekkich, takich jak np. tlen [33]. Przykładowe zdjęcia wykonane dla nanocząstek magnetytu o kształcie ośmiościanów w trybie jasnego pola, z wykorzystaniem wysokokątowego pierścieniowego detektora ciemnego pola oraz w trybie TEM przedstawiono na Rys. 3.



**Rysunek 3.** Zdjęcia wykonane w trybie pola jasnego STEM (a), w trybie HAADF (b) oraz w trybie TEM (c)  
[opracowanie własne]

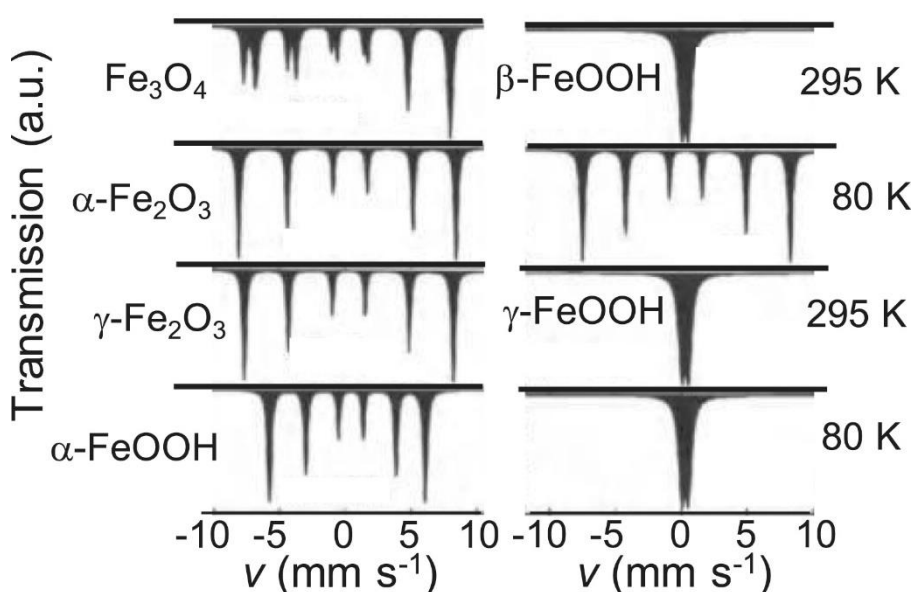


### 4.1.3. Badanie właściwości magnetycznych

Ze względu na wielkość oraz stopień aglomeracji nanocząstki magnetytu charakteryzują się właściwościami superparamagnetycznymi lub ferromagnetycznymi [34,35]. Opis tych właściwości, a także zmiany indukowane poprzez przejście do nanoskali opisane zostały w rozdziale 4.2. W celu określenia właściwości magnetycznych stosowanych jest szereg metod badawczych pozwalających opisać takie parametry jak magnetyzacja nasycenia, pole koercji, remanencja, przenikalność magnetyczna czy podatność magnetyczna. W przypadku badań przenikalności magnetycznej stosowana może być szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna, szczegółowo opisana w podrozdziale 4.4.1. W celu określenia podstawowych parametrów magnetycznych stosowana jest metoda polegająca na wyznaczeniu pętli histerezy magnetycznej dla badanego materiału. Na podstawie uzyskanej pętli histerezy magnetycznej możliwe jest określenie zarówno magnetyzacji nasycenia, pola koercji jak i również remanencji [36]. W przypadku nanocząstek magnetycznych badania te zazwyczaj wykonywane są przy użyciu magnetometru z wibrującą próbką (VSM, z ang. *Vibrating-Sample Magnetometer*). W urządzeniu tym pomiar właściwości magnetycznych odbywa się metodą indukcyjną. Moment magnetyczny próbki wyznaczany jest na podstawie prawa indukcji elektromagnetycznej Faradaya. Próbkę zamocowaną do niemagnetycznego nośnika umieszczoną jest w zewnętrznym polu magnetycznym wytwarzanym przez cewki indukcyjne lub elektromagnesy nadprzewodzące. Podczas pomiaru próbka poddawana jest stałym wibracjom w zadanej częstotliwości, a rejestrowane przez cewki detekcyjne zmiany w indukowanym prądzie są proporcjonalne do momentu magnetycznego próbki [37].

Bardziej zaawansowaną technikę badawczą stanowi spektroskopia mössbauerowska. Metod ta, odkryta przez Rudolfa Mössbauera w roku 1957, wykorzystuje zjawisko bezdrutowej emisji i absorpcji promieniowania gamma przez jądra atomowe. Nuklid mössbauerowski stanowi sondę swojego lokalnego otoczenia. Oddziaływania jądra-sondy z jego lokalnym otoczeniem nazywamy oddziaływaniami nadsubtelnymi [38]. Oddziaływania te prowadzą do zmiany energii jądrowych poziomów energetycznych i ich rozszczepień. Wyróżniamy trzy rodzaje oddziaływań nadsubtelnych, które odzwierciedlane są trzema różnymi składowymi w widmie mössbauerowskim. Oddziaływania te to: oddziaływanie monopolowe dodatniego ładunku jądra atomowego z elektronami typu s - na widmie obserwujemy pojedynczą linię, oddziaływanie kwadrupolowe momentu elektrycznego jądra z gradientem pola elektrycznego wytwarzanego przez elektrony powłok atomowych (dwie linie na widmie - dublet kwadrupolowy) oraz oddziaływanie momentu magnetycznego jądra

z lokalnym polem magnetycznym występującym w obszarze jądra (sześć linii – sekstet) [39]. Wartości parametrów składowych widma mössbauerowskiego pozwalają określić, między innymi, wartościowość jonów oraz charakter wiązań chemicznych, wartości lokalnych pól magnetycznych i właściwości magnetyczne analizowanego materiału, określić nie tylko rodzaj struktury, ale także właściwości analizowanego materiału. Metoda ta oprócz określenia właściwości magnetycznych nanocząstek umożliwia dodatkowo zidentyfikowanie występowania utlenionej warstwy na powierzchni próbki, a także na określenie jej czystości fazowej ze znacznie większą dokładnością niż metoda XRD. Co więcej, metoda ta, umożliwia także określenie wpływu nieuporządkowanej powierzchni na właściwości magnetyczne oraz obecności struktur typu *core-shell* niewykrywalnych innymi technikami badawczymi [40]. Przykładowe widma tlenków i wodorotlenków żelaza zaprezentowano na Rys. 4.



**Rysunek 4.** Widma mössbauerowskie tlenków i wodorotlenków żelaza zarejestrowane w temperaturze 295 K oraz w temperaturze ciekłego azotu (80 K) (Przedruk z [41] © 2021 na licencji CC BY)

W badaniach własnych widma mössbauerowskie uzyskano z pomiarów wykonanych w geometrii transmisyjnej, w której to promieniowanie gamma pochodzące od poruszającego się źródła prześwietla próbkę nazywaną adsorbentem i dociera do detektora rejestrującego zmiany. Stosowanym w pomiarach źródłem promieniowania gamma był izotop  $^{57}\text{Co}:\text{Rh}$  o aktywności około 25 mCi. Kalibrację skali prędkości spektrometru prowadzono wykorzystując standard mössbauerowski: folię  $\alpha\text{-Fe}$  o grubości  $30\mu\text{m}$ . Wszystkie pomiary wykonano w temperaturze pokojowej na sproszkowanych próbkach.

#### **4.1.4. Wykrywanie zmian indukowanych na powierzchni nanocząstek magnetytu**

Zmiany na powierzchni nanocząstek badane są przy użyciu metod spektroskopowych umożliwiających określenie składu chemicznego jedynie powierzchni nanomateriału. Z uwagi na fakt, iż nanocząstki magnetytu posiadają powierzchnię bogatą w jony żelaza, w kontakcie z odmiennymi modyfikatorami organicznymi jony te łączą się z tymi cząsteczkami tworząc powierzchnię sfunkcjonalizowaną, która chroni nanocząstki przed utlenieniem oraz niejednokrotnie zapewnia dodatkowe funkcjonalności. W celu wykrycia obecności tych cząsteczek na powierzchni nanocząstek stosowane są metody badawcze takie jak spektroskopia fotoelektronów promieniowania rentgenowskiego (XPS, z ang. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*) umożliwiająca określenie składu chemicznego oraz stopni utlenienia i wiązań pomiędzy poszczególnymi jonami. Przy użyciu np. monochromatycznego promieniowania Al K $\alpha$  o energii 1486,6 eV możliwe jest określenie średniej drogi swobodnej fotoelektronów dla około 5 do 40 Å, stąd uzyskiwane informacje dotyczą warstwy powierzchniowej nanocząstek o takiej grubości i umożliwiają określić, czy powierzchnia ta jest sfunkcjonalizowana lub czy jest ona utleniona [42,43]. Inną metodą pozwalającą określić funkcjonalizację powierzchni, a dla nanocząstek magnetytu pośrednio również zmiany w wielkości nanocząstek, jest spektroskopia fourierowska w podczerwieni (FTIR, z ang. *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*). W przypadku nanocząstek badana próbka najczęściej umieszczana jest w matrycy wykonanej z KBr i badana w trybie transmisyjnym, w którym to światło podczerwone pada na próbkę. Jeżeli energia drgań wiązań chemicznych jest równa energii padającego promieniowania następuje jego absorpcja, która rejestrowana jest przez detektory [44]. Uzyskiwane jest widmo, charakterystyczne dla każdego z materiałów, dlatego niejednokrotnie widmo to nazywane jest „odciskiem palca” badanego materiału. W przypadku badania nanocząstek możliwe jest zatem określenie, czy modyfikatory organiczne stosowane jako reagenty zmieniające wielkość i kształt nanocząstek są obecne na ich powierzchni również po syntezie. Możliwe jest również określenie, czy dobrana metoda funkcjonalizacji umożliwiła przyłączenie cząsteczek organicznych do powierzchni nanocząstek [45].

#### **4.1.5. Badanie aktywności katalitycznej na przykładzie heterogenicznych procesów Fentona**

Nanocząstki, z uwagi na ich silnie reaktywną oraz rozwiniętą powierzchnię właściwą, szeroko badane są zarówno jako adsorbenty substancji niebezpiecznych jak i wysokowydajne katalizatory. W przypadku omawianych w rozprawie nanocząstek magnetytu ich powierzchnia bogata jest w jony żelaza, przez co może być w łatwy sposób modyfikowana przez związki

organiczne i nieorganiczne, co omówiono szerzej w podrozdziałach 4.3.2. oraz 4.3.3. Ponadto, nanocząstki te z powodzeniem zastosowane mogą zostać bez dodatkowych modyfikacji w procesach katalitycznych jako heterogeniczne katalizatory reakcji wytwarzania rodników hydroksylowych stanowiących jedne z najsilniejszych utleniaczy w związku z wysoką wartością potencjału redoks wynoszącego 2,8 V [46]. Rodniki te w łatwy sposób utleniają rozpuszczone w wodzie związki organiczne i nieorganiczne, przez co używane są m.in. w procesach oczyszczania wody, modyfikacji struktur węglowych, takich jak nanorurki węglowe oraz w przygotowywaniu zeolitów [46].

Jedną z metod pozwalających na otrzymanie tych rodników jest reakcja Fentona (nazwana na cześć odkrywcy Henry'ego Fentona i dokładnie opisana w późniejszych latach przez Habera i Weissa), w której to rodnik hydroksylowy HO· wytwarzany jest w wyniku reakcji nadtlenu wodoru z jonami Fe<sup>2+</sup>:



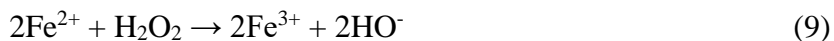
Zgodnie z tą reakcją jony Fe<sup>2+</sup> w kontakcie z nadtlentkiem wodoru utleniają się do jonów Fe<sup>3+</sup>, które to przechodzą do formy Fe<sup>2+</sup> w wyniku ich powolnej redukcji [47]. Proces ten jednak może zostać przyspieszony m.in. przez foto-redukcję jonów Fe<sup>3+</sup>, która zachodzi z dużą wydajnością przy niskich wartościach pH [48]. Oprócz wartości pH na wydajność tej reakcji wpływ mają również inne czynniki, takie jak stężenie utleniacza, stężenie katalizatora, a także jego morfologia (kształt, wielkość) oraz funkcjonalizacja powierzchni, co widoczne jest zwłaszcza w przypadku zastosowania tej reakcji w usuwaniu zanieczyszczeń organicznych oraz substancji niebezpiecznych. W reakcjach tych, wytworzone rodniki hydroksylowe pozwalają utlenić złożone związki organiczne do produktów gazowych, takich jak woda, dwutlenek węgla czy dwutlenek azotu [49].

Dwa pierwsze czynniki, tj. stężenie katalizatora jak i również stężenie utleniacza, mają nieliniowy wpływ na wydajność procesu, w związku z czym istotne jest określenie ich optymalnej dawki. W przypadku stosowania nadtlenu wodoru - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nieliniowe zachowanie związane jest z jego reaktywnością z rodnikami hydroksylowymi. Związek ten w wysokich stężeniach pełni zatem rolę akceptora rodnikowego zmniejszając stężenie HO· w roztworze reakcyjnym zgodnie z reakcją [50,51]:



Podczas gdy jony Fe<sup>2+</sup> (obecne na powierzchni nanocząstek magnetytu) katalizują proces wytwarzania rodników HO·, szybkość tej reakcji jest znacznie niższa niż teoretyczna wartość

ustalona na poziomie  $78 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$  [52]. Dodatkowo stężenie rodników zmniejsza się wraz z rosnącym stężeniem  $\text{Fe}^{2+}$  co z kolei związane jest z reakcjami zachodzącymi równocześnie z reakcją (6) pomiędzy tymi jonami i cząsteczkami  $\text{H}_2\text{O}_2$ :

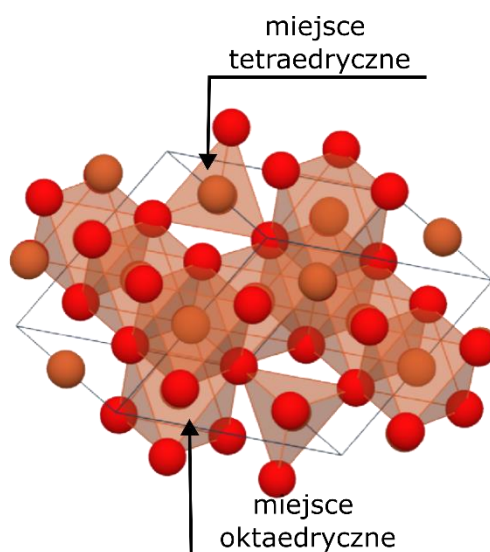


Oprócz wspomnianego wcześniej wpływu wartości pH na szybkość regeneracji katalizatora jego wartość ma również wpływ na szybkość reakcji degradacji substancji organicznych poprzez zmiany w ich strukturze. Unal i in. [53] wykazali, że optymalna wartość pH zależy nie tylko od użytego katalizatora, ale również od struktury degradowanego barwnika. W przypadku usuwania barwnika Basic Red 18, najwyższy stopień dekoloryzacji roztworu zaobserwowano przy wartości pH wynoszącej 3,5 podczas gdy dla barwnika Acid Red 8 prawie 100% tego związku zostało usunięte z roztworu reakcyjnego przy pH 6,0. Zmiany w strukturze barwnika powodowane zmianą wartości pH opisane zostały w literaturze m.in. dla Rodaminy B, modelowego barwnika stosowanego do opisu aktywności katalitycznej odmiennych materiałów nieorganicznych i ich kompozytów. Zmiany te powiązane zostały ze zmianą struktury obserwowaną przy pH niższym i wyższym niż 3,7 [54].

W niniejszych badaniach skorzystano z wyżej opisanych reakcji oraz zależności w celu określenia możliwości aplikacyjnych nanocząstek magnetytu w procesach katalitycznych, a także w celu opisu zmian indukowanych przez modyfikację morfologii oraz powierzchni na aktywność katalityczną. Badania aktywności katalitycznej prowadzono zarówno w procesie Fentona jak i również w układzie wspomaganym światłem UV. Przeprowadzono zarówno badania wpływu wartości pH, stężenia nanocząstek, utleniacza oraz funkcjonalizacji powierzchni na aktywność katalityczną nanocząstek magnetytu, a wyniki zawarto w cyklu artykułów naukowych będącym podstawą niniejszej dysertacji. Badania aktywności katalitycznej prowadzone były w układzie, w którym do roztworu barwnika dodawano utleniacz oraz katalizator w postaci dyspersji. Zmiany w stężeniu badanej substancji organicznej określano na podstawie analizy widm UV-Vis.

## 4.2. Struktura i właściwości magnetytu

Nanocząstki ferrytów, w tym magnetytu, z uwagi na ich strukturę krystaliczną charakteryzują się wieloma nietypowymi właściwościami, które nadal stanowią przedmiot prowadzonych badań naukowych [55,56]. Pomimo iż sam magnetyt stanowi podstawę badań prowadzonych od wielu lat, jego właściwości nadal intrygują szerokie grono naukowców w ostatnich latach [57,58]. Magnetyt krystalizuje w spinel odwrócony (inwersyjny) o wzorze ogólnym  $^{[IV]}Fe^{3+}(Fe^{2+}Fe^{3+})^{[VI]}O_4$ , gdzie [IV] oraz [VI] odpowiadają liczbom koordynacyjnym w strukturze. Sama nazwa spinel odnosi się zazwyczaj do materiałów nieorganicznych o wzorze ogólnym  $AB_2O_4$ , gdzie A oraz B oznaczają jony metali dwu- oraz trójwartościowych, w niektórych przypadkach również czterowartościowych takich jak  $Ti^{4+}$ . W przypadku spineli normalnej zarówno jony A oraz B znajdują się w miejscach oktaedrycznych jak i również tetraedrycznych, podczas gdy w spineli odwróconej miejsca tetraedryczne zajęte są przez połowę jonów B, a pozostała część jonów B wraz z jonami A zajmują miejsca oktaedryczne. W przypadku magnetytu miejsca tetraedryczne są w pełni zajęte przez jony  $Fe^{3+}$  podczas gdy jony  $Fe^{2+}$  oraz druga połowa jonów  $Fe^{3+}$  zajmują miejsca oktaedryczne (Rys. 5). W innych ferrytach miejsca te zajmowane mogą być przez odmienne jony, przy czym dotychczas zaobserwowano pewne preferencje zajmowania ich przez określone kationy metali. Przykładowo  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  oraz  $Cd^{2+}$  zazwyczaj zajmują miejsca oktaedryczne, podczas gdy  $Zn^{2+}$  oraz  $Fe^{3+}$  miejsca tetraedryczne [59,60].



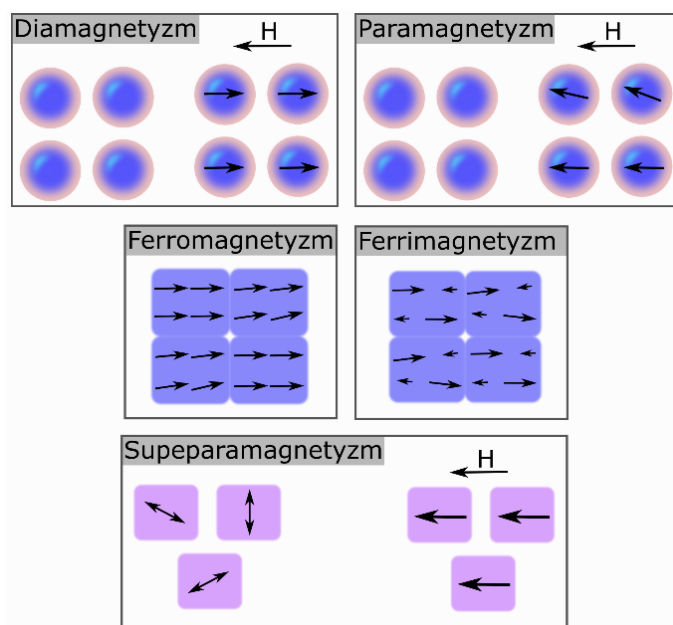
**Rysunek 5.** Komórka elementarna magnetytu (wygenerowana z bazy *Materials Project* v2021.11.10, <https://materialsproject.org/>).

Skład chemiczny, preferencje w zajmowaniu określonych miejsc w strukturze oraz struktura spineli definiują nietypowe właściwości fizykochemiczne ferrytów. Przykładowo, w magnetycie po raz pierwszy zaobserwowano przejście metal-izolator w określonej temperaturze nazwanej na cześć odkrywcy temperaturą Verweya [61]. W temperaturze tej (wynoszącej dla magnetytu około 120 K) następuje zmiana właściwości elektronowych magnetytu poprzez zmianę struktury krystalicznej z monoklinicznej na spinel odwrócony.

Temperatura ta jednak nie jest stała i silnie zależy od defektów strukturalnych oraz stechiometrii magnetytu [62,63]. Verwey zaproponował również, iż powyżej tej temperatury w strukturze magnetytu następuje przeskok elektronu pomiędzy jonami żelaza w miejscach oktaedrycznych. Przeskok ten w niskich temperaturach jest niemożliwy z uwagi na barierę energetyczną, przez co obserwowane jest typowe dla izolatorów przewodnictwo elektryczne. Co ciekawe sam mechanizm tego przejścia nadal jest bardzo intrygujący i ciągle znajduje się na etapie badań [57]. Z uwagi na fakt tego przeskoku niejednokrotnie zamiast standardowego zapisu  $^{[IV]}Fe^{3+}(Fe^{2+}Fe^{3+})^{[VI]}O_4$  stosuje się zapis uwzględniający przeskok elektronu  $^{[IV]}Fe^{3+}(2Fe^{2.5+})^{[VI]}O_4$ . Powyżej temperatury Verweya magnetyt zmienia swoje właściwości i staje się ferrimagnetykiem aż do temperatury Curie wynoszącej około 856 K [64]. Powyżej tej temperatury (w której następuje zmiana właściwości z ferrimagnetycznych na paramagnetyczne) występuje znacząca zmiana w wielkości luk tetraedrycznych, która związana jest z migracją jonów żelaza pomiędzy miejscami tetraedrycznymi oraz oktaedrycznymi. Levy i in. [65] zaobserwowali, iż dla wysokich temperatur powyżej temperatury Curie małe jony  $Fe^{3+}$  migrują do miejsc oktaedrycznych, podczas gdy w miejscach tetraedrycznych znajdują się większe jony  $Fe^{2+}$ .

Zmiana właściwości magnetytu zaobserwowana została również w nanoskali. Jak wspomniano powyżej magnetyt objętościowy charakteryzuje się właściwościami ferrimagnetycznymi. Występują one najczęściej w materiałach, które w składzie chemicznym posiadają dwa odmienne atomy lub jony. Występowanie w magnetycie kationów  $Fe^{3+}$  oraz  $Fe^{2+}$  w dwóch różnych miejscach, okta- oraz tetraedrycznych powoduje powstanie dwóch magnetycznych podsieci, w których moment magnetyczny podsieci tetraedrycznej jest antyrównoległy do podsieci oktaedrycznej [66]. Występowanie dwóch odmiennych jonów skutkuje powstaniem antyrównoległych momentów magnetycznych, które nie są równoważone, przez co powodują powstanie spontanicznej magnetyzacji w takim materiale. Nanocząstka magnetytu, z uwagi na wielkość, traktowana może być jako pojedyncza domena magnetyczna, przez co jej właściwości zmieniają się na superparamagnetyczne. W przypadku cząstek superparamagnetycznych drgania termiczne mogą zmieniać orientację wektora namagnesowania domeny magnetycznej, w związku z czym wypadkowy moment magnetyczny jest bliski zeru. Jest to zjawisko bardzo podobne do paramagnetyzmu, jednakże zewnętrzne pole magnetyczne wpływa nie na momenty magnetyczne pojedynczych atomów, lecz na momenty magnetyczne pochodzące od całej nanocząstki (domeny magnetycznej)

(Rys. 6). Z uwagi na właściwości superparamagnetyczne nanocząstki magnetytu badane są zwłaszcza w aplikacjach onkologicznych (m.in. jako kontrast MRI oraz nośnik leków).



**Rysunek 6.** Schematyczne przedstawienie różnic pomiędzy podstawowymi właściwościami magnetycznymi [opracowanie własne na podstawie <https://craigcamp.com/journal/2021/9/6/farming-energy> (dostęp na dzień 23.04.2023)]

### 4.3. Wpływ metody syntezy oraz modyfikacji powierzchni nanocząstek na ich strukturę oraz właściwości

Możliwość kształtowania właściwości nanocząstek przez modyfikację ich morfologii (kształtu, wielkości, stopnia aglomeracji) stanowi jedno z głównych zagadnień badawczych w nanotechnologii, a zwłaszcza w inżynierii nanostruktur. Związane jest to ściśle z możliwością opracowywania precyzyjnych metod syntezy nanomateriałów o określonych właściwościach (katalitycznych, magnetycznych, elektrycznych, itp.) [67]. Wpływ modyfikacji składu chemicznego oraz wielkości nanoferrytów na właściwości magnetyczne i elektryczne to dwa główne nurty badań podejmowanych z uwagi na możliwość zastosowania nanocząstek ferrytowych jako kontrastu w rezonansie magnetycznym czy materiału ekranującego promieniowanie elektromagnetyczne. W przypadku nanocząstek  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  wpływ modyfikacji morfologii badany był zwłaszcza ze względu na ich właściwości magnetyczne [68–71]. Ponadto, wpływ kształtu nanocząstek  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  na ich właściwości dielektryczne oraz absorpcję promieniowania elektromagnetycznego został opisany w literaturze m.in. dla nanocząstek o kształcie sferycznym i w postaci prętów (z ang. *nanorods*). Potwierdzono między innymi, iż sferyczne nanocząstki  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  charakteryzują się zwiększoną wartością współczynnika RL



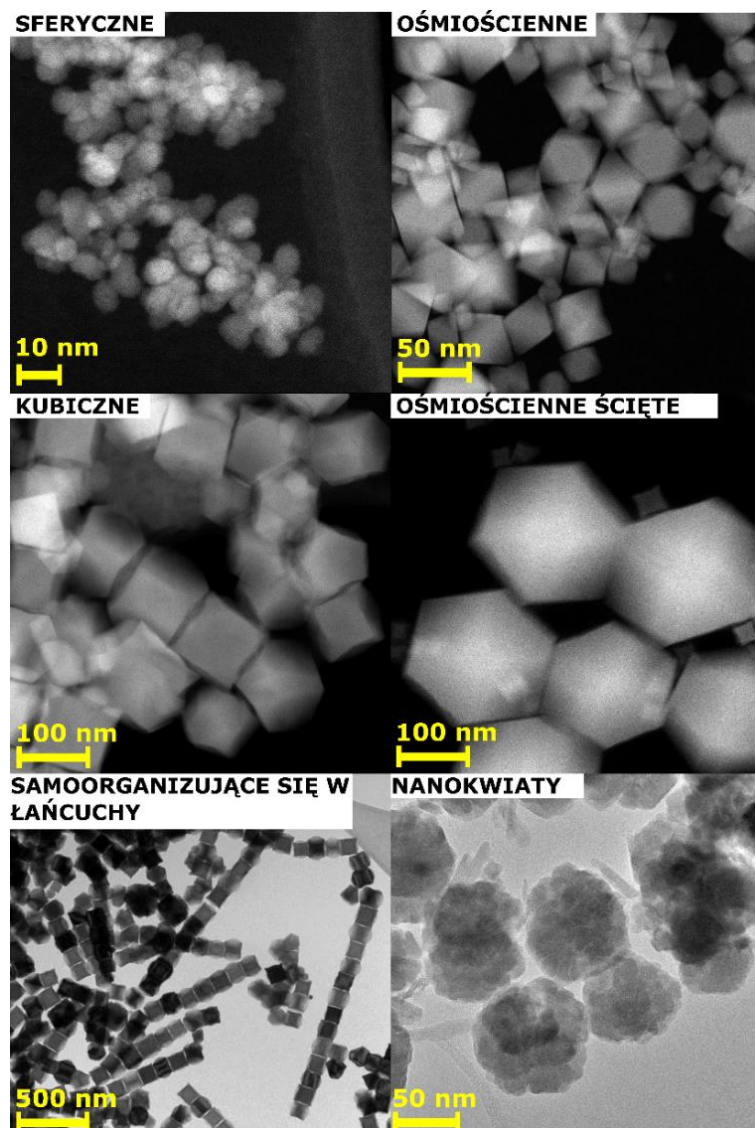
(z ang. *Reflection Loss*), parametru opisującego właściwości absorpcyjne promieniowania elektromagnetycznego [72].

#### **4.3.1. Zmiana morfologii nanocząstek magnetytu poprzez kontrolowaną metodę syntezy**

Kontrola kształtu, wielkości, a także stopnia aglomeracji nanocząstek stanowi jedno z najczęściej podejmowanych zagadnień z uwagi na szerokie możliwości aplikacyjne nanocząstek magnetytu. Odpowiednio dobrana metoda syntezy pozwala otrzymać nanocząstki z kontrolowaną wydajnością, przy czym w zależności od ich docelowej aplikacji rozważany musi być balans pomiędzy wydajnością reakcji a kontrolą morfologii otrzymywanego produktu. Problem ten w publikacji poruszyli Majetich i in. [73]. Stwierdzili oni, iż w przypadku zastosowań nanocząstek magnetycznych w postaci dyspersji w cieczy niemożliwe jest zastosowanie metod typu *top-down* (tzn. metod, w których nanomateriał otrzymywany jest z materiału konwencjonalnego przez jego rozdrabnianie) w syntezie nanocząstek magnetytu z uwagi na zbyt duży rozrzut wielkości nanocząstek. Dodatkowo zaznaczyli, że chemiczne metody syntezy w środowisku wodnym (takie jak współstrącenie oraz metody hydrotermalne) prowadzą do powstania nanocząstek mniej monodispersyjnych niż w przypadku innych metod syntezy, jednakże pozwalają uzyskać nanocząstki z wysoką wydajnością (na poziomie setek gramów z jednej syntezy). Z drugiej strony metody bazujące na syntezie w środowisku organicznym pozwalają co prawda uzyskać nanocząstki monodispersyjne, jednakże ze znacznie niższą wydajnością. Dodatkowo do zastosowań biomedycznych ich powierzchnia musi być modyfikowana (np. poprzez funkcjonalizację).

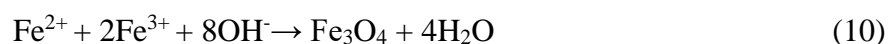
Dotychczasowe możliwości kontroli kształtu nanocząstek magnetytu poprzez odpowiednio dobrane metody syntezy zaprezentowali Roca i in. [74]. Autorzy wykazali, że możliwe jest zsyntezowanie nanocząstek  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  o odmiennym kształcie od kubicznego, poprzez ośmiościenny, podłużny, kształt dysków, nanokwiatów, a także struktur typu *hollow*. Omówione przez nich metody syntezy nanostruktur o zróżnicowanych kształtach w większości bazują na wysokotemperaturowym rozkładzie organicznych prekursorów takich jak  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{oleate})_3$  oraz  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  w środowisku wysokowrzących cieczy organicznych z zastosowaniem odpowiednich modyfikatorów chemicznych takich jak octan sodu, kwas oleinowy oraz oleiloamina. W przypadku syntezy nanocząstek o kształcie dysków, struktur typu *hollow* oraz nanocząstek o kształcie wydłużonym metody ich syntezy najczęściej bazują na kontrolowanym wzroście prekursora,  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , a następnie odpowiednio dobranej metodzie

redukcji. Przykładowe kształty nanocząstek magnetytu otrzymanych w trakcie realizacji badań własnych przedstawiono na Rys. 7.



**Rysunek 7.** Wybrane kształty nanocząstek magnetytu zsyntezowane za pomocą metod wysokotemperaturowych oraz współstrącenia [opracowanie własne]

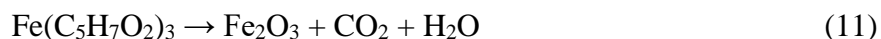
Najczęściej stosowane metody syntezy nanocząstek magnetytu bazują na metodzie współstrącenia. Metoda ta pozwala zsyntezować nanocząstki z wysoką wydajnością, jednakże uzyskiwane struktury charakteryzują się wysokim stopniem aglomeracji [73]. Schematycznie można zapisać ją przy użyciu prostej reakcji chemicznej (10), jednakże w rzeczywistości jej przebieg jest bardziej złożony i polega na tworzeniu się produktów przejściowych (wodorotlenków żelaza  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  oraz  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ), które następnie reagują ze sobą tworząc magnetyt w wyniku reakcji w stanie stałym).



Z uwagi na charakter zachodzącej reakcji chemicznej metoda współstrącenia charakteryzuje się ograniczoną możliwością kontroli zarodkowania i wzrostu nanocząstek, przez co otrzymywane nanostruktury zazwyczaj mają duży rozrzut wielkości cząstek o kształcie sferycznym lub zbliżonym do sferycznego. Odpowiedni dobór modyfikatorów organicznych na etapie syntezy pozwala uzyskiwać nanocząstki o różnej wielkości oraz stopniu aglomeracji, co udowodniono we wcześniejszej publikacji własnej [75] nie wchodzącej w zakres niniejszej rozprawy doktorskiej. Niestety kontrola kształtu czy zmniejszenie zakresu wielkości nanocząstek są bardzo utrudnione w przypadku stosowania tej metody. Najczęściej nanocząstki otrzymane przy użyciu metody współstrącenia poddawane są procesowi funkcjonalizacji ich powierzchni. Zabieg ten ma na celu zwiększenie stabilności dyspersji wodnych, zmniejszenie stopnia aglomeracji oraz zmniejszenie stopnia utlenienia powierzchni w wyniku reakcji silnie reaktywnej powierzchni magentytu z tlenem atmosferycznym i formowaniem się warstwy magemitu [45,76,77]. Proces ten, zazwyczaj niekorzystny z punktu aplikacyjnego nanocząstek magentytu, znacząco zmienia właściwości fizykochemiczne nanocząstek, co omówione zostało dokładniej w rozdziale 4.3.2., a także zbadane i opisane w publikacjach wchodzących w skład niniejszej rozprawy doktorskiej.

W związku z wymienionymi powyżej ograniczeniami metodą stosowaną do syntezy sferycznych nanocząstek magentytu o niewielkim rozrzucie wielkości cząstek oraz o dużym potencjale aplikacyjnym m.in. w zakresie magnetycznej hipertermii oraz terapiach celowanych jest metoda polioliowa charakteryzująca się znacznie niższą wydajnością niż w przypadku metody opartej na współstrąceniu [78]. Metoda ta pozwala uzyskać hydrofilowe nanocząstki magentytu o kontrolowanej wielkości w wyniku rozkładu organicznych prekursorów w odmiennych środowiskach bazujących na glikolach etylenowych. Do najczęściej stosowanych środowisk reakcji zalicza się glikol dietylenowy, glikol trietylenowy, glikol tetraetylenowy oraz glikole polietylenowe o odmiennych masach molowych. Jak opisano we wcześniejszych badaniach środowisko reakcji znacząco wpływa m.in. na stabilność koloidalną syntezowanych nanocząstek magentytu, ich wielkość oraz stopień aglomeracji [79]. Podobne wyniki otrzymali w publikacji Hachani i in. [80]. W przypadku zastosowania jako środowiska reakcyjnego glikolu dietylenowego otrzymano nanocząstki o średniej wielkości 5,8 nm, podczas gdy synteza w glikolu tetraetylenowym pozwoliła otrzymać nanocząstki o wielkości 13,9 nm. Metoda ta opiera się na trzech głównych reakcjach chemicznych, w wyniku których w pierwszym etapie następuje rozkład organicznego prekursora (np. acetyloacetonianu żelaza(III)) (11), a następnie zachodzi redukcja tlenku żelaza(III)

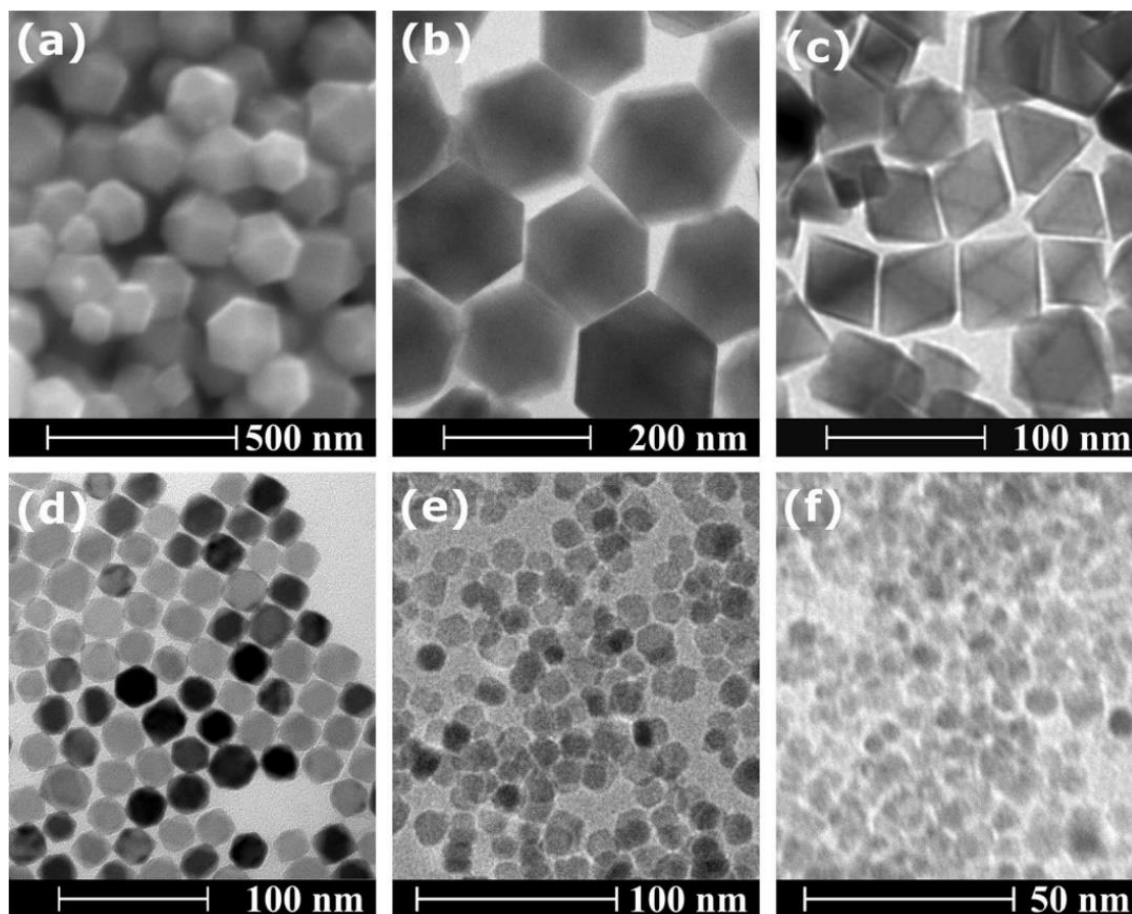
w środowisku glikolowym (12) i ostatecznie zarodkowanie magnetytu (13) oraz jego wzrost w podwyższonej temperaturze.



W przypadku syntezy nanocząstek o ściśle kontrolowanym kształcie, niewielkim rozrzucie wielkości oraz monodispersyjności najczęściej stosowaną metodę stanowi wysokotemperaturowy rozkład organicznych prekursorów w wysokowrzących cieczach organicznych. Mechanizm formowania się i wzrostu nanocząstek magnetytu przy użyciu tej metody jest zbliżony do mechanizmu opisanego powyżej, jednakże różnica występuje w przypadku zastosowanego środowiska redukującego (zmienia się jego charakter z hydrofilowego na hydrofobowy). Otrzymywane przy użyciu tej metody nanocząstki zazwyczaj są hydrofobowe, co związane jest ze spontaniczną funkcjonalizacją ich powierzchni przy użyciu modyfikatorów organicznych [81]. Metoda ta została użyta m.in. do syntezy heksagonalnych nanopryzmatów poprzez zastosowanie kwasu oleinowego oraz kwasu stearynowego jako organicznych związków kontrolujących wzrost nanocząstek podczas procesu ich krystalizacji w środowisku eteru benzyłowego [82]. Montferrand i in. w publikacji [83] jednoznacznie wskazali jak odpowiednio dobrane organiczne modyfikatory oraz warunki reakcji (czas i temperatura) wpływają na kształt uzyskiwanych nanocząstek. Zsyntezowane przez nich nanocząstki charakteryzowały się kształtem sferycznym, kubicznym oraz heksagonalnym, w zależności od zastosowanych modyfikatorów (oleiloaminy, kwasu oleinowego oraz eteru dibenzyłowego). Wpływ modyfikatorów organicznych na proces wzrostu nanocząstek opisany został również w przypadku zastosowania kwasu oleinowego jako surfaktantu oraz eteru benzyłowego jako wysokowrzącego medium redukującego [84]. Lenart i in. [85] opisali rolę dwóch organicznych modyfikatorów – kwasu oleinowego oraz oleiloaminy na kształt oraz wielkość nanocząstek magnetytu zsyntezowanych przy użyciu eteru benzyłowego jako rozpuszczalnika. Zaobserwowali oni, iż wraz z rosnącym stosunkiem molowym oleiloaminy do kwasu oleinowego kształt nanocząstek zmienia się od ściętego ośmiościanu przez ośmiościan i dwunastościan rombowy aż do uzyskania nanocząstek o kształcie zbliżonym do sferycznego przy wysokich stężeniach oleiloaminy. Również ich rozmiar sukcesywnie zmniejszał się od  $176 \pm 20$  nm do  $6 \pm 1$  nm (Rys. 8).

Podczas gdy zastosowanie różnych modyfikatorów pozwala kontrolować kształt syntezowanych nanocząstek, stężenie kwasu oleinowego ma również znaczący wpływ na skład

fazowy otrzymanego materiału. W przypadku zastosowania dużego stężenia kwasu oleinowego możliwe jest uzyskanie materiału typu *core-shell*, w którym rdzeń stanowi  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  otoczony bardzo cienką utlenioną warstwą  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . W przypadku zastosowania małego stężenia kwasu oleinowego zsyntezowane nanocząstki złożone są nie tylko z fazy  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , ale również  $\text{FeO}$  oraz  $\text{Fe}$ , powstających w wyniku niekontrolowanej redukcji jonów  $\text{Fe}^{3+}$  [84].



**Rysunek 8.** Morfologia nanocząstek magnetytu zsyntezowanych przy odmiennym stosunku molowym kwasu oleinowego do oleiloaminy: (a oraz b) 1:0; (c) 2:1; (d) 1:1; (e) 2:3; (f) 1:2 (Przedruk z [85] © 2019 za zgodą Springer Nature)

#### 4.3.2. Kontrola właściwości nanocząstek za pomocą syntezy struktur typu *core-shell*

Nanocząstki magnetytu z uwagi na ich właściwości superparamagnetyczne wykorzystywane są jako nośniki, których powierzchnia modyfikowana jest innymi związkami chemicznymi bądź innymi nanocząstkami w celu uzyskania wielofunkcyjnych nanostruktur o określonych właściwościach. Z uwagi na właściwości superparamagnetyczne nanocząstki magnetytu oraz innych ferrytów wykorzystywane są w syntezie nanocząstek typu *core-shell*, w których rdzeń stanowi nanocząstka magnetyczna, a zewnętrzna warstwa – powłoka ma za

zadanie pełnić określoną funkcję. Podejście to stosowane jest do syntezy nanokatalizatorów i wykorzystywane jest w nanomedycynie [86]. Jednym z najczęściej nanoszonych w postaci powłoki materiałów nieorganicznych jest SiO<sub>2</sub>, który formować może przede wszystkim porowatą powłokę o bardzo rozwiniętej powierzchni właściwej [87]. Pang i in. [88] zauważyli, iż zastosowanie dodatkowej warstwy wykonanej z TiO<sub>2</sub> na powierzchni takiej struktury pozwala otrzymać fotokatalizator przeznaczony do rozkładu substancji organicznych, takich jak błękit metylenowy. Połączenie kilku materiałów ferrytowych w strukturę typu *core-shell* niejednokrotnie może skutkować otrzymaniem materiału o nietypowych właściwościach. Przykładowo pozytywną rolę formowania się heterozłącza zaobserwowano dla struktury typu Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, która testowana była jako sensor gazu – acetonu [89]. Liu i in. [90] wykazali, iż zastosowanie odpowiednio dobranej metody syntezy pozwala uzyskać materiał, w którym igłasta mikrostruktura złożona z nanopaleczek Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> udekorowana jest drobnymi nanocząstkami ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Nanomateriał taki charakteryzował się znacznie wyższą aktywnością katalityczną w heterogenicznej reakcji Fentona wspomaganą światłem widzialnym niż czysty Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> oraz ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Najczęściej naniesienie powłoki wykonanej z materiału o odmiennych właściwościach niż rdzeń skutkuje również zmianą właściwości magnetycznych. W zależności od stosunku grubości powłoki do średnicy rdzenia możliwe jest uzyskanie nanocząstek o znaczących bądź nieznacznie innych właściwościach niż w przypadku materiału bez powłoki. Faaliyan i in. [87] określili, iż w przypadku gdy rdzeń wykonany z magnetytu ma średnicę około 20 nm, a powłoka z SiO<sub>2</sub> ma grubość ok. 2,5 nm możliwe jest uzyskanie nanocząstek o dużej magnetyzacji nasycenia wynoszącej około 60 emu/g. W przypadku natomiast nanocząstek, w których magnetyczny rdzeń miał średnicę około 12 nm a powłoka wykonana z SiO<sub>2</sub> grubość 4 nm zaobserwowano znaczące (ponad dwukrotne) zmniejszenie wartości magnetyzacji nasycenia [91]. Zmiany wywołane obecnością powłoki na powierzchni nanocząstek ferrytowych stwierdzono również w przypadku ich właściwości dielektrycznych. W przypadku nanocząstek typu *core-shell* ich właściwości dielektryczne zależą zarówno od właściwości rdzenia, powłoki jak i również od wkładu związanego z występowaniem warstwy łączącej rdzeń z powłoką. W przypadku powłoki wykonanej z SiO<sub>2</sub> występują różnice w sieci krystalicznej obu materiałów, co skutkuje występowaniem dużego stężenia zlokalizowanych defektów w miejscu połączenia obu materiałów. Defekty te ulegać mogą polaryzacji wpływając na transport nośników ładunku elektrycznego pomiędzy rdzeniem a materiałem powłoki. Zmiany wywoływane takimi defektami widoczne są zwłaszcza w podwyższonych

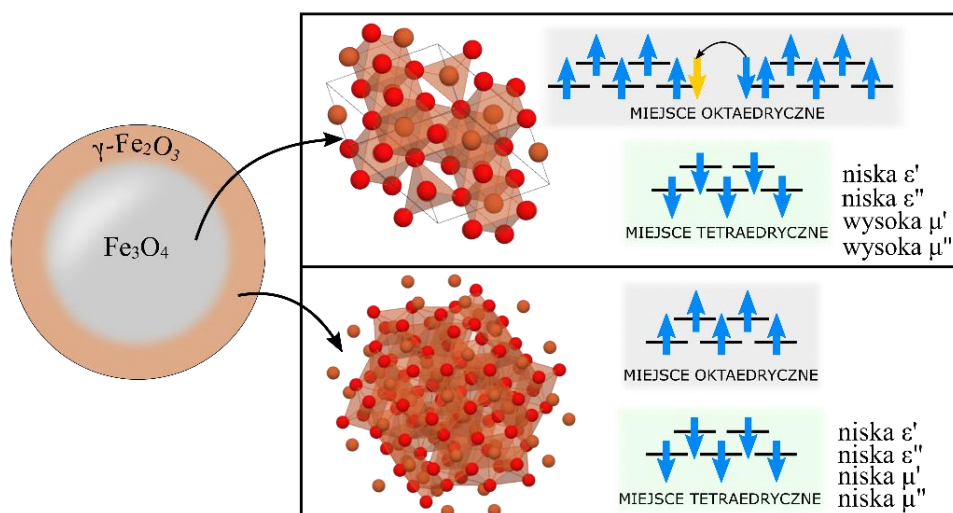
temperaturach, co związane jest z ich termiczną aktywacją i znaczącym wkładem w polaryzację międzyfazową [92]. Ponadto, formowanie materiałów typu *core-shell* intensyfikuje również procesy związane z absorpcją promieniowania mikrofalowego. Związane jest to zazwyczaj z intensyfikacją zjawiska polaryzacji międzyfazowej w regionie mikrofal i zaobserwowane zostało m.in. dla nanostruktury Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ZnO [93]. Również nałożenie warstwy metalicznej na rdzeń ferrytowy zmienia właściwości dielektryczne i elektryczne nanocząstek. Liu oraz Zeng w publikacji [94] zaprezentowali, iż w przypadku naniesienia nanometrycznej warstwy srebra na powierzchnię Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> możliwe jest uzyskanie materiału charakteryzującego się znacznie wyższym przewodnictwem elektrycznym, niż w przypadku wymieszania ze sobą w takim samym stosunku wagowym nanocząstek srebra i magnetytu. Wyniki te powiązali z formowaniem się ścieżek przewodnictwa w materiale pokrytym warstwą srebra, która działała jako warstwa przenosząca ładunki elektryczne pomiędzy nanocząstkami.

Podczas gdy struktury typu *core-shell* syntezowane są w wyniku naniesienia odpowiedniej warstwy na powierzchnię nanocząstek ferrytowych, z uwagi na bardzo reaktywną powierzchnię nanocząstek magnetytu struktura taka najczęściej formuje się spontanicznie. Zazwyczaj utlenienie powierzchni Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> zmienia jej właściwości, co jest niekorzystne, zwłaszcza w aplikacjach katalitycznych. Niestety proces ten zachodzi zarówno w trakcie syntezy nanocząstek jak i również może zachodzić po syntezie w przypadku niezabezpieczenia powierzchni ultradrobnych nanocząstek magnetytu poprzez np. modyfikatory organiczne takie jak kwas oleinowy. Powstająca na powierzchni utleniona warstwa jest trudna do zidentyfikowania, gdyż zazwyczaj stanowi ona magemit posiadający tę samą strukturę krystaliczną jak magnetyt. Podczas gdy w magnetycie miejsca oktaedryczne i tetraedryczne zajmowane są przez jony Fe<sup>2+</sup> oraz Fe<sup>3+</sup>, w przypadku magemitu w obu tych miejscach znajdują się jedynie jony Fe<sup>3+</sup>. W związku z tym w celu zneutralizowania ładunku elektrycznego magemitu w jego strukturze znajdują się wakanse kationowe. Warto również zaznaczyć, iż krystalizacja tej struktury możliwa jest jedynie w niskich temperaturach (zazwyczaj poniżej 573 – 623 K), podczas gdy powyżej tej temperatury utlenienie magnetytu powoduje powstanie innej utlenionej fazy - hematytu [95]. Wpływ formowania się warstwy magemitu na właściwości magnetyczne nanocząstek Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> został zbadany m.in. przez Frisona i in. [96]. Autorzy wykazali, że wielkość domen magnetycznych ściśle związana jest z rozmiarem rdzenia Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> i może w prosty sposób zostać skorelowana z magnetyzacją nasycenia. Zaobserwowali oni również silną zależność pomiędzy stałą magnetycznej anizotropii a wielkością i wkładem od powierzchni nanocząstek typu *core-shell*. Negatywny

wpływ tej warstwy na aktywność katalityczną zaobserwowany został m.in. przez Schwamingera i in. [97]. Zmniejszenie aktywności katalitycznej w procesie rozkładu rodaminy 6G zostało połączone z brakiem jonów  $\text{Fe}^{2+}$  na powierzchni utlenionych nanocząstek.

Identyfikacja, a zwłaszcza pomiar grubości utlenionej powierzchni są bardzo trudne. Z uwagi na ten fakt wiele metod pośrednich lub bezpośrednich wyznaczania grubości warstwy magemitu zostało zaproponowanych i przetestowanych. Najczęściej używaną metodą jest spektroskopia mössbauerowska oraz mikroskopia Lorentza. Metody te pozwalają uzyskać informacje na temat wkładu magemitu oraz wielkości domen magnetycznych w syntezowanych nanostrukturach. W literaturze znaleźć można również informacje na temat opisu obecności magemitu i wielkości domen magnetycznych m.in. z użyciem modelowania pętli histerezy magnetycznej [98]. Co ciekawe Cuenca i in. [99] zaproponowali możliwość śledzenia transformacji magnetytu do magemitu za pomocą analizy przenikalności magnetycznej i elektrycznej mierzonej w zakresie mikrofal wskazując jednoznacznie, iż utlenienie magnetytu znacząco zmienia właściwości magnetodielektryczne. Wykazali oni, m.in., iż utlenienie obecnych w strukturze magnetytu jonów  $\text{Fe}^{2+}$  do jonów  $\text{Fe}^{3+}$  powoduje zmniejszenie wartości przenikalności elektrycznej. Również straty dielektryczne zmniejszają się z 0,4 prawie do zera wraz z utlenieniem struktury. Obserwowane zmiany we właściwościach dielektrycznych związane są *stricte* z mechanizmem przewodnictwa elektrycznego magnetytu (omówionego szerzej w rozdziale 4.4.2) i z niemożliwym do zaobserwowania przeskokiem elektronu pomiędzy jonami  $\text{Fe}^{2+}$  oraz  $\text{Fe}^{3+}$  w pełni utlenionej strukturze. Współwystępowanie magnetytu oraz magemitu powoduje znaczący wzrost strat dielektrycznych (zaobserwowany dla magnetytu wygrzanego w 473 K). Poza tym utlenienie tych jonów zmienia również właściwości magnetyczne. Zmiany te, podobnie jak zmiany we właściwościach dielektrycznych, związane są z obecnością jonów  $\text{Fe}^{3+}$ , wakansów w miejscach oktaedrycznych oraz zmianą w uporządkowaniu spinów w podsieciach magnetycznych (Rys. 9).





**Rysunek 9.** Struktura krystaliczna oraz parametry magnetodielektryczne (rzeczywista  $\epsilon'$  oraz urojona  $\epsilon''$  składowa przenikalności elektrycznej, rzeczywista  $\mu'$  oraz urojona  $\mu''$  składowa przenikalności magnetycznej) rdzenia ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) oraz utlenionej powierzchni ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) wraz z uporządkowaniem spinów występującym w miejscach oktaedrycznych oraz tetraedrycznych w obu fazach (w magnetycyce zaznaczono przeskok elektronu o spinie  $\downarrow$  pomiędzy dwoma jonami  $\text{Fe}^{3+}$  oraz  $\text{Fe}^{2+}$ ) [opracowanie własne na podstawie [99,100] oraz bazy materiałowej [www.materialsproject.org](http://www.materialsproject.org)]

#### 4.3.3. Funkcjonalizacja powierzchni nanocząstek ferrytowych

Podczas gdy zmiana składu chemicznego, kształtu i wielkości nanocząstek ferrytowych wpływa zwłaszcza na ich właściwości magnetyczne, optyczne, a także elektryczne, to funkcjonalizacja ich powierzchni odgrywa kluczową rolę w katalizie oraz w zastosowaniach medycznych. Przykładowe związki organiczne stosowane do funkcjonalizacji nanocząstek ferrytowych przedstawiono w Tabeli 1. Dotychczasowe wyniki potwierdzają możliwość przyłączania szerokiej gamy leków antynowotworowych do powierzchni nanoosiłków poprzez ich odpowiednią funkcjonalizację [101,102]. Możliwe jest umieszczanie leków w polimerach takich jak poli(d,l-laktyd-ko-glikolid) (PLGA), chitozan oraz dekstran co dalej daje szansę na osadzanie tych polimerów na powierzchni nanocząstek, w celu zwiększenia ilości wprowadzanego do nich leku [103–106]. Niejednokrotnie funkcjonalizacja nanocząstek łączona jest również z syntezą struktur typu *core-shell*. Sappino i in. [107] udowodnili, że odpowiednio sfunkcjonalizowane nanocząstki  $\text{Fe}_3\text{O}_4@ \text{SiO}_2$  mogą z powodzeniem zostać użyte jako katalizator usuwany polem magnetycznym w reakcji asymetrycznej addycji dietylocynku do aldehydów aromatycznych. Ponadto, nanocząstki takie mogą zostać sfunkcjonalizowane poprzez kwasy organiczne i zastosowane m.in. do produkcji biopaliwa ze słomy z trzciny cukrowej [108].

Funkcjonalizacja powierzchni nanocząstek magnetytu zazwyczaj jest procesem celowym mającym za zadanie otrzymać nanomateriał o określonych właściwościach (powierzchniowych). Zmienia także właściwości magnetyczne oraz elektryczne takich nanocząstek. Zagadnienia te jednak nie są szeroko opisywane w literaturze, co najprawdopodobniej związane jest z docelowymi aplikacjami takich nanocząstek (kataliza, aplikacje biomedyczne). Z uwagi jednak na fakt, iż kolejną szeroką grupę zastosowań nanocząstek ferrytowych stanowią aplikacje elektroniczne, poznanie zmian związanych z funkcjonalizacją powierzchni jest kluczowe na przykład przy projektowaniu podłoża do anten lub absorberów promieniowania elektromagnetycznego. Zmiany we właściwościach magnetycznych opisane zostały m.in. przez Daou i in. [109]. Określili oni wpływ funkcjonalizacji wykorzystując lipofilowe cząsteczki stylobenu na właściwości magnetyczne nanocząstek  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Przyjmując standardowy model, w którym to warstwa zewnętrzna nanocząstki jest utleniona (występują w niej jedynie jony  $\text{Fe}^{3+}$ ), autorzy zauważyli zależność pomiędzy związkami organicznymi przyłączanymi do powierzchni nanocząstek a ułożeniem spinów w warstwie utlenionej. Przykładowo, kiedy do nanocząstki przyłączony jest styloben zawierający grupę fosfonową nie obserwuje się znaczących zmian we właściwościach magnetycznych nanocząstek. Jednakże, gdy styloben przyłączony jest do cząstki poprzez grupę karboksylową następuje zmiana położenia spinu w warstwie utlenionej, co z kolei skutkuje zmniejszeniem wartości magnetyzacji nasycenia z 82 do 72 emu/g. Podobne badania zaprezentowane zostały przez Vestala oraz Zhanga [110]. Przedstawili oni wpływ pochodnych kwasu benzoowego ( $\text{HOOC-C}_6\text{H}_4\text{-R}$ ;  $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{Cl}, \text{NO}_2, \text{OH}$ ) na właściwości magnetyczne nanocząstek  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$ , przy czym pochodne te przyłączone były do powierzchni nanocząstek poprzez grupę karboksylową. Dodatkowo w celu określenia wpływu ligandu łączącego pierścień benzenowy na właściwości  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  zbadali oni również drugą grupę związków organicznych typu  $\text{Y-C}_6\text{H}_5$ , gdzie Y oznacza  $\text{COOH}, \text{SH}, \text{NH}_2, \text{OH}, \text{SO}_3\text{H}$ . Największe zmiany zaobserwowane zostały dla ultradrobnych nanocząstek (4 nm) oraz dla serii podstawionego w pozycji para kwasu benzoowego. Zmiany w wartości pola koercji zostały skorelowane z  $\text{p}K_a$  dołączonych pochodnych oraz opisane zostały z wykorzystaniem energii rozszczepienia w polu krystalicznym – wraz ze wzrostem zasadowości ligandu, wartość energii rozszczepienia w polu krystalicznym również zwiększa się. Tendencja ta zanika wraz ze zwiększeniem wielkości nanocząstek, co z kolei związane jest z niewielkim wpływem obecności związków organicznych na ich powierzchni – właściwości magnetyczne związane są z właściwościami magnetycznymi rdzenia nanocząstki. Podsumowując, kationy metalu w warstwie powierzchniowej nanocząstki skoordynowane są z ligandami co wywołuje zmniejszenie

sprężenia spinowo orbitalnego, co skutkuje dalej zmniejszeniem anizotropii magnetycznej i wartości pola koercji nanocząstek.

**Tabela 1.** Przykłady związków organicznych stosowanych w funkcjonalizacji powierzchni nanocząstek ferrytowych wraz z ich docelowym przeznaczeniem

Nanocząstki ferrytowe	Związek organiczny	Cel zastosowania procesu funkcjonalizacji	Ref.
MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	etanoamina	adsorpcja czerwieni kongo	[111]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	alkohol poliwinylowy	zwiększenie stabilności oraz cytokompatybilności	[112]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub>	laktoferyna, doksorubicyna	leczenie nowotworu piersi	[113]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> @SiO <sub>2</sub>	3-merkaptopropyl- trimetoksylsilan	możliwość przyłączenia CuI na powierzchni magnetycznego nośnika w celu otrzymania katalizatora reakcji amidacji oksydacyjnej	[114]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	plumbagina	uzyskanie efektu antybakteryjności i biokompatybilności	[115]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> @C	kw. p- toluenosulfonowy	zwiększenie aktywności katalitycznej w syntezie organicznej	[116]
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> - mezoporowata krzemionka	kw. foliowy	przyłączanie leku (modelowo ibuprofenu) do nanostrukturalnego nośnika	[117]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	kw. hialuronowy, doksorubicyna	synteza wrażliwego na pH systemu dostarczania leku przeciwnowotworowego	[118]
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	papaina, kw. galusowy	zwiększenie aktywności w biokatalizie	[119]
CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :Eu <sup>3+</sup> w mezoporowatej krzemionce pokrytej poloksamerem 407	kw. foliowy	bioobrazowanie połączone z ułatwionym celowaniem w makrofagi wywodzące się z monocytów	[120]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	karboplatyna, polietylenoimina	zwiększenie cytotoxyczności na komórkach nowotworowych (zarówno czułych jak i odpornych na wolną formę karboplatyny)	[121]

Wpływ funkcjonalizacji opisany został również dla  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  poprzez porównanie wyników eksperymentalnych z wynikami symulacji wykonanych metodą Monte Carlo. W pracy [122] przedstawiono możliwość uzyskania wyższej wartości magnetyzacji nasycenia oraz niższej wartości pola koercji w przypadku funkcjonalizacji glikolem dietylenowym niż w przypadku zastosowania kwasu oleinowego. Wyniki symulacji oraz wykonanych pomiarów potwierdziły, iż synteza nanocząstek sfunkcjonalizowanych ligandami poprzez grupę hydroksylową stanowi przyszłościowy kierunek w syntezie nanomateriałów przeznaczonych do zastosowań katalitycznych, biomedycznych oraz termoelektrycznych. Obliczenia wykonane w oparciu o teorię funkcjonałów gęstości (DFT, z ang. *Density Functional Theory*) dla nanocząstek sferycznych wykazały, iż w przypadku funkcjonalizacji glikolem dietylenowym moment magnetyczny na jon żelaza wynosi  $4,02 \mu_B$  oraz  $3,98 \mu_B$  dla nanocząstki sfunkcjonalizowanej przez kwas oleinowy (gdzie  $\mu_B$  oznacza magneton Bohra). Średni moment magnetyczny na jon Co wynosił dla tych dwóch próbek odpowiednio  $2,65 \mu_B$  oraz  $2,15 \mu_B$ .

W przypadku gdy wpływ funkcjonalizacji na właściwości magnetyczne jest dość dobrze opisany w literaturze, temat wpływu funkcjonalizacji powierzchni nanocząstek ferrytowych na ich właściwości dielektryczne i elektryczne poruszono tylko w nielicznych pracach. W przypadku nanocząstek o dużym stopniu aglomeracji kluczową rolę w przewodnictwie elektrycznym odgrywa przeskok elektronu z rdzenia nanocząstki na jej powierzchnię i przewodnictwo na powierzchni. Jak można zatem postulować, nie tylko synteza nanocząstek typu *core-shell* oraz utlenienie ferrytów, ale również wprowadzenie związków organicznych na ich powierzchnię znacząco powinno zmienić przewodnictwo elektryczne takiego materiału. Zjawisko to związane jest z lokalnymi zmianami w strukturze elektronowej i transporcie ładunków elektrycznych na poziomie atomowym. Występowanie takiego zjawiska zostało opisano w literaturze z wykorzystaniem analizy widm elektronów Augera dla przejścia  $L_3VV$  zarejestrowanego dla żelaza w nanocząstkach magnetytu sfunkcjonalizowanych m.in. L-argininą, kwasem bursztynowym, kwasem szczawiowym, kwasem cytrynowym oraz kwasem glutaminowym [123]. Z uwagi na szerokie zastosowanie procesu funkcjonalizacji powierzchni nanocząstek magnetytu w zastosowaniach od biomedycznych do elektronicznych istotna jest odpowiedź na pytanie: *Jak proces ten zmienia właściwości fizykochemiczne nanocząstek ferrytowych?* Pytanie to postawili Brymora oraz Calvayrac w publikacji [124]. Z zastosowaniem metody LDA+U opisali wpływ dwóch związków: dopaminy oraz kwasu cytrynowego na strukturę elektronową oraz magnetyzm powierzchni magnetytu. Na podstawie wykonanych obliczeń wykazali, iż dopamina preferuje połączenie z jonom żelaza

w miejscu oktaedrycznym, a kwas cytrynowy w tetraedrycznym w przypadku ich łączenia z powierzchnią magnetytu. Dodatkowo zaobserwowali, że dopamina powoduje zwiększenie ilości elektronów przewodnictwa. Zmianie ulega również poziom Fermiego dla analizowanej powierzchni magnetytu z -1,255 eV do wartości -0,6216 eV dla magnetytu z przyłączoną dopaminą oraz -0,4523 eV w przypadku funkcjonalizacji kwasem cytrynowym.

#### **4.4. Zastosowanie spektroskopii dielektrycznej w badaniu materiałów nieorganicznych**

Szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna (BDS, z ang. *broadband dielectric spectroscopy*) jest metodą badawczą szeroko stosowaną w opisie właściwości dielektrycznych, zwłaszcza materiałów organicznych. Metoda ta pozwala określić zachodzące w materiałach procesy, obejmujące m.in. krystalizację materiałów amorficznych, reorganizację łańcuchów polimerowych, a także reorganizację grup funkcyjnych w materiałach organicznych. Co więcej metoda ta znajduje zastosowanie również w opisie właściwości materiałów nieorganicznych oraz kompozytów, a także polimerowych elektrolitów zawierających nieorganiczne cząstki jako funkcjonalne wypełnienie [125,126]. Wykorzystana została m.in. do opisu procesu asocjacji jonów potwierdzając m.in. kompleksowanie siarczanu skandu w roztworach wodnych [127]. Krohns oraz Lunkenheimer zastosowali BDS do opisu właściwości dielektrycznych monokryształów  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  [128]. Autorzy zaobserwowali oraz opisali występowanie kolosalnej stałej dielektrycznej w badanych monokryształach, a swoje wyniki skorelowali ze zmianami występującymi w takim samym materiale polikrystalicznym. W nawiązaniu do możliwości zastosowania tej techniki badawczej w opisie zmian strukturalnych, właściwości dielektrycznych oraz wpływu dynamiki zmian struktury na parametry elektryczne w poniższym rozdziale zaprezentowano podstawowe informacje dotyczące mierzonych przy użyciu tej techniki pomiarowej parametrów, oraz możliwości zastosowania BDS do opisu stosowalności materiałów nieorganicznych.

##### **4.4.1. Wybrane parametry stosowane w opisie właściwości elektrycznych**

Pomiar zespolonej przenikalności elektrycznej  $\epsilon^*$  ( $\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon''$ ) stanowi jeden z najważniejszych pomiarów w przypadku charakterystyki materiałów pod kątem ich możliwości zastosowań w elektronice, a także w celu określenia zmian strukturalnych zachodzących w obecności odmiennych czynników zewnętrznych takich jak temperatura, ciśnienie czy gazy reaktywne. Parametr ten pozwala opisać w jakim stopniu energia elektryczna

jest magazynowana, a w jakim przekształcana (np. na ciepło) w wyniku zachodzących w materiale procesów elektrycznych. Rzeczywista składowa przenikalności elektrycznej ( $\varepsilon'$ ) dostarcza informacji na temat polaryzowalności materiału, a urojona ( $\varepsilon''$ ) na temat strat dielektrycznych. W celu pomiaru zespolonej przenikalności elektrycznej stosowanych jest wiele metod badawczych, do których zaliczana jest szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna. Metoda ta pozwala w sposób pośredni określić wartości części rzeczywistej oraz urojonej poprzez pomiar zespolonej pojemności elektrycznej ( $C^*$ ):

$$C^* = \frac{\varepsilon^* \varepsilon_0 A}{h} \quad (14)$$

gdzie:  $\varepsilon_0$  oznacza przenikalność elektryczną próżni ( $8,85 \cdot 10^{-12}$  F/m),  $A$  powierzchnię badanej próbki, a  $h$  jej wysokość.

W pomiarach tych częstotliwość jest zmienna. W zależności od analizowanego zakresu częstotliwości charakter zachodzących procesów elektrycznych związany jest z określonymi zjawiskami. W przypadku zakresu niskich częstotliwości najczęściej występującymi zjawiskami w materiałach niejednorodnych jest polaryzacja elektrod (gromadzenie się ładunków elektrycznych na granicy międzyfazowej powierzchnia próbki - elektroda), polaryzacja granic ziaren (bądź powierzchni cząstek), a także polaryzacja defektów mikrostrukturalnych takich jak pory oraz mikropęknięcia. Polaryzacja elektronowa oraz jonowa występują w znacznie wyższych częstotliwościach (odpowiednio w częstotliwościach na poziomie  $10^{15}$  oraz  $10^{13}$  Hz). W zakresie  $10^6$  do  $10^9$  Hz najczęściej występującym zjawiskiem wyjaśniającym zmiany w zespolonej przenikalności elektrycznej jest przewodnictwo elektryczne oraz rotacja dipoli:

$$\varepsilon'' = \varepsilon''_d + \varepsilon''_\sigma = \varepsilon''_d + \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \quad (15)$$

gdzie:  $\varepsilon''_d$  oraz  $\varepsilon''_\sigma$  oznaczają odpowiednio straty dielektryczne związane z rotacją dipoli oraz przewodnictwem. W przypadku materiałów organicznych oraz cieczy straty związane z rotacją dipoli odgrywają kluczową rolę w wysokich częstotliwościach, jednakże w analizie właściwości dielektrycznych materiałów nieorganicznych polaryzacja ta może być pomijana. Co więcej występujące straty dielektryczne związane mogą być również z innymi procesami, takimi jak np. polaryzacja defektów sieci krystalicznej [128].

Kluczowych informacji na temat strat energii powstałej w wyniku procesów elektrycznych dostarcza analiza urojonej części modułu elektrycznego ( $M^*$ ). Zaletą analizy modułu

elektrycznego jest m.in. niwelacja polaryzacji elektrod, która wpływa na analizę procesów elektrycznych zachodzących w badanych materiałach [129]. Moduł ten opisuje relaksację pola elektrycznego w materiale, a jego wartość zespolona jest odwrotnie proporcjonalna do wartości zespolonej przenikalności elektrycznej [130]:

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*} \quad (16)$$

Znajomość wpływu częstotliwości prądu elektrycznego na zachowanie się składowej urojonej modułu elektrycznego pozwala określić na podstawie analizy położenia maksimum występującego na zarejestrowanym widmie m.in. przejście pomiędzy przewodnictwem bliskiego i dalekiego zasięgu w materiałach heterogenicznych. Obserwowane przesuwanie się pozycji maksimum w kierunku wyższych wartości częstotliwości wraz ze wzrostem temperatury związane jest z rosnącą mobilnością ładunków elektrycznych oraz ich akumulacją na granicach międzyfazowych występujących w materiale. Analiza ta pozwala sprawdzić, czy relaksacja dielektryczna jest procesem aktywowanym termicznie oraz jaki mechanizm odpowiada za transport ładunków elektrycznych [131]. Częstotliwość odpowiadająca temu maksimum jest proporcjonalna do prawdopodobieństwa przeskoku nośników ładunku [132], z kolei kształt obserwowanego maksimum może dostarczyć informacji na temat typu obserwowanej relaksacji [129].

W celu opisu przewodnictwa elektrycznego w materiałach nieorganicznych analizie poddawane jest zespolone zmiennoprądowe przewodnictwo elektryczne ( $\sigma_{AC}^*$ ) powiązane z przenikalnością elektryczną następującą zależnością:

$$\sigma_{AC}^* = \varepsilon_0 \varepsilon^* \omega \quad (17)$$

gdzie:  $\varepsilon_0$  oznacza przenikalność elektryczną próżni ( $8,85 \cdot 10^{-12}$  F/m),  $\varepsilon^*$  zespoloną przenikalność elektryczną, a  $\omega$  częstość kołową.

Analiza przewodnictwa elektrycznego najczęściej polega na analizie jego części rzeczywistej. W niektórych przypadkach, obie części są analizowane, np. w przypadku materiałów wysoce przewodzących, w których obserwowane jest przewodnictwo typu Drudego [133,134]. Konwencjonalna analiza polega na dopasowaniu danych pomiarów eksperymentalnych do modelu zależności pomiędzy przewodnictwem zmiennoprądowym a częstotliwością zaproponowanym przez Jonschera oraz szeroko stosowanym do opisu zachowania elektronów w wielu materiałach nieorganicznych [135,136]:

$$\sigma' = \sigma_{DC} + A\omega^n \quad (18)$$

gdzie:  $\sigma_{DC}$  oznacza przewodnictwo stałoprądowe,  $A$  czynnik przedwykładniczy,  $n$  parametr Jonschera, a  $\omega$  częstość kołową.

Analiza wpływu temperatury na wartość czynnika  $n$  pozwala określić mechanizm odpowiedzialny za przewodnictwo elektryczne w badanym materiale. Do mechanizmów tych zalicza się przeskoczenie elektronów (lub polaronów) przez skorelowane bariery potencjałów (CBH, z ang. *Correlated Barrier Hopping*), tunelowanie nakładających się dużych polaronów (OLPT, z ang. *Overlapping Large Polaron Tunneling*), kwantowo-mechaniczne tunelowanie (QMT, z ang. *Quantum Mechanical Tunneling*) oraz tunelowanie nienakładających się małych polaronów (NSPT, z ang. *Non-Overlapping Small Polaron Tunneling*) [137]. Najogólniej ujmując polarony są to złożone strukturalnie nośniki ładunku będące elektronem z towarzyszącym mu odkształceniem sieci krystalicznej odpowiedzialne za przewodzenie prądu elektrycznego. Efekt ten występuje głównie w materiałach zawierających metale przejściowe (np. w szklach tlenkowych) [138].

Zastosowanie szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej umożliwia także badanie właściwości magnetycznych. Pomiar takie pozwalają określić zespoloną przenikalność magnetyczną, a także straty magnetyczne związane z występującymi w materiale procesami magnetycznymi. Zespolona przenikalność magnetyczna  $\mu^*$  dostarcza informacji na temat mechanizmów magnetyzacji w badanych materiałach. Mechanizm ten najczęściej związany jest z występowaniem rotacji spinów oraz ruchem ścian domenowych [139]:

$$\mu^* = \mu' + i\mu'' = 1 + \chi_{spin} + \chi_{dw} \quad (19)$$

gdzie:  $\mu'$  oraz  $\mu''$  oznaczają odpowiednio rzeczywistą oraz urojoną składową przenikalności magnetycznej, a  $\chi_{spin}$  oraz  $\chi_{dw}$  podatność magnetyczną związaną z rotacją spinów oraz ruchami ścian domen magnetycznych.

Pojawienie się ruchów domen magnetycznych zazwyczaj obserwowane jest w niskich częstotliwościach (na poziomie kilku kHz) w przypadku materiałów polikrystalicznych, co związane jest *stricte* z mikrostrukturą badanego materiału. Zazwyczaj duże ziarna związane są z występowaniem niskiej wartości częstotliwości relaksacyjnej (odpowiadającej maksimum na widmie  $\mu''(f)$ ) oraz z występowaniem dużej wartości rzeczywistej składowej przenikalności magnetycznej. W przypadku materiałów nanostrukturalnych, ziarna są często pojedynczymi domenami magnetycznymi, przez co częstotliwość relaksacyjna przesuwana się w zakres znacznie wyższych częstotliwości (zakres MHz oraz GHz). W przypadku nanocząstek,



głównym mechanizmem odpowiedzialnym za magnetyzację w wysokich częstotliwościach jest rotacja spinów [140].

#### **4.4.2. Właściwości elektryczne oraz przewodnictwo elektryczne w magnetycie**

Opisując właściwości magnetyczne oraz elektryczne materiałów nieorganicznych analizę taką należy wykonać biorąc pod uwagę wiele czynników zewnętrznych oraz warunkowanych strukturą krystaliczną, morfologią czy składem chemicznym badanego materiału. Wiadome jest, iż skład chemiczny oraz przede wszystkim struktura krystaliczna definiują właściwości elektryczne materiałów w przypadku analizy idealnych materiałów monokrystalicznych. Zmiana tych właściwości następuje nie tylko poprzez wprowadzenie defektów strukturalnych czy działanie czynników zewnętrznych, takich jak ciśnienie oraz temperatura, ale także za pomocą modyfikacji ich mikrostruktury. W dwóch najbardziej skrajnych przypadkach należy analizować właściwości elektryczne materiałów krystalicznych oraz ich amorficznych odpowiedników, jednakże najczęściej analizowanymi są materiały polikrystaliczne. Struktura polikrystaliczna znacząco zmienia właściwości dielektryczne oraz przewodnictwo elektryczne z uwagi na występowanie w materiale ziaren o znacznie wyższej wartości przewodnictwa elektrycznego od granic ziaren charakteryzujących się wysokim oporem elektrycznym. Właściwości nanostruktur definiowane są głównie przez ich powierzchnię, która jest odpowiednikiem granic ziaren w objętościowym materiale polikrystalicznym. Przewodnictwo poprzez powierzchnię nanocząstek odgrywa największą rolę w szerokim zakresie częstotliwości i w prosty sposób może być zmieniane za pomocą modyfikacji powierzchni. Właściwości dielektryczne oraz przewodnictwo elektryczne mogą również różnić się w zależności od częstotliwości i muszą być rozpatrywane dla każdego materiału o odmiennej mikrostrukturze osobno. Co więcej, magnetyt posiada dwie charakterystyczne temperatury, w których następuje zmiana jego struktury i/lub właściwości magnetycznych. Zatem również właściwości magnetyczne i elektryczne powinny silnie zależeć od temperatury i prawdopodobnie ulegać skokowej zmianie w temperaturze Verweya oraz Curie.

Jak zostało wspomniane w rozdziale 4.2 przewodnictwo elektryczne w magnetycie związane jest z przeskokiem elektronu pomiędzy jonami  $\text{Fe}^{2+}$  oraz  $\text{Fe}^{3+}$ . W przypadku magnetytu o wysokiej czystości jego przewodnictwo może osiągać wartość 57,8 S/cm. Dla ultracienkich warstw magnetytu otrzymywanych metodą epitaksjalną może osiągać nawet 100 S/cm. W przypadku monokryształów magnetytu, ich przewodnictwo elektryczne w temperaturze około 288 K zostało wyznaczone na poziomie 250 S/cm [141]. Magnetyt zaliczany jest do półprzewodników z bardzo małą przerwą energetyczną wynoszącą około

0,1 eV. W 1976 roku Parker oraz Tinsley wykazali, iż zarówno monokryształy magnetytu jak i również jego odmiana polikrystaliczna dla temperatur powyżej temperatury Curie charakteryzują się przewodnictwem typowym dla półprzewodników, którego charakter zmienia się wraz z obniżaniem temperatury [142]. Poniżej tej temperatury przewodnictwo w magnetycie ma charakter metaliczny, co powiązane zostało z jego właściwościami magnetycznymi oraz wzrostem przewodnictwa elektrycznego poprzez uporządkowanie spinów. Z uwagi na to zachowanie oraz swoją strukturę magnetyt zaliczany jest najczęściej do półmetali (z ang. *half-metals*), czyli substancji, które działają jak przewodnik dla elektronów o określonej orientacji spinowej i jako półprzewodnik dla elektronów o spinie przeciwnym. Z uwagi na te właściwości materiały o półmetalicznym charakterze przewodnictwa są bardzo atrakcyjne zwłaszcza do zastosowań w spintronice [143]. W materiałach tych pasmo walencyjne dla jednej z orientacji spinów jest częściowo wypełnione, przy czym istnieje przerwa w gęstości stanów dla przeciwnej orientacji spinów. Powoduje to, że materiał taki przewodzi tylko elektrony o spinach w pierwszej orientacji. W przypadku magnetytu elektrony o spinie  $-1/2$  (spin „w dół”) przeskakują między pozycjami oktaedrycznymi [144]. Defekty w strukturze magnetytu, takie jak wakanse tlenowe, mogą zniszczyć ten charakter półmetaliczny [145]. Również działanie wysokiego ciśnienia może znacząco zmienić charakter przewodnictwa elektrycznego monokryształów magnetytu, co zostało opisane przez Muramatsu i in. [146]. Autorzy zasugerowali również, bazując na pomiarach właściwości elektrycznych magnetytu w funkcji ciśnienia, występowanie złożonego sprzężenia między oddziaływaniami w magnetycie, charakterystycznego dla materiałów multiferroicznych. Opisu właściwości dielektrycznych oraz przewodnictwa elektrycznego magnetytu w niskich temperaturach (poniżej temperatury Verweya) dokonali Kobayashi i in. [147]. Zaobserwowali oni z kolei, iż w temperaturze około 6,8 K przewodnictwo zmiennoprądowe związane jest z przeskokiem nośników ładunku pomiędzy defektami kationowymi.

W przypadku ferrytów polikrystalicznych, w tym również magnetytu, przewodnictwo elektryczne ulega zmianie poprzez obecność granic ziaren, które w szerokim zakresie częstotliwości mogą ulegać polaryzacji. Elektrony gromadzące się na tych granicach odpowiadają za przewodnictwo w zakresie niskich częstotliwości. Przykładowo dla ferrytów domieszkowanych wartość  $\epsilon'$  w częstotliwościach poniżej 1 kHz wynosi zazwyczaj około 100. Jednakże możliwe jest znaczne zwiększenie tej wartości nawet powyżej 10 000 [148,149]. Występowanie tej różnicy związane jest zwłaszcza z polaryzacją granic ziaren, która w ferrytach związana jest z ruchem nośników ładunku elektrycznego pomiędzy kationami.

Ładunki te kumulują się na granicy ziaren powodując ich bardzo wysoką polaryzację [150]. Wraz ze wzrostem częstotliwości, ruch ładunków elektrycznych nie jest w stanie podążać za zmianami w polu elektrycznym, w związku z czym widoczne jest znaczące obniżenie wartości polaryzacji. Zmiany te zaobserwowane zostały również dla nanocząstek magnetytu o powierzchni modyfikowanej kwasem cytrynowym [151]. Zmniejszenie wartości składowej rzeczywistej przenikalności elektrycznej została połączona z relaksacją dipoli elektrycznych, a jej duża wartość z międzyfazową polaryzacją typu Maxwella-Wagnera. Podobne zmiany w tangensie strat dielektrycznych połączone z kolei zostały z ruchem ścian domenowych oraz rotacją dipoli w zmiennym polu elektrycznym. Zmiany w przewodnictwie elektrycznym w funkcji częstotliwości obserwowane są również w zakresie bardzo wysokich częstotliwości (powyżej kilku GHz). W częstotliwościach tych, czas na przeskok elektronu jest zbyt mały, aby miał miejsce i przewodnictwo niejednokrotnie związane jest z powstawaniem w materiałach polaronów. W roku 1979 Šimša opisał za pomocą teorii Drudego-Zenera (stosowanej w opisie przewodnictwa w materiałach metalicznych za pomocą modelowania elektronów jako swobodnego gazu elektronowego) oraz teorii małych polaronów właściwości optyczne nośników ładunku elektrycznego w magnetycie. Zasugerował on, że przewodnictwo w tym zakresie częstotliwości ma dualną naturę [152]. Przykładowo w pracy [153] przedstawiono, że przewodnictwo elektryczne w nanocząstkach magnetytu może ulegać zmianie (z przewodnictwa związanego z tunelowaniem małych polaronów na przewodnictwo związane z przeskokiem elektronów) w zależności od temperatury i częstotliwości. Dodatkowo właściwości te mogą być dowolnie modyfikowane i kontrolowane na wiele sposobów.

Właściwości elektryczne magnetytu najczęściej modyfikowane są za pomocą zmian składu chemicznego stosując np. domieszkowanie jonami metali ziem rzadkich. Jak przedstawiono w literaturze, właściwości dielektryczne zależą również istotnie od metody syntezy, temperatury spiekania, rozkładu kationów, wakansów tlenowych oraz stosunku jonów  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  [154]. Khairy oraz Mousa pokazali, że zarówno wielkość nanocząstek magnetytu jak i również ich naświetlanie za pomocą promieniowania  $\gamma$  może spowodować znaczące zmiany w przewodnictwie elektrycznym [155]. Przedstawione przez nich wyniki badań wykazały, iż wraz ze zwiększaniem wielkości nanocząstek przewodnictwo nanomagnetytu zwiększa się. Odwrotną tendencję zauważono w przypadku naświetlania próbek promieniowaniem  $\gamma$ . Zmianę tą powiązano ze zmniejszeniem się stosunku jonów  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  w miejscach oktaedrycznych. Wpływ wielkości nanocząstek na wysokoczęstotliwościowe właściwości magnetyczne zaobserwowali i opisali Jadav oraz Bhatnagar [156]. Autorzy udowodnili, że wraz ze

zwiększaniem średniej wielkości nanocząstek z 11 do 16 nm w zawieszynie magnetycznej zespolona wartość przenikalności magnetycznej zwiększała się wraz ze wzrostem wielkości cząstek. Zmiany te spowodowały również wzrost wartości częstotliwości rezonansowej, maksymalnej częstotliwości absorpcji oraz tangensa strat, podczas gdy straty w promieniowaniu odbitym zmniejszyły się wraz ze wzrostem wielkości cząstek.

Modyfikacja składu chemicznego przez wprowadzanie jonów metali ziem rzadkich, czy podstawianie jonów żelaza w strukturze magnetytu przez pierwiastki zarówno bloku *d* jak i *p* układu okresowego pierwiastków jest już dobrze poznana i opisana w literaturze [157–159]. Dodatkowo, wpływ modyfikacji składu chemicznego na właściwości dielektryczne i przewodnictwo elektryczne został zbadany i szeroko opisany dla ferrytów objętościowych oraz nanostrukturalnych [160–162]. Występujące zmiany zostały powiązane z rozkładem kationów pomiędzy miejscami oktaedrycznymi i tetraedrycznymi w strukturze krystalicznej ferrytu [163]. Zmniejszenie wartości zmiennoprądowego przewodnictwa elektrycznego oraz rzeczywistej części przenikalności elektrycznej zaobserwowano przykładowo dla magnetytu domieszkowanego jonami cynku [164]. Również domieszkowanie jonami  $\text{Cr}^{3+}$  skutkuje zmniejszeniem wartości rzeczywistej przenikalności elektrycznej i przewodnictwa elektrycznego, co podobnie jak w przypadku domieszkowania cynkiem spowodowane jest negatywnym wpływem na przeskok elektronu pomiędzy jonami  $\text{Fe}^{3+}$  oraz  $\text{Fe}^{2+}$  [165]. Badania przeprowadzone przez Bindu i in. [132] dla ferrytów zawierających Fe, Zn, Ni oraz Sn jako jony dwudodatnie potwierdziły, że różnice w rozkładzie kationów w strukturze krystalicznej związane są zwłaszcza ze zmianami w przewodnictwie elektrycznym. Podczas gdy badane  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  oraz  $\text{SnFe}_2\text{O}_4$  charakteryzowały się dużym przewodnictwem elektrycznym, wprowadzenie jonów  $\text{Ni}^{2+}$  skutkowało formowaniem się materiału o wysokim oporze elektrycznym [132].

#### **4.4.3. Przewidywanie zastosowań nowych materiałów za pomocą szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej**

Jak omówiono w rozdziale 4.4.1. szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna stosowana jest do badania właściwości fizycznych materiałów o zróżnicowanej strukturze. Niejednokrotnie badania zastosowań nowych materiałów są skomplikowane, czasochłonne i wymagają dostępu do specjalistycznej aparatury. Z uwagi na ten fakt, możliwość wstępnej weryfikacji aplikacyjności takich materiałów przy użyciu jednej techniki badawczej stanowi szansę na selekcję tylko tych, które warte są zbadania z użyciem dedykowanych technik badawczych. Przykładowo rozpatrując zastosowania wysokoczęstotliwościowe aktualnie

nacisk na badania aplikacyjne położony jest na dwa obszary. Pierwszy z nich związany jest z rozwojem technologii radarowych, zwłaszcza pod kątem opracowywania nowych materiałów na podłoża anten. Drugi dotyczy opracowywania materiałów przeznaczonych do ekranowania promieniowania elektromagnetycznego i rozwijany jest w zastosowaniach wojskowych i medycznych. Szczególnie jest to istotne tam, gdzie wymagane jest zapewnienie bezpiecznej komunikacji pomiędzy współpracującymi ze sobą jednostkami lub wymagana jest ochrona przed impulsami elektromagnetycznymi.

Najnowsze publikacje w obu tych obszarach zastosowań jednoznacznie wskazują, że analiza parametrów dielektrycznych oraz magnetycznych pozwala niejednokrotnie wybrać najbardziej obiecujące rozwiązania materiałowe. W przypadku anten mikropaskowych szeroko stosowanych m.in. w technologii GPS, RFID oraz WiFi kluczowe znaczenie w ich miniaturyzacji i zwiększeniu efektywności pracy odgrywają dwa zagadnienia: optymalizacja kształtu (z wykorzystaniem m.in. dedykowanych programów przeznaczonych do symulacji elektromagnetycznych) oraz dobór podłoża o określonej charakterystyce elektromagnetycznej. Odpowiedni dobór materiału magnetodielektrycznego pozwala również na wytwarzanie giętkich anten. Rozważając przykładowo antenę, której długość ( $L_{patch}$ ) odpowiada połowie długości fali istnieje bezpośrednia możliwość jej miniaturyzacji na podstawie znajomości względnej przenikalności elektrycznej oraz względnej przenikalności magnetycznej [166]:

$$L_{patch} = \frac{c}{2f\sqrt{\epsilon_r\mu_r}} \quad (20)$$

gdzie:  $c$  oznacza prędkość światła w próżni,  $f$  częstotliwość rezonansową, a  $\epsilon_r$  oraz  $\mu_r$  odpowiednio względną przenikalność elektryczną oraz magnetyczną. W praktyce równanie (20) uwzględniać musi fakt, iż wysokość podłoża anteny nie jest nieskończona i wprowadzana jest poprawka uwzględniająca wszystkie wymiary geometryczne anteny mające wpływ na rozkład pola elektromagnetycznego. Niejednokrotnie stosuje się aproksymację uwzględniającą wysokość anteny we wzorze (20), a także wprowadzając efektywną przenikalność elektryczną  $\epsilon_e$  oraz efektywną przenikalność magnetyczną  $\mu_e$  [167]. Pomijając zagadnienia konstrukcyjne jednoznacznie stwierdzić można, iż bazując na pomiarach z zastosowaniem szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej i określając zespoloną przenikalność elektryczną oraz magnetyczną można wybrać materiał, który pozwoli uzyskać jak największy współczynnik miniaturyzacji anteny ( $n$ ) wyrażony za pomocą zależności [166]:

$$n = \sqrt{\epsilon_e\mu_e} \quad (21)$$

Zwiększając jednocześnie wartość efektywnej przenikalności elektrycznej oraz magnetycznej możemy uzyskać antenę o zmniejszonych rozmiarach. Jak stwierdzili w publikacji Hansen oraz Burke [168] pasmo pracy anteny ( $BW$ ), a także współczynnik jakości ( $Q$ ) zależą również od tych dwóch parametrów zgodnie z zależnościami (22) oraz (23). Warto również nadmienić, iż znajomość tangensa strat dielektrycznych oraz magnetycznych pozwala wyznaczyć całkowite straty w antenie [169,170].

$$BW \approx \frac{96 \sqrt{\frac{\epsilon_e}{\mu_e}}}{\sqrt{2}[4 + 17\sqrt{\epsilon_e \mu_e}]} \frac{h}{\lambda_0} \quad (22)$$

$$Q = \frac{f}{BW} \quad (23)$$

gdzie:  $h$  oznacza wysokość podłoża anteny oraz  $\lambda_0$  długość fali.

Drugie, istotne zastosowanie wysokoczęstotliwościowe materiałów, zwłaszcza nanomateriałów obejmuje ekranowanie promieniowania elektromagnetycznego (EM), czyli ochronę urządzeń elektronicznych przed negatywnym działaniem promieniowania EM, które mogłoby spowodować zakłócenie ich poprawnego działania. Materiały ekranujące są szeroko stosowane m.in. w lotnictwie, wojsku i medycynie. Ze względu na zwiększający się szum elektromagnetyczny, zakłócenia generowane przez pobliskie urządzenia elektroniczne oraz możliwość ataku impulsem elektromagnetycznym, rola materiałów ekranujących promieniowanie elektromagnetyczne (EMI, z ang. *electromagnetic interference*) znacząco zwiększa się, szczególnie w produkcji elementów pasywnych dla wojska. Bezpieczeństwo sprzętu IT nie zależy tylko od ochrony fizycznej. Należy mieć świadomość, że wrażliwe dane można uszkodzić lub zniszczyć stosując atak EMI na infrastrukturę IT. Wysoki impuls EM może uszkodzić dane lub zniszczyć część infrastruktury IT. W innych scenariuszach terroryści mogą włamać się do systemu przez połączenie bezprzewodowe, wykraść dane, a nawet aktywować urządzenie zakłócające, zakłócając system bankowy lub związany z infrastrukturą rządową. Aspekty te są ściśle związane z wojną elektroniczną (EW, z ang. *Electronic Warfare*), w której do realizacji misji wojskowych wykorzystywane jest szerokie spektrum promieniowania elektromagnetycznego. Obecnie w EW do powodzenia misji wykorzystywane są fale radiowe, mikrofały, fale milimetrowe, podczerwień, UV-Vis i promienie gamma. W wielu misjach fale EM są wykorzystywane do analizowania, wykrywania, śledzenia i niszczenia potencjalnych celów. Przeciwnie działania muszą być stosowane w celu ochrony

urządzeń, żołnierzy i łańcucha komunikacyjnego przed możliwymi atakami z użyciem np. ukierunkowanej broni energetycznej.

Właściwości ekranujące związane są z blokowaniem fal elektromagnetycznych za pomocą materiałów przewodzących prąd elektryczny lub materiałów magnetycznych (zwłaszcza ferromagnetycznych). Najważniejszymi parametrami charakteryzującymi taki materiał jest całkowita skuteczność ekranowania (SE, z ang. *Shielding Efficiency*) oraz głębokość wnikania promieniowania ( $\delta$ ). W przypadku zastosowań wojskowych SE powinno wynosić około 80 dB w szerokim zakresie częstotliwości i temperatury. Według MIL-DTL-83528C US *Defense Logistics Agency* (DLA) zakres temperatur stosowania uszczelki EMI powinien być bardzo szeroki, od około 208 do 433 K. Dodatkowo ich właściwości elektryczne i mechaniczne odgrywają kluczową rolę w wyborze materiału ekranującego EMI. Przykładowo, dla uszczelki EMI na bazie polimerów skuteczność ekranowania fal płaskich przy 10 GHz powinna wynosić około 110 dB, ich rezystancja nie powinna być wyższa niż  $10^{-3}$  Ohm/cm, a wytrzymałość na rozciąganie nie mniejsza niż 1,5 MPa. Niestety czasami materiały o wysokim SE nie nadają się do zastosowania ze względu na inne ograniczenia dla danych elementów. Przykładowo, okna ekranujące promieniowanie elektromagnetyczne powinny charakteryzować się dużą przezroczystością i wysoką skutecznością ekranowania, co skutkuje stosunkowo niskim tłumieniem na poziomie około 30 dB.

Materiały ekranujące odgrywają kluczową rolę w różnych dziedzinach wojskowych. Podczas gdy ekranowanie promieniowania radiowego (RFI) jest niezbędne do usunięcia zakłóceń elektromagnetycznych i utrzymania bezpiecznej komunikacji, ekranowanie EMI jest przede wszystkim odpowiedzialne za ochronę przed zakłóceniami wywołanymi np. impulsem elektromagnetycznym. Najpopularniejszymi materiałami do ekranowania RFI są stal ocynkowana i stopy miedzi, podczas gdy do ekranowania EMI testowane i opracowywane są różne kompozyty na bazie polimerów, takie jak silikon z cząsteczkami przewodzącymi (srebro, grafit pokryty niklem). Materiały te formowane są w różne kształty i struktury stosowane jako panele wentylacyjne o strukturze plastra miodu, okna ekranujące EMI, osłony kabli, ekrany dotykowe, uszczelki itp. Obecnie stosowane materiały opierają się na odbiciu lub absorpcji promieniowania elektromagnetycznego [171]. O ile materiały silnie przewodzące, takie jak pianki metaliczne i kompozyty z cząstkami metalicznymi, charakteryzują się dużymi stratami w przepuszczanych falach, o tyle ciekawszą grupą materiałów są kompozyty pochłaniające promieniowanie elektromagnetyczne. Zjawisko to wynika z rozpraszania energii elektromagnetycznej poprzez generowanie prądów wirowych lub indukowanie różnych

procesów wewnątrzmaterialowych (takich jak polaryzacja defektów strukturalnych i reorientacja spinów).

Aktualnie istnieje wiele możliwości zarówno pomiaru jak i wyznaczenia wartości parametrów charakteryzujących elementy ekranujące promieniowanie elektromagnetyczne. Przykładowo skuteczność ekranowania (SE) i straty odbicia (RL) dla materiału absorbującego promieniowanie elektromagnetyczne ograniczonego z jednej strony przewodnikiem (np. miedzią) można obliczyć zgodnie z wzorami [172,173]:

$$RL = 20 \log |\Gamma| \quad (24)$$

$$SE = -20 \log \left| \frac{(1 - \Gamma^2)T}{1 - T^2\Gamma^2} \right| \quad (25)$$

$$\Gamma = \frac{\sqrt{\frac{(\mu' - j\mu'')}{(\varepsilon' - j\varepsilon'')}} \tanh \left( j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{(\mu' - j\mu'')(\varepsilon' - j\varepsilon'')} \right) - 1}{\sqrt{\frac{(\mu' - j\mu'')}{(\varepsilon' - j\varepsilon'')}} \tanh \left( j \frac{2\pi f d}{c} \sqrt{(\mu' - j\mu'')(\varepsilon' - j\varepsilon'')} \right) + 1} \quad (26)$$

gdzie:  $\Gamma$  oznacza współczynnik odbicia,  $\varepsilon'$  i  $\varepsilon''$  rzeczywistą i urojoną składową zespolonej przenikalności elektrycznej,  $\mu'$  i  $\mu''$  to rzeczywista i urojona składowa złożonej przenikalności magnetycznej,  $f$  to częstotliwość promieniowania elektromagnetycznego,  $c$  oznacza prędkość światła, a  $d$  grubość absorbera.

Drugim krytycznym parametrem w analizie właściwości ekranowania EMI jest dopasowanie grubości warstwy pochłaniającej do częstotliwości pochłanianej fali elektromagnetycznej i właściwości materiału (27):

$$t_m = \frac{nc}{4f_m \sqrt{|\varepsilon\mu|}} \quad (n = 1, 3, 5 \dots) \quad (27)$$

gdzie:  $t_m$  oznacza grubość, a  $f_m$  częstotliwość dopasowania.

W przypadku absorbera ograniczonego z jednej strony metalem przewodzącym, takim jak miedź, fala elektromagnetyczna może zostać odbita dwukrotnie: po pierwsze od powierzchni absorbera, po drugie od powierzchni płytki metalowej. Fala odbita przez metalową płytkę ponownie oddziałuje z absorberem i te dwie fale znoszą się na powierzchni absorbera, gdy są przesunięte w fazie o  $180^\circ$ . W związku z tym możliwe jest zaprojektowanie absorbera o ultrawysokich właściwościach pochłaniania fali EM w szerokim zakresie częstotliwości, w oparciu tylko o zjawisko wygaszenia fali przesuniętej w fazie.



Analizę właściwości ekranowania EMI można również przeprowadzić wyznaczając współczynnik tłumienia ( $\alpha$ ). Zwiększenie wartości tego współczynnika odpowiada za zwiększenie tłumienia przechodzącej fali EM przez absorber.

$$\alpha = \frac{\sqrt{2}\pi f}{c} \{ \mu'' \varepsilon'' - \mu' \varepsilon' + [(\mu''^2 + \mu'^2)(\varepsilon''^2 + \varepsilon'^2)]^{\frac{1}{2}} \}^{\frac{1}{2}} \quad (28)$$

Dobór materiałów o potencjalnym zastosowaniu jako absorbery można przeprowadzić na podstawie analizy tangensa strat. Parametr ten opisuje stosunek między wartościami urojonej i rzeczywistej składowej przenikalności elektrycznej lub magnetycznej. Zatem wyższa wartość tangensa strat zapewnia większe straty w materiale. W związku z tym, istnieje bezpośrednia możliwość zastosowania szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej w doborze materiałów ekranujących promieniowanie elektromagnetyczne bazując bezpośrednio na analizie tangensa strat dielektrycznych i magnetycznych.

Ostatni trzeci obszar dotyczy zastosowań niskoczęstotliwościowych i obejmuje zastosowania nanomateriałów w kondensatorach oraz superkondensatorach. Z uwagi na fakt, iż szerokopasmowa spektroskopia dielektryczna bezpośrednio mierzy pojemność kondensatora (w szerokim zakresie częstotliwości oraz temperatury) może zostać z powodzeniem użyta do wytypowania materiałów do magazynów energii (w tym również baterii). Pomiar właściwości dielektrycznych oraz przewodnictwa elektrycznego umożliwia otrzymanie danych do opisu nie tylko pojemności kondensatora, ale przede wszystkim umożliwia opis zachowania się elektronów w takich materiałach (w tym w elektrolitach). Badania te pozwalają dodatkowo określić wpływ temperatury na parametry charakteryzujące kondensatory, oraz także opisać degradację materiałów stosowanych w aplikacjach niskoczęstotliwościowych.

Kondensator o najmniej złożonej budowie składa się z dwóch równoległych elektrod przewodzących prąd elektryczny przedzielonych warstwą izolacyjną – dielektrykiem. Warstwa ta zapewnia, iż prąd stały nie jest w stanie płynąć przez taki element, a ładunki elektryczne gromadzą się na okładkach kondensatora. Ponadto, warstwa może zostać wykonana z szerokiej gamy materiałów od polimerów, poprzez ceramikę aż do cieczy. Pojemność kondensatora można zwiększyć m.in. przez zmniejszenie dystansu między metalowymi okładkami, a także poprzez zastosowanie materiału o dużej wartości stałej dielektrycznej (rzeczywistej składowej przenikalności elektrycznej mierzonej przy  $f \approx 0$  Hz). Co więcej w celu rozszerzenia możliwości aplikacyjnych materiał taki charakteryzować się powinien jak najmniejszymi stratami elektrycznymi oraz niewielką zależnością pomiędzy rzeczywistą składową przenikalności elektrycznej a częstotliwością i temperaturą [174]. Duża wartość rzeczywistej składowej

przenikalności elektrycznej (zwłaszcza w materiałach ceramicznych) związana może być z polaryzacją Maxwella-Wagnera lub wzbudzeniem orbitalnym. Z drugiej strony straty w kondensatorze mogą być związane również z odmiennymi procesami obejmującymi straty związane z przewodnictwem, polaryzacją międzyfazową, stratami ferroelektrycznymi, itp. W przypadku kondensatorów zawierających pomiędzy okładkami materiały ceramiczne o dużej wartości przenikalności elektrycznej występują straty związane z histerezą ferroelektryczną. Z kolei polaryzacja międzyfazowa jest typowym zjawiskiem charakterystycznym dla niskoczęstotliwościowych wysokonapięciowych kondensatorów, które zawierają przynajmniej dwa materiały dielektryczne między okładkami. W przypadku niwelowania strat związanych z histerezą ferroelektryczną aktualnie prowadzone są badania nad materiałami antyferroelektrycznymi oraz ferroelektrykami typu *relaxor*, które z powodzeniem mogą zostać zastosowane jako kondensatory przeznaczone m.in. do systemów generujących energię w postaci impulsów oraz do zastosowań elektromobilnych. Przykładowo Tang i in. [175] zaprezentowali w pracy wyniki badań dielektrycznych, ferroelektrycznych oraz stabilności temperaturowej fazy antyferroelektrycznej  $\text{Pb}_{0.89}\text{La}_{0.06}\text{Sr}_{0.05}(\text{Zr}_{0.95}\text{Ti}_{0.05})\text{O}_3$ . Pomiar przenikalności elektrycznej pozwolił potwierdzić stabilność temperaturową zsyntezowanego materiału antyferroelektrycznego. Wyznaczenie parametrów dielektrycznych w opisie kondensatora zostało zaimplementowane m.in. przez Türkay oraz Tataroğlu [176] dla struktury Au/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-GaAs typu MOS (z ang. *metal-oxide-semiconductor*). Opisali oni zmiany zachodzące w wartości rzeczywistej oraz urojonej składowej przenikalności elektrycznej oraz zmiennoprądowe przewodnictwo elektryczne w szerokim zakresie częstotliwości oraz temperatury. Zaobserwowali, iż wraz ze zwiększeniem częstotliwości wartość pojemności elektrycznej zmniejsza się przy czym wzrost temperatury wpływa pozytywnie na pojemność. Podobnie w przypadku przewodnictwa temperatura powoduje zwiększenie wartości konduktancji przez wzrost stężenia ładunków elektrycznych.

Podsumowując, pomiar i opis właściwości elektrycznych materiałów (zwłaszcza ceramicznych) odgrywa kluczową rolę w przypadku analizy możliwości aplikacyjnych nowosyntezowanych materiałów na kondensatory nowej generacji. Zastosowanie szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej jest znacznie obszerniejsze, niż wspomiane w tym rozdziale trzy główne aplikacje. Możliwość określenia parametrów dielektrycznych oraz magnetycznych na podstawie jednego pomiaru może znaleźć zastosowanie w opisie i doborze materiałów np. na elementy fotoczułe, sensory gazów oraz przy badaniu materiałów pracujących przy wysokich napięciach, takich jak okablowanie oraz transformatory.

W związku z tym badania z zastosowaniem szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej stanowią jedno z szeroko rozwijanych i opisywanych w literaturze, a zaprezentowane w niniejszej rozprawie doktorskiej (zwłaszcza w cyklu artykułów naukowych) wyniki badań stanowią podstawę do dalszych badań nad innymi materiałami oraz ich przyszłościowymi zastosowaniami. Możliwości te zaprezentowano również w publikacjach własnych nie stanowiących podstawy niniejszej rozprawy doktorskiej.

## 5. Publikacje związane z rozprawą doktorską

W poniższym rozdziale przedstawiono stanowiący spójnie tematycznie cykl pięciu artykułów opublikowanych w międzynarodowych, recenzowanych czasopismach naukowych. Zgodnie z zaprezentowanym celem i zakresem niniejszej rozprawy doktorskiej cykl ten prezentuje kompleksowe wyniki badań i analiz dotyczących możliwości kontrolowania właściwości fizykochemicznych, w tym właściwości elektrycznych, magnetycznych oraz aktywności katalitycznej nanocząstek magnetytu poprzez modyfikację ich struktury, morfologii oraz zmiany na powierzchni nanocząstek. Cykl ten przedstawiony został nie w sposób chronologiczny, jednakże tak, aby pokazać zależności pomiędzy uzyskanymi wynikami badań.

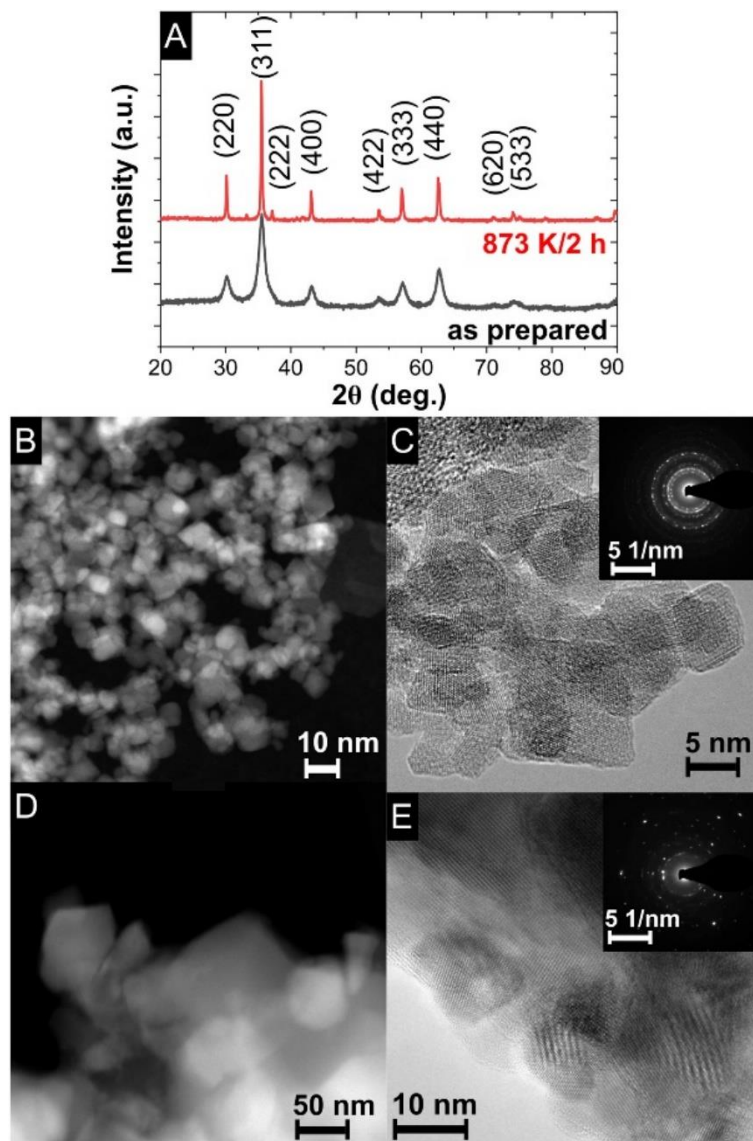
Wykaz publikacji	IF	MEiN
[1] Radoń A., Łukowiec D., Włodarczyk P. <i>Ultraslow electron-phonon scattering and polaron formation in magnetite</i> . Journal of Materiomics 2022, 8, 150-155 (DOI: 10.1016/j.jmat.2021.04.008)	8,589	140
	3 cytowania	
[2] Radoń A., Łoński S., Kądziołka-Gaweł M., Gębara P., Lis M., Łukowiec D., Babilas R. <i>Influence of magnetite nanoparticles surface dissolution, stabilization and functionalization by malonic acid on the catalytic activity, magnetic and electrical properties</i> . Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2020, 607, 125446. (DOI: 10.1016/j.colsurfa.2020.125446)	4,539	70
	12 cytowań	
[3] Radoń A., Łoński S., Warski T., Babilas R., Tański T., Dudziak M., Łukowiec D. <i>Catalytic activity of non-spherical shaped magnetite nanoparticles in degradation of Sudan I, Rhodamine B and Methylene Blue dyes</i> . Applied Surface Science 2019, 487, 1018-1025. (DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.05.091)	6,182	140
	30 cytowań	
[4] Radoń A., Kądziołka-Gaweł M., Łukowiec D., Gębara P., Cesarz-Andraczke K., Kolano-Burian A., Włodarczyk P., Polak M., Babilas R. <i>Influence of magnetite nanoparticles shape and spontaneous surface oxidation on the electron transport mechanism</i> . Materials (Basel) 2021, 14, 5241. (DOI: 10.3390/ma14185241)	3,748	140
	7 cytowań	
[5] Radoń A., Łukowiec D., Włodarczyk P. <i>Microwave absorption by dextrin-magnetite nanocomposite in frequencies below 2.5 GHz: Role of magnetite content, shape and temperature on magneto-dielectric properties</i> . Materials & Design 2020, 193, 108860. (DOI: 10.1016/j.matdes.2020.108860)	7,991	140
	9 cytowań	
Razem IF	31,049	
Razem punktów MEiN	630	
Razem cytowania	61 cytowań	

## 5.1. Omówienie publikacji wchodzących w zakres rozprawy doktorskiej

Wpływ zmian strukturalnych na właściwości elektryczne nanocząstek magnetytu opisano w publikacji [1] *"Ultraslow electron-phonon scattering and polaron formation in magnetite"*. Celem badań było określenie możliwości zmiany przewodnictwa elektrycznego w nanocząstkach magnetytu w wyniku ich izotermicznego wygrzewania w wysokich temperaturach (773 oraz 873 K). Badania te obejmowały syntezę ultradrobnych nanocząstek, ich obróbkę termiczną oraz analizę zmian strukturalnych z wykorzystaniem dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Zmiany we właściwościach elektrycznych skorelowano ze strukturą korzystając z szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej oraz pomiarów wykonanych w funkcji temperatury. W publikacji tej opracowano kompleksowy model przewodnictwa elektrycznego w nanomateriałach, dla których obserwowane jest wysokie przewodnictwo elektryczne, a zachowanie się składowej rzeczywistej oraz urojonej przewodnictwa elektrycznego nie może zostać opisane z zastosowaniem uniwersalnego prawa relaksacji dielektrycznej. To nietypowe zachowanie zaobserwowano dla ultradrobnych nanocząstek magnetytu o wielkości  $9,8 \pm 3,8$  nm, które zostały sprasowane, a następnie izotermicznie wygrzane w temperaturze 873 K w czasie 2 godzin. Nanocząstki te zsyntezowano za pomocą metody współstrącenia wykorzystując ultradźwięki jako czynnik modyfikujący zarówno wielkość cząstek, jak i również zapewniający środowisko ubogie w tlen, który to powoduje utlenienie fazy  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  do fazy  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Izotermiczne wygrzewanie w próżni pozwoliło uzyskać materiał bogaty w defekty strukturalne, jednakże granice pomiędzy poszczególnymi cząstkami nie były dobrze widoczne (Rys. 10). W związku z czym uzyskany materiał nie posiadał struktury charakterystycznej dla materiałów polikrystalicznych, ale również nie mógł być traktowany jako monokryształ. Proces obróbki cieplnej pozwolił na homogenizację struktury i otrzymanie materiału o nieopisanych dotychczas właściwościach elektrycznych.

Opisywana struktura bogata w defekty strukturalne skutkuje ułatwionym transportem elektronów pomiędzy poszczególnymi cząstkami, gdyż nie występuje charakterystyczna dla materiałów polikrystalicznych polaryzacja granic ziaren (czy to powierzchni cząstek). W związku z tym faktem przewodnictwo elektryczne dla tak otrzymanego materiału miało charakter metaliczny, a energia aktywacji procesu transportu elektronów wynosiła jedynie 0,044 eV. W pracy tej wykazano również, że temperatura wygrzewania ma znaczący wpływ na właściwości elektryczne. Zastosowanie temperatury wynoszącej 773 K podniosło znacząco wartość przewodnictwa elektrycznego (zwłaszcza w zakresie niskich częstotliwości), jednakże

zaobserwowane zachowanie charakterystyczne było dla materiałów polikrystalicznych, tzn. przewodnictwo w niskich częstotliwościach odbywało się po granicach ziaren, a w wysokich częstotliwościach zwiększa się z uwagi na występowanie przeskoków elektronu pomiędzy jonami  $\text{Fe}^{2+}$  oraz  $\text{Fe}^{3+}$  (przewodnictwo wewnątrz ziaren). W przypadku próbki po wygrzewaniu w 873 K zaobserwowano zmniejszenie się wartości składowej rzeczywistej przewodnictwa elektrycznego.

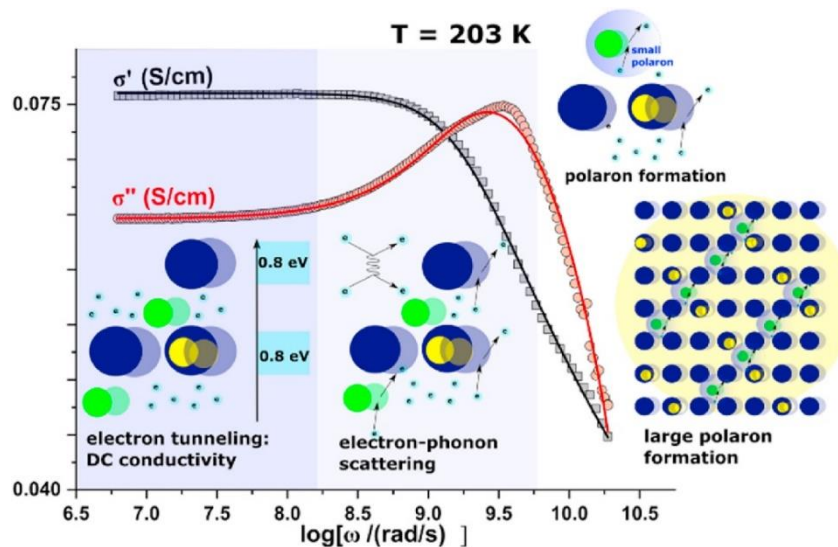


**Rysunek 10.** Zmiany strukturalne generowane w nanocząstkach magnetytu w wyniku ich izotermicznego wygrzewania w temperaturze 873 K w czasie 2 godzin: (a) dyfraktogram rentgenowski dla nanocząstek – materiał „as prepared” oraz struktury po wygrzewaniu; (b oraz c) zdjęcia mikroskopowe wykonane dla nanocząstek w trybie HAADF STEM (b) oraz TEM (c) wraz z dyfrakcją elektronów; (d oraz e) zdjęcia struktury w stanie po wygrzaniu wykonane w trybie HAADF STEM (d) oraz TEM (e) wraz z dyfrakcją elektronów uzyskaną dla struktury homogenizowanej termicznie (Przedruk z publikacji własnej [177])

Bazując na otrzymanych danych eksperymentalnych zaproponowany został nowy model opisu zachowania się elektronów w magnetycie charakteryzującym się dużą wartością przewodnictwa elektrycznego. Zgodnie z nim, w zakresie niskich częstotliwości elektrony zachowują się w takim materiale jak wirtualny gaz elektronowy, podczas gdy w częstotliwościach na poziomie GHz następuje rozpraszanie elektronów na fononach indukowanych termicznie. Interakcja ta generuje polarony, które następnie tworzą duże polarony odpowiedzialne za wysokoczęstotliwościowe przewodnictwo elektryczne w takim materiale (Rys. 11). Opis tego zjawiska możliwy był poprzez wprowadzenie nowego, złożonego modelu przewodnictwa elektrycznego pozwalającego na jednoczesne dopasowanie danych eksperymentalnych do modelu w dziedzinie liczb rzeczywistych oraz urojonych. Podwójny mechanizm przewodnictwa w magnetycie zaproponowany został wiele lat wcześniej w roku 1979 przez Šimša na podstawie pomiarów właściwości optycznych. Dotychczas mechanizm ten nie został potwierdzony w literaturze w związku z występowaniem dużych błędów pomiarowych w zakresie częstotliwości terahercowych [152]. O problemie tym wspominali również Dressel oraz Scheffler w przypadku badań prowadzonych nad układami silnie skorelowanych elektronów takich jak  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$ , dla którego przewodnictwo Drudego zaobserwowane i opisane zostało dla zakresu mikrofal [133,134]. W przypadku magnetytu przesunięcie rozproszenia elektron-fonon do zakresu mikrofal nie zostało dotychczas opisane w literaturze, przez co przedstawione badania (zgodnie z najlepszą wiedzą) stanowią pionierski wkład. Po raz pierwszy zaobserwowano to zjawisko i zastosowano model Drudego w opisie zachowania elektronów poniżej 1 GHz oraz w zakresie wysokich temperatur. Dotychczas obserwacje takie były możliwe jedynie dla temperatur rzędu kilku Kelwinów i dla wybranych materiałów.

Dodatkowo, w wyniku przeprowadzonych prac pokazano, że opracowany model z powodzeniem może zostać użyty do opisu mechanizmu przewodnictwa elektrycznego również w materiałach, w których standardowo model ten określany jest z zastosowaniem uniwersalnego prawa relaksacji dielektrycznej, co potwierdzone zostało w pracy [4] opisanej w dalszej części niniejszego rozdziału. Ponadto, zastosowanie opracowanego modelu pozwala uzyskać znacznie lepsze dopasowanie modelu do danych eksperymentalnych (w porównaniu do modelu uwzględniającego jedynie składową rzeczywistą przewodnictwa elektrycznego), co związane jest z jednoczesną aproksymacją składowej rzeczywistej oraz urojonej przewodnictwa elektrycznego. Praca ta dodatkowo potwierdza, iż odpowiednio dobrana metoda syntezy oraz obróbki po procesowej nanocząstek magnetytu może skutkować

wytworzeniem materiału o diametralnie różnych właściwościach elektrycznych, niż prekursor, pomimo, iż jego skład chemiczny i fazowy pozostaje niezmienny.



**Rysunek 11.** Model przewodnictwa elektrycznego zaobserwowanego w wygrzanych izotermicznie ultradrobnych nanocząstkach magnetytu wraz ze zmierzonymi w temperaturze 203 K wartościami rzeczywistej ( $\sigma'$ ) oraz urojonej ( $\sigma''$ ) składowej przewodnictwa elektrycznego (Przedruk z publikacji własnej [177])

Zmiany powierzchni nanocząstek poprzez ich funkcjonalizację oraz syntezę nanocząstek typu *core-shell* (również w wyniku spontanicznego utlenienia powierzchni nanocząstek) skutkuje zmianą ich podstawowych właściwości fizykochemicznych. W pracy [2] „*Influence of magnetite nanoparticles surface dissolution, stabilization and functionalization by malonic acid on the catalytic activity, magnetic and electrical properties*” przedstawiono możliwość zmniejszenia wielkości aglomeratów formujących się podczas syntezy nanocząstek magnetytu z wykorzystaniem metody współstrącenia, a także spontanicznej funkcjonalizacji ich powierzchni za pomocą kwasu malonowego. Zakres przeprowadzonych badań obejmował opracowanie metody modyfikacji powierzchni nanocząstek magnetytu zsyntezowanych metodą współstrącenia, a także opis zmian przy zastosowaniu dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, transmisyjnej mikroskopii elektronowej, spektroskopii mössbauerowskiej oraz metody VSM. Celem badań było określenie czy i w jaki sposób zastosowanie obróbki po procesowej w środowisku redukującym i obecności kwasu malonowego zmienia właściwości fizykochemiczne nanocząstek magnetytu.

Nanocząstki magnetytu w pracy tej zsyntezowano również za pomocą metody współstrącenia w obecności kwasu chlorowodorowego. Funkcjonalizację ich powierzchni, a także proces zmniejszenia wielkości aglomeratów przeprowadzono w obecności środowiska

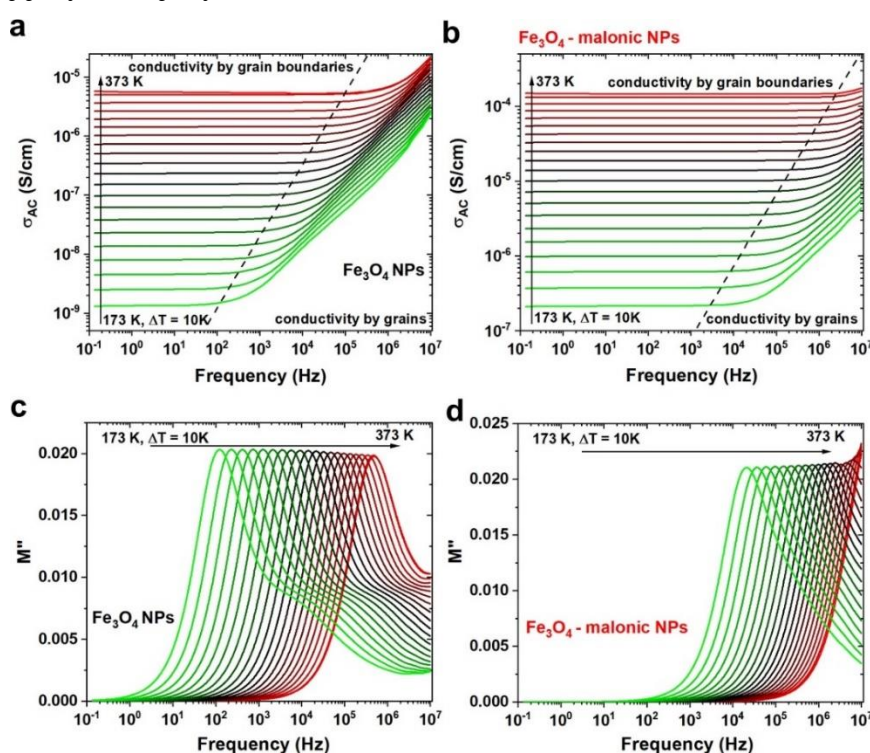


redukującego glikolu dietylenowego oraz w obecności kwasu malonowego jako związku organicznego o wysokiej zdolności kompleksującej jony żelaza. Strukturę oraz właściwości nanomateriału opisano na podstawie analizy dyfraktogramów rentgenowskich, zdjęć mikroskopowych TEM wykonanych w trybie DF oraz HAADF STEM, spektroskopii w podczerwieni, badań z zastosowaniem szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej, analizy widm mössbauerowskich oraz pętli histerezy magnetycznej otrzymanych przy użyciu magnetometru VSM.

Zmiany w morfologii oraz funkcjonalizację powierzchni połączono z aktywnością katalityczną badając proces degradacji rodaminę B w procesie Fentona oraz reakcji wspomaganą światłem UV. Procesy te optymalizowano dla katalizatora przed procesem funkcjonalizacji. Optymalizację przeprowadzono poprzez badanie wpływu wartości pH, stężenia katalizatora oraz stężenia utleniacza – nadtlenu wodoru na stopień dekoloryzacji. Dla optymalnych warunków reakcji określono wpływ zmian indukowanych poprzez jednoczesne roztwarzanie i funkcjonalizację powierzchni nanocząstek.

W publikacji tej zmiany w morfologii i zachodzące na powierzchni nanocząstek skorelowano z ich właściwościami: aktywnością katalityczną, właściwościami magnetycznymi oraz elektrycznymi (zwłaszcza z przewodnictwem elektrycznym). Pomimo zmniejszenia wielkości aglomeratów z 2384 nm do 240 nm aktywność katalityczna tak zsyntezowanego materiału nie wzrosła, lecz zmniejszyła się z 86% do 35% dla heterogenicznego procesu Fentona oraz z 93 do 85,5% dla heterogenicznego procesu Fentona wspomaganego światłem UV. Badania z zastosowaniem spektroskopii FTIR jednoznacznie wskazały, iż związane jest to z procesem funkcjonalizacji powierzchni  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  poprzez małe, organiczne molekuly kwasu malonowego. Funkcjonalizacja ta blokuje miejsca aktywne, czyli jony  $\text{Fe}^{2+}$  oraz  $\text{Fe}^{3+}$  na powierzchni nanocząstek i pomimo zwiększenia powierzchni aktywnej przez zmniejszenie wielkości aglomeratów aktywność katalityczna w rozkładzie rodaminę B zmniejsza się. Dodatkowo zaobserwowane zmiany w średniej wielkości krystalitów (z 12,27 do 11,99 nm) z wykorzystaniem spektroskopii mössbauerowskiej powiązано z reorganizacją zachodzącą na powierzchni nanocząstek w wyniku reakcji z kwasem malonowym w środowisku redukującym glikolu dietylenowego. W publikacji tej stwierdzono, iż kwas malonowy roztwarza utlenioną warstwę  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  formującą się podczas syntezy z zastosowaniem metody współstrącenia, a następnie funkcjonalizuje powierzchnię zmieniając właściwości magnetyczne nanocząstek. Zmiany w rdzeniu nanocząstek przed i po procesie roztwarzania kwasem malonowym były pomijalne. Zaobserwowano natomiast silne zmiany w warstwie przejściowej oraz

powierzchniowej tych dwóch materiałów. Zmiany te spowodowały wzrost magnetyzacji nasycenia z 64 do 68 emu/g i wzrost koercji z 28,5 do 31,3 Oe. Zmiany te związane są z roztworzeniem utlenionej warstwy powierzchniowej oraz spontanicznym przyłączeniem ligandów na powierzchnię nanocząstek magnetytu. Proces ten spowodował również zmiany we właściwościach elektrycznych nanocząstek, a roztwarzanie warstwy utlenionej zaobserwowano w przypadku analizy urojonej części modułu elektrycznego. Dla nanocząstek w stanie po syntezie obserwuje się superpozycję dwóch maksimów na widmie  $M''(f)$  (Rys. 12) odpowiadających dwóm przejściom pomiędzy przewodnictwem dalekiego oraz bliskiego zasięgu. Związane jest to z występowaniem dwóch materiałów o odmiennych właściwościach dielektrycznych – rdzenia  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oraz utlenionej warstwy  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Po funkcjonalizacji kwasem malonowym superpozycja dwóch maksimów na widmie  $M''(f)$  zanika, pozycja pojedynczego maksimum przesuwają się w kierunku wyższych częstotliwości, a co najważniejsze przewodnictwo elektryczne znacząco zwiększa się i energia aktywacji związana z ruchem nośników energii elektrycznej zmniejsza się z 0,21 do 0,17 eV. Proces ten został skorelowany z różnicą pomiędzy wymaganą energią aktywacji przeskoku elektronu pomiędzy jonami  $\text{Fe}^{3+}$  oraz  $\text{Fe}^{2+}$  na powierzchni nieutlenionej oraz z utrudnionym ruchem elektronu po powierzchni utlenionej bogatej jedynie w jony  $\text{Fe}^{3+}$ .



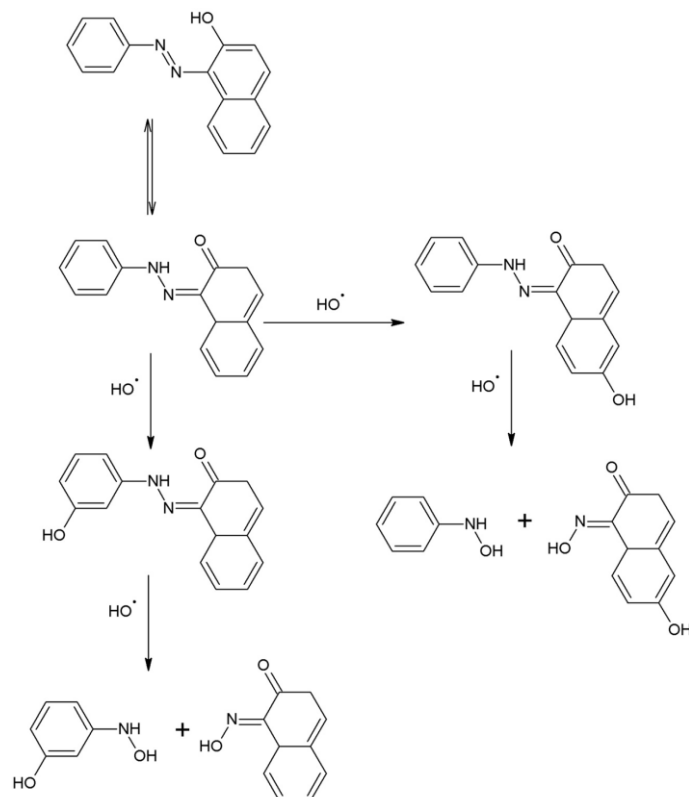
**Rysunek 12.** Analiza właściwości elektrycznych nanocząstek magnetytu przed (a, c) oraz po modyfikacji kwasem malonowym (b, d): rzeczywista składowa przewodnictwa elektrycznego (a, b) oraz składowa urojona modułu elektrycznego (c, d) wyznaczone dla szerokiego zakresu temperatury od 173 do 373 K (Przedruk z publikacji własnej [178])

Badania nad aktywnością katalityczną nanocząstek magnetytu przedstawiono również w publikacji [3] „*Catalytic activity of non-spherical shaped magnetite nanoparticles in degradation of Sudan I, Rhodamine B and Methylene Blue dyes*”. Celem badań było określenie możliwości zastosowania niesferycznych nanocząstek magnetytu w procesie rozkładu związków organicznych, w tym barwników azowych w zakresie wysokich wartości pH. Zakres prac obejmował opracowanie autorskiej metody syntezy nanocząstek, opis ich struktury z zastosowaniem dyfraktometrii rentgenowskiej oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej oraz opis aktywności katalitycznej w procesie Fentona wspomaganego światłem UV.

W pracy przedstawiono metodę syntezy niesferycznych nanocząstek magnetytu oraz określono ich aktywność katalityczną w procesie degradacji dwóch barwników – rodaminy B oraz błękitu metylenowego. Dodatkowo zaproponowano po raz pierwszy mechanizm hydroksylacji i degradacji barwnika Sudan I należącego do grupy barwników azowych. W celu zsyntezowania niesferycznych nanocząstek  $Fe_3O_4$  skorzystano z metody współstrącania, w której jako zasadę użyto KOH zamiast standardowo używanych NaOH oraz wody amoniakalnej. Morfologię oraz strukturę opisano z zastosowaniem transmisyjnej mikroskopii elektronowej oraz na podstawie analizy dyfrakcji elektronów i promieniowa rentgenowskiego. Aktywność katalityczną zsyntezowanych nanocząstek badano w reakcji Fentona wspomaganą światłem UV, przy czym w celu rozpuszczenia Sudanu I skorzystano z mieszaniny wody i acetonu w stosunku 2:3. Zsyntezowane nanocząstki o średniej wielkości kryształitów równej 12,47 nm charakteryzowały się wysokim stopniem aglomeracji, charakterystycznym dla metody współstrącania. Niestety zastosowana metoda nie umożliwiła zsyntezowania materiału wolnego od zanieczyszczeń. Na dyfraktogramie rentgenowskim zaobserwowano obecność zanieczyszczeń w postaci dodatkowej fazy – getytu. Badania aktywności katalitycznej jednoznacznie potwierdziły wysoką zdolność aplikacyjną niesferycznych nanocząstek  $Fe_3O_4$  w procesach degradacji zarówno rodaminy B jak i również błękitu metylenowego w środowisku zasadowym. Obserwacja ta jest istotna z punktu aplikacyjnego, gdyż większość doniesień literaturowych wskazuje na możliwość aplikacyjną nanocząstek magnetytu w zakresie niskich wartości pH. W przypadku z kolei zsyntezowanego materiału otrzymano stopień degradacji na poziomie 99,5% dla Rodaminy B oraz 97% dla błękitu metylenowego stosując stężenie nanocząstek równe 1 g/L oraz wspomagając proces regeneracji jonów  $Fe^{3+}$  przy użyciu światła UV o długości fali równej 365 nm. Wysoką wartość degradacji uzyskano dla obu barwników pomimo różnic związanych z ich interakcją z powierzchnią nanocząstek. W przypadku błękitu metylenowego zauważano silną adsorpcję jego cząsteczek na powierzchni niesferycznych nanocząstek  $Fe_3O_4$ . Jednakże w przypadku rodaminy B adsorpcja wynosiła jedynie 10%.

Zmianie uległ również typ reakcji degradacji. W przypadku błękitu metylenowego jego rozkład z zastosowaniem nanocząstek  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  można opisać reakcją pseudo pierwszego rzędu ze stałą reakcji równą  $0,0782 \text{ min}^{-1}$ . Rozkład rodaminy B z kolei opisany został reakcją pseudo zerowego rzędu ze stałą reakcji równą  $3,82 \cdot 10^{-4} \text{ mol}/(\text{dm}^3 \text{ min})$ .

Znacznie bardziej interesujące wyniki uzyskano w przypadku prób degradacji Sudanu I. Reakcje te prowadzono dla dwóch odmiennych systemów – typowej reakcji Fentona oraz reakcji Fentona wspomagananej światłem UV. Zaobserwowano nietypowe zmiany w wartości absorbancji, które powiązane zostały z dwuetapowym procesem dekoloryzacji roztworów zawierających barwnik azowy. Proces ten schematycznie przedstawiono na Rys. 13. Złożoność procesu związana jest z tworzeniem się dwóch produktów pośrednich – 4'-OH Sudan I oraz 6-OH Sudan I. Produkty te charakteryzują się podwyższoną absorpcją promieniowania widzialnego w stosunku do Sudanu I, co związane jest z występującym efektem hiperchromowym i obserwowanym na krzywych UV-Vis nieliniowym wpływem czasu reakcji na wartość absorbancji. W następnym etapie procesu zachodzi rozerwanie wiązania hydrazonowego i powstanie nowych produktów zawierających grupy hydroksylaminowe oraz oksymowe. W przypadku tego procesu zaobserwowano pozytywny wpływ regeneracji jonów  $\text{Fe}^{3+}$  występujących na powierzchni nanocząstek w wyniku naświetlania roztworu reakcyjnego.



**Rysunek 13.** Zaproponowany mechanizm hydroksylacji oraz rozkładu barwnika Sudan I (Przedruk z publikacji własnej [179])

Rozszerzenie przedstawionych powyżej (w publikacji [1] oraz [2]) badań opublikowane zostało w pracy [4] „*Influence of Magnetite Nanoparticles Shape and Spontaneous Surface Oxidation on the Electron Transport Mechanism*”. W publikacji tej opisano zarówno jak modyfikatory organiczne wpływają na kształt i stopień utlenienia powierzchni nanocząstek magnetytu oraz jak zmiany zachodzące na ich powierzchni i zmiany morfologii wpływają na właściwości magnetyczne oraz elektryczne nanocząstek Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

W celu opisu tych zmian nanocząstki magnetytu zsyntezowano w środowisku hydrofobowo-hydrofilowym w obecności dotychczas nieprzebadanych w reakcji współstrącania organicznych modyfikatorów – etylenodiaminy, chloraminy T oraz trifenylofosfiny. Czystość fazową oraz strukturę krystaliczną opisano z zastosowaniem dyfrakcji rentgenowskiej, analizy zdjęć mikroskopowych, a obecność modyfikatorów na powierzchni nanocząstek przebadano z wykorzystaniem spektroskopii w podczerwieni. Właściwości magnetyczne i elektryczne określono korzystając ze spektroskopii mössbauerowskiej, badań dielektrycznych z zastosowaniem szerokopasmowego spektroskopu dielektrycznego, oraz przy użyciu magnetometru VSM.

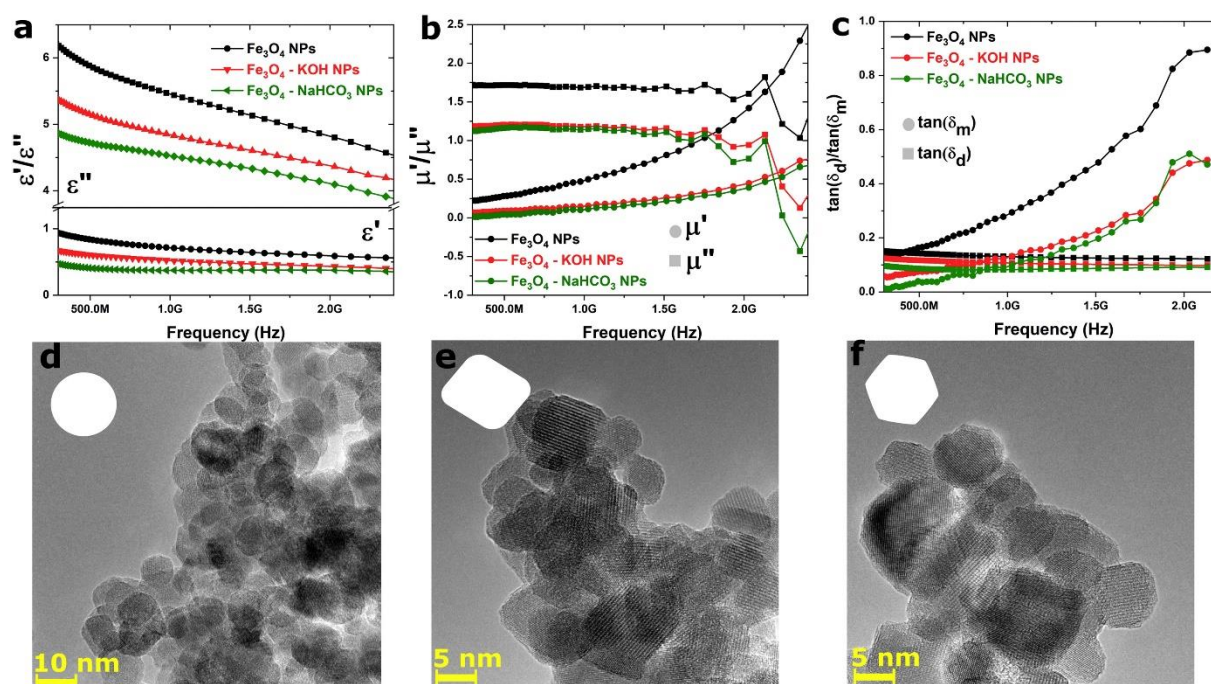
Nanocząstki zsyntezowane w obecności organicznych modyfikatorów charakteryzowały się kształtem kubicznym, a ich wielkość mieściła się w przedziale od 8,04 do 11,8 nm. Nanocząstki zsyntezowane w obecności trifenylofosfiny posiadały również znaczące odkształcenia wewnętrzne związane najprawdopodobniej z obecnością defektów strukturalnych. Proces spontanicznej funkcjonalizacji powierzchni podczas syntezy potwierdzony został dla nanocząstek Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> zsyntezowanych w obecności etylenodiaminy oraz chloraminy T. Trifenylofosfina w związku z tym działała jedynie jako związek modyfikujący wielkość i kształt nanomagnetytu. Ponadto, zastosowanie trifenylofosfiny pozwoliło uzyskać ultradrobne (9,6 ± 2,0 nm) nanocząstki o relatywnie dużej wartości magnetyzacji nasycenia na poziomie 55,2 emu/g i dużym przewodnictwie elektrycznym na poziomie 10<sup>-4</sup> S/cm w zakresie niskich częstotliwości. W przypadku nanocząstek zsyntezowanych bez modyfikatora, a także w obecności chloraminy T oraz etylenodiaminy zaobserwowano niskie przewodnictwo elektryczne (niższe około 1000-krotnie w porównaniu z nanocząstkami zsyntezowanymi w obecności trifenylofosfiny), a także wysoką wartość rzeczywistej składowej przenikalności elektrycznej. Obserwacja ta połączona została z obecnością zarówno warstwy utlenionej na powierzchni nanocząstek jak i ich spontanicznej funkcjonalizacji. Nanocząstki zsyntezowane w obecności chloraminy T charakteryzowały się również najmniejszą wartością magnetyzacji nasycenia na poziomie 44,7 emu/g. Na podstawie widm mössbauerowskich określono, iż nanocząstki syntezowane bez obecności modyfikatora oraz przy użyciu etylenodiaminy

charakteryzują się wysokim stopniem utlenienia powierzchni, a w przypadku zastosowania chloraminy T w produkcie znajdują się również nanocząstki niemagnetyczne (co związane jest z silnym utlenieniem nanocząstek podczas syntezy). Zastosowanie modelu przewodnictwa zaproponowanego w publikacji nr 1 pozwoliło określić mechanizm przewodnictwa dla materiałów utlenionych. W przypadku nanocząstek kubicznych o silnie utlenionej powierzchni sfunkcjonalizowanej etylenodiaminą oraz chloraminą T ruch elektronów w takim materiale może zostać opisany z zastosowaniem modelu CBH, podczas gdy sferyczne nanocząstki nie zawierające na swojej powierzchni żadnych ligandów charakteryzują się modelem OLPT. Oprócz znaczących zmian we właściwościach elektrycznych potwierdzono także, iż modyfikacja metody syntezy skutkuje otrzymaniem materiałów o zróżnicowanych właściwościach magnetycznych. Podczas gdy dla nanocząstek zsyntezowanych w obecności trifenylfosfiny koercja wynosiła zaledwie 8,7 Oe, w przypadku braku zastosowania modyfikatora organicznego jej wartość wynosiła aż 24,4 Oe. Ostatecznie w publikacji zaproponowano, że nanocząstki zsyntezowane przy użyciu trifenylfosfiny mogą zostać zastosowane przykładowo jako magnetyczne warstwy o wysokiej zdolności przekazu elektronu, a sferyczne nanocząstki magnetytu z wysoce utlenioną powierzchnią mogą być stosowane jako kondensatory z uwagi na dużą wartość rzeczywistej składowej przenikalności elektrycznej oraz relatywnie małą wartość tangensa strat dielektrycznych.

Opisana w rozdziale 4.4.3. możliwość zastosowania szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej w wyborze docelowych aplikacji nanomateriałów, a także możliwość kontrolowania właściwości magnetodielektrycznych nanocząstek magnetytu poprzez zmiany ich morfologii pokazana została w pracy [5] „*Microwave absorption by dextrin-magnetite nanocomposite in frequencies below 2.5 GHz: Role of magnetite content, shape and temperature on magneto-dielectric properties*”. Celem publikacji było zarówno opracowanie metod syntezy nanocząstek magnetytu o zróżnicowanej morfologii, wyznaczenie optymalnego stężenia nanostrukturalnego wypełnienia w kompozycie organiczno-nieorganicznym oraz opis wpływu zmian morfologii na wysokoczęstotliwościowe właściwości magnetodielektryczne oraz absorpcję promieniowania elektromagnetycznego. W poprzednich pracach wykazano, że zmiany zachodzące na powierzchni nanocząstek, takie jak jej spontaniczna funkcjonalizacja oraz utlenienie zmieniają istotnie właściwości dielektryczne takich nanomateriałów, zwłaszcza w zakresie niskich częstotliwości. W przypadku z kolei zmian strukturalnych wywołanych odpowiednio opracowaną metodą syntezy i obróbki termicznej nanocząstek magnetytu możliwe jest otrzymanie materiału o diametralnie różnych właściwościach elektrycznych (tzn. przewodnictwie elektrycznym) niż w przypadku prekursora w postaci ultradrobnych

nanocząstek. Publikacja [5] opisuje jak zmiany na powierzchni nanocząstek wywoływane krystalizacją cząstek w formy kubiczne wpływają na właściwości wysokoczęstotliwościowe kompozytów organiczno-nieorganicznych bazujących na amorficznej dekstrynie. Warto nadmienić, iż w badanym zakresie częstotliwości matryca polimerowa charakteryzowała się pomijalnymi wartościami absorpcji promieniowania, dlatego wszelkie obserwowane zmiany w takim kompozycie wynikały z dodatku nanocząstek o kontrolowanym kształcie.

W celu opisu zmian w morfologii nanocząstek magnetytu na ich właściwości wysokoczęstotliwościowe skorzystano z metody polegającej na pozostawieniu materiału po syntezie w roztworze reakcyjnym zawierającym dodatkowo modyfikatory nieorganiczne:  $\text{NaHCO}_3$  oraz  $\text{KOH}$ . Zmiany w strukturze oraz morfologii nanocząstek poddanych temu procesowi opisano bazując na analizie dyfrakcji elektronów, dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Na rys. 14 przedstawiono porównanie zdjęć wykonanych przy użyciu mikroskopu elektronowego wraz z właściwościami dielektrycznymi oraz magnetycznymi dla kompozytów zawierających 25% masowo nanocząstek w swojej strukturze.



**Rysunek 14.** Wpływ kształtu nanocząstek magnetytu na właściwości magnetodielektryczne nanokompozytów: (a) zmiany w wartościach zespolonej przenikalności elektrycznej, (b) zmiany w wartościach zespolonej przenikalności magnetycznej, (c) zmiany w tangensie strat oraz zdjęcia TEM wykonane dla nanocząstek niestarzonych (d) oraz starzonych w roztworze poreakcyjnym zawierającym  $\text{KOH}$  (e) oraz  $\text{NaHCO}_3$  (f) (Przedruk z publikacji własnej [180])

W pracy tej wykazano, iż nanocząstki sferyczne charakteryzują się dużymi stratami elektrycznymi oraz magnetycznymi warunkującymi wysoki poziom absorpcji promieniowania elektromagnetycznego w zakresie niskich częstotliwości (wartość parametru RL poniżej -10 dB została zaobserwowana dla częstotliwości pomiędzy 1,2 i 1,74 GHz, z minimum na poziomie -29,88 dB przy częstotliwości 1,44 GHz). Pokazano dalej, że dodatek tych nanocząstek na poziomie 50% masowych skutkuje otrzymaniem kompozytu, z maksimum absorpcji przy częstotliwości 1,9 GHz, dla której RL wynosiło -31,8 dB. Kompozyt ten czuły był również na zmiany temperatury, co związane jest z silną zależnością pomiędzy zespoloną przenikalnością elektryczną oraz zespoloną przenikalnością magnetyczną a temperaturą. Na podstawie przeprowadzonych analiz dla kompozytów zawierających 25% masowo wypełnienia nanostrukturalnego pokazano, że krystalizacja sferycznych nanocząstek magnetytu w formy kubiczne znacząco zmienia ich właściwości magnetodielektryczne oraz obniża możliwość absorpcji promieniowania elektromagnetycznego. Zmiany te związane są z rekrystalizacją powierzchni magnetytu. W przypadku nanocząstek sferycznych ich powierzchnia bogata jest w defekty strukturalne, co skutkuje wzrostem strat elektrycznych w szerokim zakresie częstotliwości. Dodatkowo reorientacja atomów na powierzchni takich nanocząstek skutkuje również zmianami w wartościach strat magnetycznych, co omówione zostało w poprzednich publikacjach.



## 5.2. Pełne teksty publikacji związanych z rozprawą doktorską

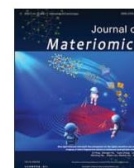
Journal of Materiomics 8 (2022) 150–155



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Materiomics

journal homepage: [www.journals.elsevier.com/journal-of-materiomics/](http://www.journals.elsevier.com/journal-of-materiomics/)



### Ultraslow electron-phonon scattering and polaron formation in magnetite

Adrian Radoń<sup>a, b, \*, 1</sup>, Dariusz Łukowiec<sup>b</sup>, Patryk Włodarczyk<sup>a, 1</sup>

<sup>a</sup> Łukasiewicz Research Network – Institute of Non-Ferrous Metals, Sowinskiego 5 St., 44-100, Gliwice, Poland

<sup>b</sup> Faculty of Mechanical Engineering, Silesian University of Technology, Konarskiego 18 a St., 44-100, Gliwice, Poland



#### ARTICLE INFO

##### Article history:

Received 2 January 2021  
Received in revised form  
14 March 2021  
Accepted 13 April 2021  
Available online 20 April 2021

##### Keywords:

Magnetite  
Drude model  
Power law  
Electrical conductivity  
Virtual free electron gas

#### ABSTRACT

The comprehensive analysis of AC electrical conductivity in magnetite was performed in order to find relations between the formation of polarons, phonons and conduction by a virtual free electron gas. The analysis performed here for the first time shows experimental data for the behavior of electrons for magnetite with the scattering time shifted to the GHz region. According to our study, the DC electrical conductivity can be described by the virtual free electron gas model, and high frequency conductivity can be described by the combination of the Drude model for disordered materials and Jonscher's universal power law. The observed peak at the imaginary part of AC conductivity was related to the scattering time of the electron-phonon coupling. This interaction between electrons and thermally formed phonons results in the formation of large polarons, and these are responsible for high frequency conductivity in magnetite.

© 2021 The Chinese Ceramic Society. Production and hosting by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

Magnetite is a semiconductor, in which the electron exchange between  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  ions is responsible for the small bandgap. Even though it has been studied widely for a long time, its unique properties mean that there will be much further research, especially research related to its magneto-electric properties [1–3]. For monocrystals, the electrical conductivity can reach 250 S/cm at room temperature, but in the case of polycrystalline samples, the conductivity is much smaller. As previously reported, the compressed, spherical magnetite nanoparticles are characterized by low electrical conductivity, i.e. below  $10^{-5}$  S/cm in the wide temperature range. In addition, the conductivity can be described well by the power law [4]. The characteristic plateau region at low frequencies and conductivity dispersion at higher frequencies were observed and attributed to two different mechanisms: accumulation of free charge carriers (electrons) on grain boundaries and conductivity in particles [5]. The same behavior was observed for other ferrites, even those which had been sintered and annealed at high temperatures [6–9]. The universal power law can be used to describe many different nonhomogeneous systems, such as

composites and other ceramic materials. This is related to two different mechanisms: accumulation of charge carriers on grain boundaries or other interfaces in the sample (such as electrode-sample interface, different two phases interface, matrix-filler interface, and also sample-pores/cracks interfaces), and conductivity in the grains [10]. The AC conductivity dispersion analysis in the high frequency range can provide some information about charge carrier motions in particular systems. For different materials it is possible to determine the conduction type by analysis of an  $n(T)$  parameter obtained from the universal power law, Eq. (1):

$$\sigma' = \sigma_J^0 + A_1 \omega^n \quad (1)$$

where  $\sigma'$  – real part of conductivity,  $\sigma_J^0$  – DC conductivity,  $A_1$  – preexponential factor,  $n$  – Jonscher parameter,  $\omega$  – angular frequency.

This model can describe conduction mechanisms such as: correlated barrier hopping (CBH), quantum mechanical tunneling (QMT), non-overlapping small polaron tunneling (NSPT), overlapping large polaron tunneling (OLPT). However, when we analyze a homogenous system without any well-defined interfaces, the possibility of using the universal power law is limited. There are no interfaces such as grain boundaries that can be polarized by electrons present in the system, however the other defects, impurities and dislocations can be still presented in the sample [10]. In this

\* Corresponding author. Łukasiewicz Research Network – Institute of Non-Ferrous Metals, Sowinskiego 5 St., 44-100, Gliwice, Poland.

E-mail address: [adrianr@imn.gliwice.pl](mailto:adrianr@imn.gliwice.pl) (A. Radoń).

Peer review under responsibility of The Chinese Ceramic Society.

<sup>1</sup> These authors contributed equally to this work.

<https://doi.org/10.1016/j.jmat.2021.04.008>

2352-8478/© 2021 The Chinese Ceramic Society. Production and hosting by Elsevier B.V. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

study the homogenization of the structure and reduction of the number of grain boundaries by isothermal annealing of compressed ultrafine nanoparticles was performed. This was in order to analyze the behavior of electrons in such an altered system.

Different synthesis methods of ultrafine ferrites were proposed in the literature. For example, the solvothermal synthesis in presence of oleic acid can be successfully used in the synthesis of ultrafine (5–15 nm)  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  NPs [11] and low temperature decomposition of iron glycerolate in the synthesis of sub 10 nm  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs [12]. In this study the ultrafine magnetite nanoparticles were synthesized using the co-precipitation method. For this purpose 40 mmol of  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and 20 mmol of  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  were dissolved in 200 ml of deionized water (DI). This solution was then heated up to 328 K under a continuous sonication process to remove the residual oxygen. Afterwards the resultant 50 ml of 4 M NaOH solution was added into the iron ions source and sonicated for an extra 10 min. The synthesized nanoparticles were purified by the filtration process using a quantitative filtering paper, washed twice with DI water, ethanol and acetone and dried at 333 K for 2 h. The samples in the form of pellets with a diameter equal to 10 mm and height below 1 mm were obtained using a hydraulic press with pressure equal to 10 bar. Isothermal annealing at 773 and 873 K were then performed using a vacuum furnace with a heating rate equal to 200 K/h and annealing time equal to 2 h.

For the compressed magnetite nanoparticles, Fig. 1A, the complex conductivity follows the universal power law. The same situation can be observed for the sample annealed at 773 K, however the conductivity drastically increased; especially at lower frequencies. The different behavior was observed for the sample annealed at 873 K. The conductivity increased greatly, with a drop in the real part of the conductivity and a peak at the imaginary one (Fig. 1A and B), observed in the GHz region. Interestingly, that behavior had never been observed before for ferrites. For example, Hcini *et al.* synthesized  $\text{T}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $T = \text{Ni, Mg}$ ) ferrite nanoparticles, compressed into pellets and sintered at high temperatures (above 1000 K) over a long time (more than 24 h). Despite this, the electrical conductivity was well described by the universal power law [8]. The same situation was observed for  $\text{Ni}_{0.4}\text{Cd}_{0.3}\text{Zn}_{0.3}\text{Fe}_2\text{O}_4$  sintered at different temperatures [13]. The description of conductivity by the universal power law is backed by phenomenological Koop's theory proposed in 1951 [14]. In this theory conductivity in nonhomogeneous inorganic materials, such as sintered ferrites, is related to the DC conductivity at low

frequencies due to poorly conductive grains. With the increasing frequency, the electrons' movement through the grains becomes impossible (the time needed for this process is too short) and the grains achieve higher conductivity. The same behavior can be observed for compressed magnetite nanoparticles. The analysis of the temperature dependent complex conductivity (Fig. 1C and D) confirms that the electrical conductivity follows the universal power law over a wide temperature range. The question is why the same theory cannot be used to describe the electrical conductivity in magnetite nanoparticles annealed for 2 h at 873 K? For this sample, the Drude response (drop from constant value in the  $\sigma'$  and peak in  $\sigma''$  spectra) was observed over a wide temperature range (Fig. 1E and F).

To address this question, a structural analysis was performed. Firstly, in Fig. 2A, X-ray diffraction (XRD) patterns were presented for both prepared and annealed magnetite nanoparticles. Both patterns were well described by the magnetite phase, however, after annealing, the broad diffraction peaks, characteristic for nanostructure materials, became much narrower. It was suggested this caused crystal growth of the particles. In order to confirm crystal growth, the high-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF STEM) and transmission electron microscopy (TEM) images together with the selected area electron diffraction (SAED) patterns for magnetite nanoparticles before and after annealing at 873 K were obtained and presented in Fig. 2 B-E. The ultrafine size of as-synthesized nanoparticles with an average size equal to  $9.8 \pm 3.1$  nm can be confirmed on the basis of the histogram of the particle size distribution obtained from the analyzed images (Fig. 2B, C and Fig. S1). The ring pattern characteristic of polycrystalline materials was also observed in the SAED pattern. The changes in the structure of the magnetite nanoparticles can be easily seen for the sample annealed at 873 K (Fig. 2 D and E). The nanoparticles have grown and the well-formed crystalline structure can be seen. Interestingly, the boundaries between particles cannot be easily determined. According to those results, the synthesized material cannot be treated as a single crystal (the SAED pattern is also typical for a polycrystalline sample, however the intensity of some diffraction spots increased) and cannot be treated as other sintered ferrites with well visible grain boundaries. The annealing of ultrafine nanoparticles with an average size below 10 nm has resulted in the formation of a polycrystalline material with no well-defined boundaries between the particles. Therefore, the question arises. If the AC electrical

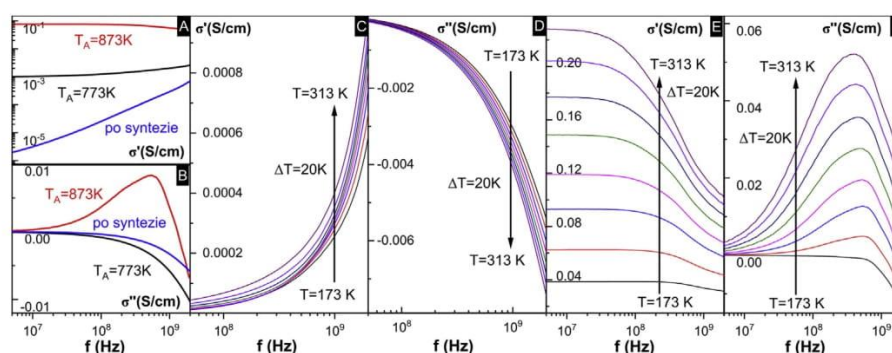
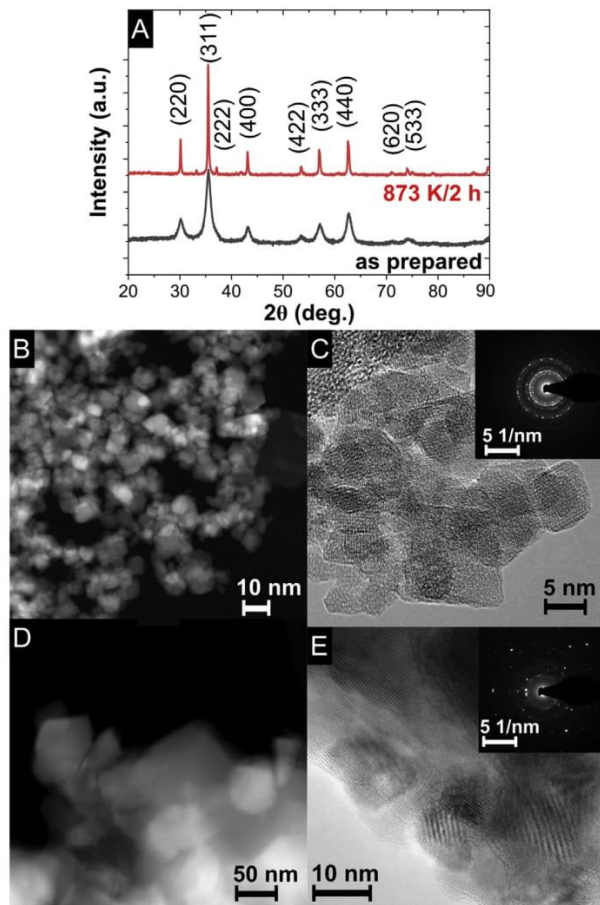


Fig. 1. Complex electrical conductivity of magnetite with modified structure:

**A**, real part of complex electrical conductivity for magnetite nanoparticles before (as prepared) and after annealing for 2 h at 773 and 873 K; **B**, imaginary part of complex electrical conductivity for magnetite nanoparticles before (as prepared) and after annealing for 2 h at 773 and 873 K; **C**, temperature induced changes in real part of complex electrical conductivity for compressed magnetite nanoparticles; **D**, temperature induced changes in imaginary part of complex electrical conductivity for compressed magnetite nanoparticles; **E**, temperature induced changes in real part of complex electrical conductivity for compressed magnetite nanoparticles annealed at 873 K for 2 h; **F**, temperature induced changes in imaginary part of complex electrical conductivity for compressed magnetite nanoparticles annealed at 873 K for 2 h.



**Fig. 2.** Structural analysis:

**A,** XRD patterns of as prepared magnetite nanoparticles and annealed at 873 K for 2 h with marked Miller indices characteristic for magnetite spinel phase; **B,** HAADF STEM image of ultrafine magnetite nanoparticles; **C,** TEM image of ultrafine magnetite nanoparticles (inset shows SAED pattern); **D,** HAADF STEM image of magnetite nanoparticles annealed at 873 K for 2 h; **E,** TEM image of ultrafine magnetite nanoparticles annealed at 873 K for 2 h (inset shows SAED patterns).

conductivity does not follow the universal power law and if the crystal structure of individual particles passes into each other without visible boundaries, can we still talk about DC conductivity arising from the conductivity across grain boundaries?

Before the above analysis was carried out, the conduction mechanism in the sample annealed at 773 K was investigated. As mentioned above, for this sample the experimental data follows the universal power law. The analysis was performed using Eq. (1) in accordance with this law. The analysis results are presented in Fig. 3. Unfortunately, despite the good agreement between experimental data and the theoretical curve where  $R^2 = 0.990$ , the shape of the simulated curve differs from the shape of the measured data. According to the results, we propose the *modified universal power law* Eq. (2), which can be used to simultaneously fit both real and imaginary parts of the complex conductivity:

$$\sigma^* = \sigma_j^0 + A_1 \omega^n - iA_2 \omega^n \quad (2)$$

It was found that the results (red curve in Fig. 3) showed good agreement with the measured data,  $R^2 = 0.999$ , and the shape of

the simulated curve was in good agreement with the observed  $\sigma^*(f)$  behavior. This in turn is related to the simultaneous adjustment of the fitted parameters to the real and imaginary parts. The fitted data in the wide temperature range has been presented in Fig. S2A and B and the fitted parameters in Table S1. Interestingly, the  $n(T)$  behavior is also different for these models; see insets in Fig. 3. The parameter  $n(T)$  obtained from the modified universal power law indicates that the conductivity in this magnetite is associated with the correlated barrier hopping between two localized states and this can be attributed to the electron hopping between  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  ions.

For semiconductors and metals, the applicability of the Drude model was confirmed especially for the THz region [15]. Dressel and Scheffler highlighted a very important problem. The data obtained at THz regions is very poor and in order to perform a more sophisticated analysis, high-quality data is needed. The data can be obtained, for example, for heavy fermionic materials which are strongly correlated materials. The strong interaction between electrons change their effective mass and shifts the scattering rate to lower frequencies. The Drude response in the microwave region was already observed for  $\text{UPd}_2\text{Al}_3$ . However, the most visible response was observed for ultralow temperatures; even lower than 10 K [16,17]. This is the first time that the Drude response was observed for frequencies lower than 1 GHz and at high temperatures, even above room temperature. To confirm the suitability of the Drude model to describe the electron behavior, fitting of complex AC conductivity was performed for curves recorded at 263 K. As can be seen in Fig. S2C the experimental data cannot be fitted by a simple Drude model.

Taking this result into account, the homogenized magnetite nanoparticles can still be treated as a very disordered material, and so the generalized Drude model, Eq. (3) was applied [15,18]:

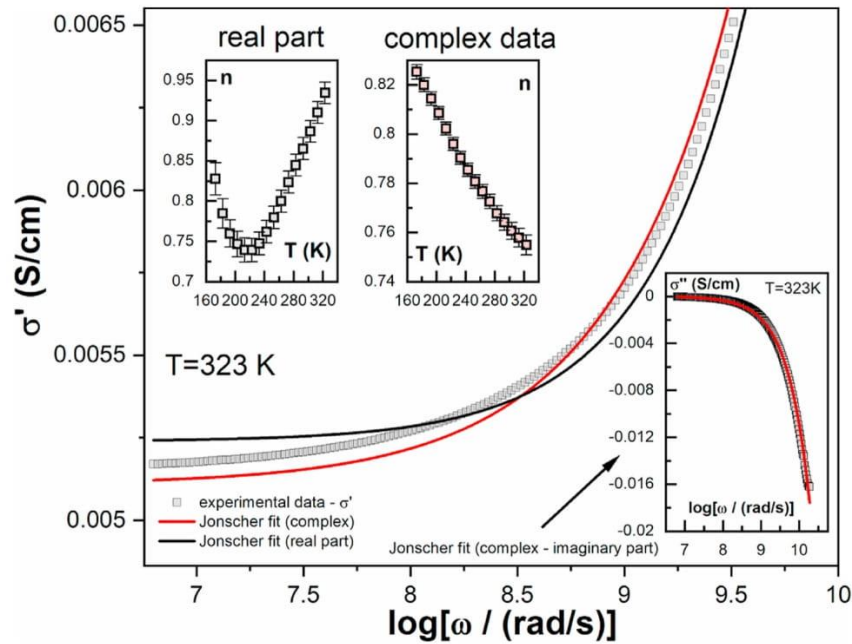
$$\sigma^* = \frac{\sigma_D^0}{[1 - (i\omega\tau)^{1-\alpha}]^\beta} \quad (3)$$

where  $\alpha$  – broadening parameter,  $\beta$  – asymmetry parameter.

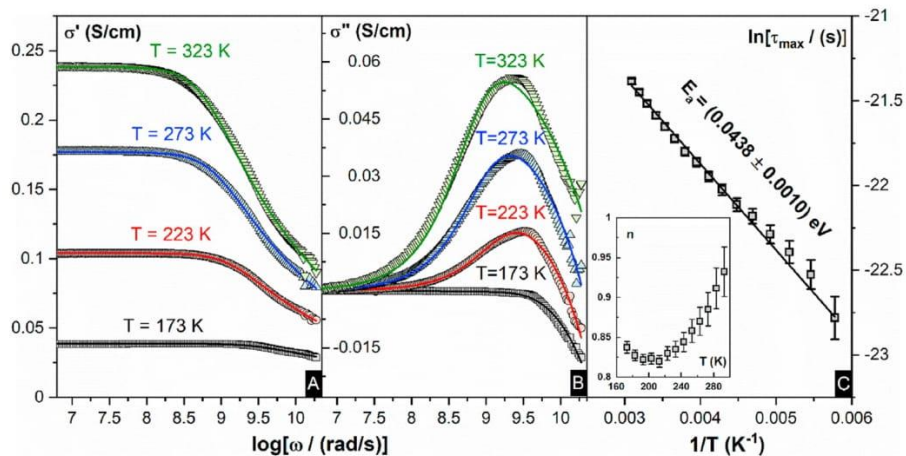
There was good agreements between the fitted data and the low-frequency experimental data, however, some deviations in the high-frequency region were observed. In 1979 Šimša used the Drude-Zener theory to describe the optical properties of charge carriers in magnetite, however this theory did not explain the observed behavior satisfactorily [19]. The application of the small polaron theory also results in some differences between experimental and theoretical data and was explained by the possibility of the existence of both mechanisms in magnetite. According to this, we proposed the *double-nature of conductivity* expressed by the equation which is the sum of the modified universal power law and generalized Drude model for AC conductivity, Eq. (4):

$$\sigma^* = \sigma_j^0 + A_1 \omega^n - iA_2 \omega^n + \frac{\sigma_D^0}{[1 - (i\omega\tau)^{1-\alpha}]^\beta} \quad (4)$$

As can be seen in Fig. S2C, the proposed equation can be used to fit experimental data in a wide frequency range. The applicability of this model in a wide temperature range was also confirmed (Fig. 4A and B; Fig. S2D and E). Moreover, the strong contribution from the power law, especially visible on the imaginary part of the electrical conductivity at high frequencies and low temperatures, can be fitted well. The parameters determined from the fit were listed in Table S2. The usage of the universal power law and Drude model enabled the confirmation that low-frequency DC conductivity can be attributed to the tunneling electrons, which form the virtual free



**Fig. 3.** Modification of universal power law: Comparison of fitting process according to the simple universal power law (black solid line) and modified universal power law (red solid line); top insets represent the  $n(T)$  behavior determined on the basis of fitting only of real part of complex conductivity (according to universal power law) and on the basis of fitting using modified universal power law (using complex data); bottom insets presents the fit of the imaginary part of complex conductivity.

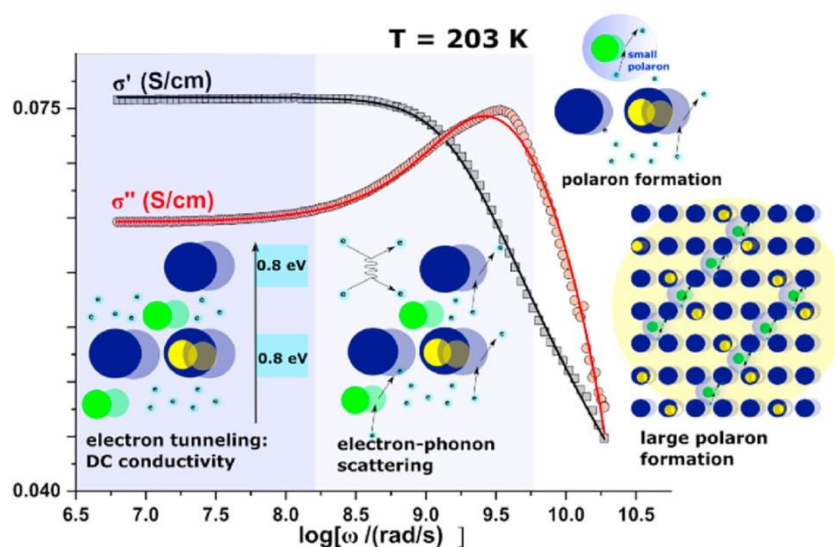


**Fig. 4.** Drude response and electron-phonon scattering in magnetite: **A**, real part of complex electrical conductivity measured for magnetite nanoparticles annealed at 873 K for 2 h fitted using Eq. (4) (solid lines); **B**, imaginary part of complex electrical conductivity measured for magnetite nanoparticles annealed at 873 K for 2 h fitted using Eq. (4) (solid lines); **C**, activation energy of electron-phonon scattering determined using  $\tau_{\max}$  (inset shows the  $n(T)$  behavior characteristic for OLPT conduction model).

electron gas; the contribution by grains from the conductivity is negligible, especially in the high temperature region, Fig. S2F. On the other hand, the usage of the universal power law enabled confirmation that above the  $\sigma''$  peak the conductivity is related to the overlapping large polaron tunneling; the value of parameter  $n$  firstly decreases and then increases with increasing temperature, see inset in Fig. 4C.

Some deviations between model and experimental data were observed just for the peak of  $\sigma''$  and may be attributed to the more complex nature of the process related to the interaction of polarons

when induced in a magnetite magnetic field, formation of magnetic polarons and influences of the magnetic field on the acoustic electron-phonon interaction [20–22]. The temperature-dependent scattering time suggests that the main source of the electron scattering is phonon scattering. The scattering time defines how long the electrons are becoming accelerated by the electric field until they collide and change directions and/or energy. For systems with a Drude response observed at ultralow temperatures (especially near 0 K) this process can be negligible. In the case of homogenized magnetite, in which the Drude response is observed



**Fig. 5.** Electrons behavior in magnetite: Schematic representation of electron behavior in homogenized magnetite nanoparticles: low frequency DC conductivity related to the formation of virtual free electron gas,  $\sigma''$  peak associated with electron-phonon scattering and high-frequency conductivity by overlap of large polarons tunneling.

even above room temperature and the GHz region, the number of phonons created by vibrations of atoms in a crystal lattice is very high, and scattering can occur. Moreover, the high-temperature activation energy of electron-phonon scattering and large polaron formation was determined according to the Arrhenius equation using calculated relaxation times  $\tau_{\max}$  (presented in Table S3). As can be seen in Fig. 4C, this energy is very low, i.e. 44 meV. Moreover, the number of hopping electrons increases with increasing temperature, increasing the behavior of the DC conductivity. These electron-phonon interactions result in the shift of scattering time to lower frequencies. It should be noted that the other scattering types such as the ionized impurity scattering can be observed, however in the analyzed temperature range the phonon-electron scattering should have the highest impact on the observed electron behavior, especially on the polaron formation. The formation and conductivity by polarons was proposed and confirmed for optical conductivity in magnetite [23,24]. However, in this study its formation under electron-phonon scattering was visible at low frequency, whereas the experimental data is noise-free. Moreover, the optical DC conductivity was related to small polaron hopping, whereas in our study the visible transition can be determined between conduction by electrons (in the Drude response) and by large polarons above the GHz region. The proposed conduction model is presented schematically in Fig. 5. The application of the modified universal power law – generalized Drude combined model enabled confirmation that the DC electrical conductivity in magnetite without well-formed grain boundaries is related to the electron tunneling. Further, these electrons can be treated like a virtual free electron gas. With increasing frequency, only electron-phonon scattering may occur. This scattering is responsible for the drop in the real part of the complex conductivity and peak formation in the imaginary part. Increasing the frequency further leads to the change of conduction mechanisms. The probability of electron tunneling becomes very low. Electrons are moving through the crystal where the atoms are oscillating about their equilibrium positions (thermal vibrations). The interactions between electrons and phonons generate polarons. Consequently, the high quantity of polarons results in the formation of large polarons, which are responsible for electrical conductivity in the high-frequency region.

#### Data availability

The raw/processed data required to reproduce these findings cannot be shared at this time due to technical or time limitations.

#### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### Acknowledgements

This work was supported by the Polish Ministry of Science and Higher Education [grant number 0220/DIA/2018/470]; and the National Science Center, Poland [grant number 2016/23/B/ST/03405].

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2021.04.008>.

#### References

- [1] Baldini E, Belvin CA, Rodriguez-Vega M, Ozel IO, Legut D, Kozłowski A, et al. Discovery of the soft electronic modes of the trimeron order in magnetite. *Nat Phys* 2020. <https://doi.org/10.1038/s41567-020-0823-y>.
- [2] Yuan K, Lee SS, Cha W, Ulvestad A, Kim H, Abdilla B, et al. Oxidation induced strain and defects in magnetite crystals. *Nat Commun* 2019. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-08470-0>.
- [3] Sahling S, Lorenzo JE, Remenyi G, Marin C, Katkov VL, Osipov VA. Heat capacity signature of frustrated trimerons in magnetite. *Sci Rep* 2020. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-67955-x>.
- [4] Radoń A, Łukowiec D, Kremzer M, Mikula J, Włodarczyk P. Electrical conduction mechanism and dielectric properties of spherical shaped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by co-precipitation method. *Materials* 2018. <https://doi.org/10.3390/ma11050735>.
- [5] Jonscher AK. The "universal" dielectric response. *Nature* 1977. <https://doi.org/10.1038/267673a0>.
- [6] Radoń A, Hawelek Ł, Łukowiec D, Kubacki J, Włodarczyk P. Dielectric and electromagnetic interference shielding properties of high entropy (Zn,Fe,-Ni,Mg,Cd)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite. *Sci Rep* 2019. <https://doi.org/10.1038/s41598-019->

- 56586-6.
- [7] Chand P, Vaish S, Kumar P. Structural, optical and dielectric properties of transition metal (MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>; M = Co, Ni and Zn) nanoferrites. *Phys B Condens Matter* 2017. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.08.060>.
- [8] Hcini S, Selmi A, Rahmouni H, Omri A, Bouazizi ML. Structural, dielectric and complex impedance properties of T<sub>0.6</sub>Co<sub>0.4</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (T=Ni, Mg) ferrite nanoparticles prepared by sol gel method. *Ceram Int* 2017. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.055>.
- [9] Kakade SG, Ma YR, Devan RS, Kolekar YD, Ramana CV. Dielectric, complex impedance, and electrical transport properties of erbium (Er<sup>3+</sup>) ion-substituted nanocrystalline, cobalt-rich ferrite (Co<sub>1-x</sub>Fe<sub>1.9-x</sub>Er<sub>x</sub>O<sub>4</sub>). *J Phys Chem C* 2016. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11188>.
- [10] Kakade SG, Kambale RC, Kolekar YD, Ramana CV. Dielectric, electrical transport and magnetic properties of Er<sup>3+</sup> substituted nanocrystalline cobalt ferrite. *J Phys Chem Solid* 2016. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2016.03.015>.
- [11] Ansari SM, Sinha BB, Phase D, Sen D, Sastry PU, Kolekar YD, et al. Particle size, morphology, and chemical composition controlled CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with tunable magnetic properties via oleic acid based solvothermal synthesis for application in electronic devices. *ACS Appl Nano Mater* 2019. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b02009>.
- [12] Bartůnek V, Průcha D, Švecová M, Ulbrich P, Huber Š, Sedmidubský D, et al. Ultrafine ferromagnetic iron oxide nanoparticles: facile synthesis by low temperature decomposition of iron glycerolate. *Mater Chem Phys* 2016. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2016.06.007>.
- [13] Mechi N, Mallah A, Hcini S, Bouazizi ML, Boudard M, Dhahri A. Effects of sintering temperature on microstructural, magnetic, and impedance spectroscopic properties of Ni<sub>0.4</sub>Cd<sub>0.3</sub>Zn<sub>0.3</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrites. *J Supercond Nov Magnetism* 2020. <https://doi.org/10.1007/s10948-019-05416-x>.
- [14] Koops CG. On the dispersion of resistivity and dielectric constant of some semiconductors at audiofrequencies. *Phys Rev* 1951. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.83.121>.
- [15] Dressel M, Scheffler M. Verifying the Drude response. *Ann Phys* 2006. <https://doi.org/10.1002/andp.200510198>.
- [16] Scheffler M, Dressel M, Jourdan M, Adrian H. Extremely slow Drude relaxation of correlated electrons. *Nature* 2005. <https://doi.org/10.1038/nature04232>.
- [17] Truncic CJS, Huttema WA, Turner PJ, Özcan S, Murphy NC, Carrière PR, et al. Nodal quasiparticle dynamics in the heavy fermion superconductor CeCoIn<sub>5</sub> revealed by precision microwave spectroscopy. *Nat Commun* 2013. <https://doi.org/10.1038/ncomms3477>.
- [18] Jeon TI, Grischkowsky D, Mukherjee AK, Menon R. Electrical and optical characterization of conducting poly-3-methylthiophene film by THz time-domain spectroscopy. *Appl Phys Lett* 2001. <https://doi.org/10.1063/1.1427754>.
- [19] Šimša Z. Optical properties of charge carriers in magnetite and Mn ferrites. *Phys Status Solidi* 1979. <https://doi.org/10.1002/pssb.2220960211>.
- [20] Huang HY, Chen ZY, Wang RP, De Groot FMF, Wu WB, Okamoto J, et al. Jahn-Teller distortion driven magnetic polarons in magnetite. *Nat Commun* 2017. <https://doi.org/10.1038/ncomms15929>.
- [21] Fobasso MFC, Fotue AJ, Kenfack SC, Ekengue CM, Ngoufack CDG, Akay D, et al. Laser light and external magnetic field control of polaron in asymmetric quantum dot. *Superlattice Microst* 2019. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2018.12.023>.
- [22] Svizhenko A, Balandin A, Bandyopadhyay S, Strosio M. Electron interaction with confined acoustic phonons in quantum wires subjected to a magnetic field. *Phys Rev B Condens Matter* 1998. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.4687>.
- [23] Degiorgi L, Wachter P, Ihle D. Small-polaron conductivity in magnetite. *Phys Rev B* 1987. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.35.9259>.
- [24] Ihle D, Lorenz B. Small-polaron band versus hopping conduction in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *J Phys C Solid State Phys* 1985. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/18/21/004>.



**Adrian Radoń** is a PhD student at the Faculty of Mechanical Engineering, Silesian University of Technology, Poland, and specialist in the Department of Functional Materials of Lukasiewicz Research Network - Institute of Non-Ferrous Metals. His research focuses on the synthesis of nanostructured materials, studies of catalytic activity, magnetic properties, absorption of electromagnetic radiation, and dielectric spectroscopy of inorganic materials. He has published more than 30 publications in international scientific journals. His current work involves the development of materials with unique magnetoelectric properties and a description of the charge carriers' motions in inorganic materials.

# **Ultralow electron-phonon scattering and polaron formation in magnetite**

(Supporting information)

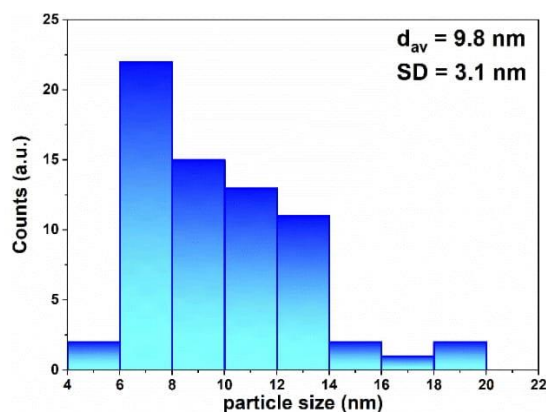
**Adrian Radoń<sup>1,2,\*</sup>, Dariusz Łukowiec<sup>2</sup> and Patryk Włodarczyk<sup>1,\*</sup>**

<sup>1</sup> *Łukasiewicz Research Network – Institute of Non-Ferrous Metals, Sowinskiego 5 St., 44-100 Gliwice, Poland*

<sup>2</sup> *Faculty of Mechanical Engineering, Silesian University of Technology, Konarskiego 18 a St., 44-100 Gliwice, Poland*

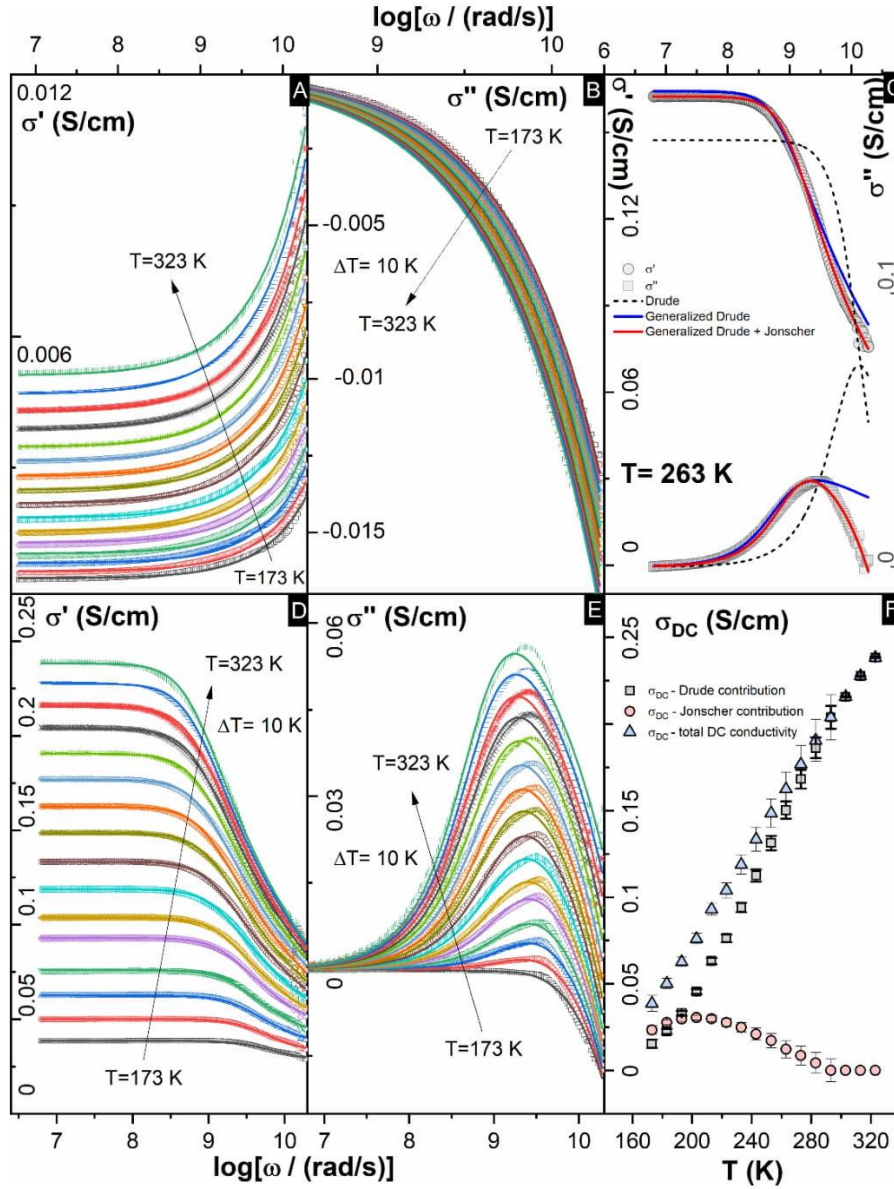
**Structure analysis:** The phase purity and crystalline structure of magnetite nanoparticles before and after annealing were determined on the basis of X-ray diffraction (XRD) patterns. The measurements were performed for powdered samples using a Rigaku MiniFlex 600 X-ray diffractometer with a copper tube, Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 0.15406$  nm), a tube voltage of 40 kV, and a current of 15 mA, using a D/teX Ultra silicon strip detector. To analyze changes induced by isothermal annealing in the magnetite structure and morphology analysis of scanning transmission electron microscopy (STEM) and transmission electron microscopy (TEM) images was performed. Additionally, the selected area electron diffraction (SAED) patterns were recorded for the samples in order to determine the influence of the heat treatment on the crystalline structure. To visualize the structure homogenization in the STEM mode, analysis of high-angle annular dark-field (HAADF) image was performed. The average size of as-synthesized nanoparticles was determined on the basis of measurements of the particle sizes from 8 TEM images. The as-synthesized magnetite nanoparticles were dispersed in ultrapure ethanol and a few drops put onto a lacey carbon film on a copper grid. A similar procedure was used to visualize the structure in an annealed sample which was firstly hand powdered in an agate mortar.

**Dielectric measurements and data analysis:** The dielectric spectra in the  $10^6 - 10^9$  Hz frequency range was measured using a Concept 81 dielectric spectrometer, equipped with Keysight 4991E analyzers and a Novocool temperature control system. Measurements were performed over a wide temperature range from 173 to 323 K with  $\Delta T = 10$  K. The surface of the magnetite samples after annealing were manually polished to ensure good contact between electrodes and sample. The dielectric spectrometer was calibrated before each measurement. To confirm the unusual behavior of magnetite annealed at 873 K for 2 hours, three samples were investigated.



**Figure S1.** The histogram of the particle size distribution obtained from analysis of TEM images of as prepared ultrafine Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles





**Figure S2. Fitting process of complex electrical conductivity**

**A**, real part of complex electrical conductivity of magnetite nanoparticles annealed at 773K for 2 h fitted using modified universal power law; **B**, imaginary part of complex electrical conductivity of magnetite nanoparticles annealed at 773K for 2 h fitted using modified universal power law; **C**, complex electrical conductivity measured for magnetite nanoparticles homogenized at 873 K for 2h fitted using Drude model, generalized Drude model and modified universal power law – generalized Drude combined model; **D**, real part of complex electrical conductivity of magnetite nanoparticles annealed at 873K for 2 h fitted using modified universal power law – generalized Drude combined model; **E**, imaginary part of complex electrical conductivity of magnetite nanoparticles annealed at 873K for 2 h fitted using modified universal power law – generalized Drude combined model; **F**, comparison of contribution from DC electrical conductivity calculated from Drude and Jonscher parts of the combined model

**Table S1. Modified universal power law**

Fitting parameters obtained for magnetite nanoparticles annealed at 773 K by 2h.

T (K)	$\sigma_{\text{J power}}^0$ (S/cm)	standard error	n	standard error
173	4.61032E-4	8.79244E-6	0.82524	0.00292
183	6.20041E-4	8.69625E-6	0.81994	0.00279
193	8.09435E-4	8.73239E-6	0.81434	0.00271
203	0.00103	8.87608E-6	0.80848	0.00266
213	0.00128	9.08778E-6	0.80215	0.00263
223	0.00155	9.35296E-6	0.79592	0.00261
233	0.00185	9.69376E-6	0.79029	0.00262
243	0.00218	1.01598E-5	0.78539	0.00266
253	0.00249	1.07431E-5	0.7807	0.00272
263	0.0028	1.13934E-5	0.77666	0.0028
273	0.00315	1.2328E-5	0.77261	0.00293
283	0.00347	1.34635E-5	0.76777	0.00309
293	0.00387	1.47331E-5	0.76413	0.00329
303	0.00427	1.61428E-5	0.76061	0.0035
313	0.00468	1.78287E-5	0.75786	0.00377
323	0.00511	1.98033E-5	0.7549	0.00408

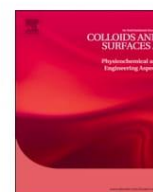
**Table S2. Modified universal power law – generalized Drude combined model**

Fitting parameters obtained for magnetite nanoparticles annealed at 873 K by 2h.

T (K)	$\sigma_{\text{D}}^0$ (S/cm)	standard error	$\sigma_{\text{J}}^0$ (S/cm)	standard error	n	standard error	b	standard error
173	0.01546	0.00241	0.02319	0.00241	0.83762	0.00719	0.43848	0.09881
183	0.02253	0.00145	0.02763	0.00145	0.82723	0.00681	0.50939	0.05223
193	0.03291	0.00138	0.02967	0.00137	0.82207	0.00661	0.47813	0.03227
203	0.04552	0.00149	0.03046	0.00149	0.82316	0.00674	0.43167	0.02271
213	0.06314	0.0018	0.02987	0.0018	0.81985	0.00737	0.38633	0.01747
223	0.07633	0.00222	0.02758	0.00221	0.82969	0.00844	0.35217	0.01597
233	0.09406	0.00277	0.02478	0.00276	0.83506	0.01002	0.32363	0.01474
243	0.11256	0.00347	0.02085	0.00346	0.84414	0.01208	0.29947	0.01413
253	0.13137	0.0041	0.01717	0.00408	0.85801	0.01464	0.28487	0.01355
263	0.15031	0.00491	0.0121	0.00489	0.86992	0.01746	0.26863	0.01326
273	0.16824	0.00546	0.00857	0.00544	0.88516	0.02102	0.26122	0.01284
283	0.18643	0.00603	0.00412	0.00601	0.91165	0.02566	0.25433	0.01246
293	0.20383	0.00657	3.90E-5	0.00654	0.93237	0.03132	0.24958	0.0122
303	0.2157	0.00833	4.20E-14	0.00786	0.95053	0.04321	0.25253	0.01296
313	0.22763	1.78E-4	2.87E-28	-	0.98056	-	0.25571	0.00134
323	0.23826	1.93E-4	1.52E-20	-	1	-	0.25986	0.00136

**Table S3.  $\tau_{\max}$  calculated from  $\tau$  and  $b$  parameters**

<b>T (K)</b>	<b><math>\tau</math> (s)</b>	<b>standard error</b>	<b><math>\tau_{\max}</math> (s)</b>
173	2.45186E-10	2.23245E-11	1.27E-10
183	2.81284E-10	1.3954E-11	1.65E-10
193	3.38065E-10	1.13517E-11	1.88E-10
203	4.07929E-10	1.06565E-11	2.09E-10
213	4.97473E-10	1.10888E-11	2.33E-10
223	5.74257E-10	1.26338E-11	2.49E-10
233	6.73511E-10	1.48192E-11	2.72E-10
243	7.76538E-10	1.75735E-11	2.94E-10
253	8.82229E-10	2.03026E-11	3.20E-10
263	9.86326E-10	2.34403E-11	3.41E-10
273	1.09054E-9	2.61829E-11	3.68E-10
283	1.19581E-9	2.8991E-11	3.94E-10
293	1.30048E-9	3.19085E-11	4.22E-10
303	1.38141E-9	2.92939E-11	4.53E-10
313	1.46245E-9	1.67074E-11	4.84E-10
323	1.53975E-9	1.76384E-11	5.17E-10



# Influence of magnetite nanoparticles surface dissolution, stabilization and functionalization by malonic acid on the catalytic activity, magnetic and electrical properties

Adrian Radoń<sup>a,\*</sup>, Sylwester Łoński<sup>b</sup>, Mariola Kądziołka-Gaweł<sup>c</sup>, Piotr Gębara<sup>d</sup>, Mateusz Lis<sup>e</sup>, Dariusz Łukowiec<sup>e</sup>, Rafał Babilas<sup>e</sup>

<sup>a</sup> Łukasiewicz Research Network - Institute of Non-Ferrous Metals, Sowinskiego 5 St., 44-100 Gliwice, Poland

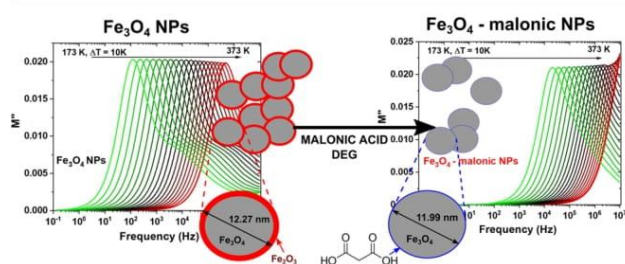
<sup>b</sup> Faculty of Energy and Environmental Engineering, Silesian University of Technology, Konarskiego 18 St., 44-100 Gliwice, Poland

<sup>c</sup> A. Chelkowski Institute of Physics, University of Silesia, 75 Pułku Piechoty 1A St., 41-500 Chorzów, Poland

<sup>d</sup> Institute of Physics, Czestochowa University of Technology, al. Armii Krajowej 19, 42-200 Czestochowa, Poland

<sup>e</sup> Faculty of Mechanical Engineering, Silesian University of Technology, Konarskiego 18 a St., 44-100 Gliwice, Poland

## GRAPHICAL ABSTRACT



## ARTICLE INFO

**Keywords:**  
magnetite nanoparticles  
Fenton process  
functionalization  
electrical conductivity  
capping agent

## ABSTRACT

Stabilization and modification of magnetite nanoparticles synthesized by the co-precipitation method were presented in these studies. The role of chemical treatment on the structure and properties of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles was described. It was noted, that the functionalization of nanoparticles surface by malonic acid has a negative impact on the catalytic activity in Fenton and photo-Fenton processes. The decolorization rate decreases from 86% to 35% and from 93% to 85.5% at the same reaction time for these processes, respectively. However, the magnetite nanoparticles stabilized by malonic acid have higher saturation magnetization and electrical conductivity. These changes were related to the removal of the oxidized surface layer and to the stabilization of iron ions by malonic acid molecules, which was confirmed by the analysis of Mössbauer spectra. The proposed modification also allowed to reduce the size of the agglomerated nanoparticles 10 times and to produce stable  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs.

## 1. Introduction

Among oxide nanoparticles such as titanium oxide and zinc oxide nanoparticles, magnetite nanoparticles ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs) are the subject of

many studies. The interest in them is associated with many possible low-cost synthesis methods, the possibility of modifying the structure and morphology and in some unique properties. The  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs are characterized by superparamagnetic properties, therefore they can find

\* Corresponding author.

E-mail address: [adrianr@imn.gliwice.pl](mailto:adrianr@imn.gliwice.pl) (A. Radoń).

<https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125446>

Received 19 June 2020; Received in revised form 8 August 2020; Accepted 8 August 2020

Available online 20 August 2020

0927-7757/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.

applications in medicine and electronic devices. It was previously reported, that the electrical properties of magnetite nanoparticles and other ferrites are associated with two different mechanisms. First of all, in high-frequency region conductivity by nanoparticles occurs. According to that, this type of conduction can be modified by chemical composition and structural defects. On the other hand, in the low-frequency region (in which is used in typical electronic devices) the electrical conductivity is strongly dependent on the grain boundaries (nanoparticles surface). Therefore, it can be modified by shape and by modification of the surface by different ligands or coatings [1]. The superparamagnetic properties of magnetite nanoparticles have been confirmed for particles of various shapes such as cubic and flower-shaped nanoparticles [2]. Moreover, magnetite nanoparticles are biocompatible and therefore can be used as contrast agents for magnetic resonance imaging (MRI) [3,4]. Their surface can be easily modified to change their properties and nanostructures such as core-shell nanoparticles and hollow-shell NPs can be synthesized [5,6]. The second way to the modify properties of nanoparticles is the functionalization of their surface. This process was used to prevent the agglomeration of magnetite nanoparticles and allows the synthesis of long-term stable particles with unique properties [7–9]. Many different organic molecules such as oleic acid and chitosan were recently used as a stabilizing agent for magnetite nanoparticles [10]. Good stabilization is associated with strong chemical bonds between acidic organic molecules and the surface of iron oxide NPs.

It is well known, that the highly reactive surface of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs can be oxidized even by air. Therefore, the functionalization of the surface of nanoparticles can also prevent their oxidation. Moreover, the introduction of organic molecules on the surface of nanoparticles can result in the formation of the nanostructured system with multifunctional properties [11]. For example, natural oxidants such as gallic acid can be used to reduce the size of magnetite nanoparticles by selectively dissolving them during synthesis and to improve their antimicrobial properties [12]. Moreover, the functionalized nanoparticles can bind to drugs, enzymes, antibodies, or proteins and can be used in targeted therapy [13–15]. Recently, functionalization by different organic molecules such as carboxymethyl chitosan, hyaluronic acid, folic acid, or poly(ethylene glycol) was proposed to load different drugs (doxorubicin, irinotecan, 5-Fluorouracil, curcumin, ciprofloxacin). For example, functionalization of magnetite nanoparticles by chitosan-grafted-poly(ethylene glycol) methyl ether allows delivering paclitaxel drug [16]. Moreover, the highly reactive surface of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs can be functionalized by specific organic molecules and used as a catalyst in organic synthesis. Riente et al. synthesized the superparamagnetic  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs functionalized by (S)- $\alpha,\alpha$ -Diphenylprolinol trimethylsilyl ether, which can be used as the highly reactive, magnetically recoverable and reusable catalyst for organocatalytic Michael addition reaction [17]. However, the functionalization of the surface of magnetite nanoparticles may also have a negative impact on the properties. The Fenton process is one of the most promising catalyst reaction, in which  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs can be used as a catalyst [2,18,19]. Fenton reaction is a simple reaction, in which  $\text{Fe}^{2+}$  acts as catalysts, but the reduction of  $\text{Fe}^{3+}$  ions back to  $\text{Fe}^{2+}$  is a very slow process. It has been reported, that the photo treatment of solid iron oxides can accelerate this process and further increase the production of  $\cdot\text{OH}$  (hydroxyl radicals). Hence, reduction of the  $\text{Fe}^{2+}$  rich free surface area may reduce the rate of this reaction. On the other hand, reducing agglomeration may increase the surface area and number of reactive  $\text{Fe}^{2+}$  ions. It has recently been confirmed, that the use of various organic acids can be used to synthesize ultrafine magnetite nanoparticles [20]. Moreover, the use of these types of molecules can prevent agglomeration. The carboxylic acids and their salts act as electrostatic stabilizers. Some of them, such as citric acid or malonic acid have a strong coordination affinity for iron ions on the surface of magnetite nanoparticles, thanks to which they increase the stability of functionalized nanoparticles and prevent their agglomeration [21]. Therefore, in this studies, the role of chemical

treatment with malonic acid on agglomeration, catalytic activity, and electrical properties was investigated in detail.

## 2. Materials and methods

### 2.1. Magnetite nanoparticles ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ NPs) synthesis

Magnetite nanoparticles were synthesized by a simple and low-cost co-precipitation method. For this purpose 4 mmol of  $\text{FeCl}_3$  and 2 mmol of  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  were dissolved in 200 ml of deionized (DI) water. To obtain an acidic environment 2 ml of 35% HCl were added. The solution was sonicated at 328 K to remove oxygen. Afterward, 50 ml of 4 M NaOH solution was added dropwise under continuous sonication. The synthesized nanoparticles marked as  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs were collected by filtration and washed three times by DI water, ethanol and acetone.

### 2.2. Functionalization of magnetite nanoparticles by malonic acid

0.7 g of the synthesized  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs was sonicated for 15 min in 100 ml of diethylene glycol (DEG). Then 1 mmol of malonic acid dissolved in 10 ml of DEG was added. This dispersion was heated up to reflux and held at that temperature for 1 hour. The synthesized nanoparticles marked as  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - malonic NPs were collected by filtration and washed three times by DI water, ethanol and acetone.

### 2.3. Materials characterization

X-ray diffraction (XRD) patterns of nanoparticles were collected using X-ray diffractometer Rigaku MiniFlex 600 with a copper tube  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 0.15406$  nm), a tube voltage of 40 kV, and a current of 15 mA, using a D/teX Ultra silicon strip detector. The scanning transmission electron microscope (STEM) images in the bright field-dark field (BF-DF) and high-angle annular dark-field imaging (HAADF) modes were obtained using a transmission electron microscope S/TEM TITAN 80-300. For this purpose,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs were redispersed in ethanol and sonicated by a few minutes. Two drops of this dispersion were placed into the copper grid with a carbon film and dried at ambient temperature. The Fourier transform infrared (FTIR) spectra were recorded for each material at room temperature using spectrophotometer FTIR Nicolet 6700/8700. Measurements of samples were conducted in the transmission mode in the mid-infrared range of 4000 - 400  $\text{cm}^{-1}$ . The hysteresis loops were measured at room temperature using a LakeShore 7307 vibrating sample magnetometer (VSM) at external magnetic fields up to 20000 Oe. The  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectra (MS) were recorded at room temperature with a constant acceleration spectrometer with  $^{57}\text{Co}$ :Rh source (activity  $\sim 25$  mCi), a multichannel analyzer with 1024 channels and a linear arrangement of the  $^{57}\text{Co}$  source, absorber, and detector. A metallic iron foil ( $\alpha$ -Fe) absorber was used for velocity and isomer shift calibration of the Mössbauer spectrometer. The electrical properties were studied using Concept 81 dielectric spectrometer equipped with Alpha analyzer and Novo-cool temperature control system. The compressed samples with a diameter of 10 mm were placed in an acid-resistant steel capacitor. Measurements were carried out in the frequency range  $10^{-1}$ – $10^7$  Hz, and in the temperature range from 173 K to 373 K.

### 2.4. Catalytic activity measurements

The catalytic and photocatalytic activity measurements of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs towards the degradation of rhodamine B (RhB) dye was carried out under a UV irradiation using the UV lamp with  $\lambda = 365$  nm and  $P = 36$  W. The experiments were performed in a solution containing 10 mg/l of RhB and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs dispersions with different concentration at room temperatures under continuous stirring. Generally, the 30 ml of RhB solution was mixed together with 20 ml of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles dispersion and then 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  was added to the solution. To compensate

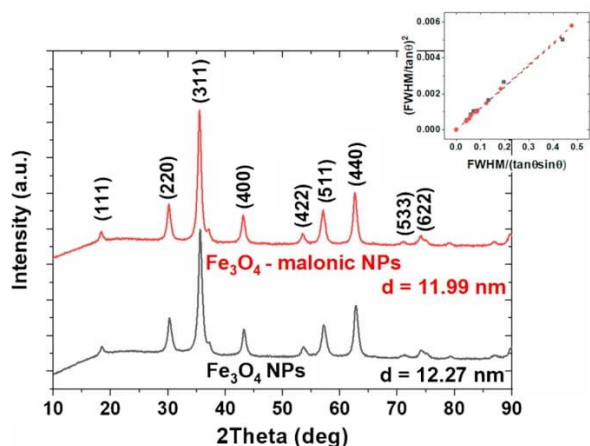


Fig. 1. XRD patterns of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - malonic NPs; inset shows Halder-Wagner plots with the best linear fit.

for changes in the volume of hydrogen peroxide, the DI water was added to obtain 60 ml of the final solution. The adsorption-desorption equilibrium was achieved in the dark with constant stirring. The role of pH has been tested for Fenton and photo-Fenton processes. For this purpose, the pH of the solutions was adjusted to 2.8, 6.5, and 8.7 with NaOH or  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . After the degradation process, 3 ml of the solution was received and the nanoparticles were collected by centrifugation. Finally, after the degradation process, UV-vis spectra were collected and RhB concentration was calculated based on the performed experiment. The UV-vis spectra for solutions after the decolorization process were obtained in the wavelength range 350-700 nm using Thermo Scientific Evolution 220 spectrophotometer.

### 3. Results and discussion

#### 3.1. Structure and morphology analysis

The influence of chemical treatment of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs by malonic acid in DEG on the structure and morphology was studied by analysis of XRD patterns and TEM images. In Fig. 1 XRD patterns of samples have been presented. It can be noticed, that the proposed methods of synthesis allowed us to prepare pure magnetite nanoparticles without any impurities. The obtained plots were used to calculate average crystallite size using the Halder-Wagner method. In this method broadening of the diffraction peaks observed for nanoparticles with small crystalline size is approximated by the Cauchy function and the broadening related to the microstrain is given by the Gaussian function. The crystallite size ( $D$ ) and strain ( $\epsilon$ ) are related to full-width at half maximum ( $FWHM$ ) according to the equations [22]:

$$\left(\frac{\beta^*}{d}\right)^2 = \frac{1}{D} \frac{\beta^*}{d^2} + \left(\frac{\epsilon}{2}\right)^2 \quad (1)$$

$$\beta^* = \frac{(FWHM)\cos\theta}{\lambda} \quad (2)$$

$$d = \frac{2\sin\theta}{\lambda} \quad (3)$$

where:  $\lambda$  is the wavelength of X-ray and  $\theta$  is the diffraction angle. Assuming that the Lorentzian and Gaussian components of  $\beta^*$  result from size and strain, equation (3) can be rewritten as:

$$\left(\frac{FWHM}{\tan\theta}\right)^2 = \frac{K\lambda}{D} \frac{FWHM}{\tan\theta\sin\theta} + \left(\frac{\epsilon}{2}\right)^2 \quad (4)$$

where  $K$  is a constant (0.94 for magnetite).

From Eq. (4) the slope and intercept of the plot of  $(FWHM/\tan\theta)^2$  vs  $FWHM/(\tan\theta\sin\theta)$  (Fig. 1) give the value of the crystallite size and strain. The small changes in the size of nanoparticles were observed. It was noted, that after treatment with malonic acid the size decreased

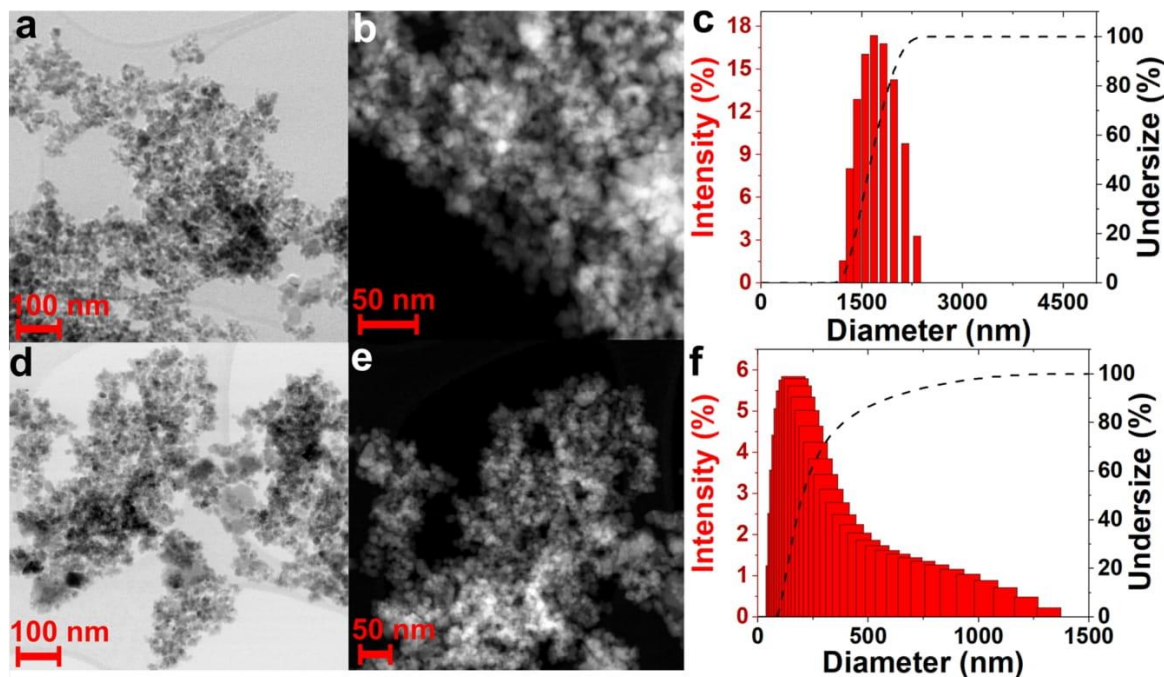


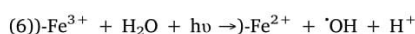
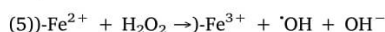
Fig. 2. Analysis of morphology and agglomeration of magnetite nanoparticles: (a) BF-DF and (b) HAADF STEM images of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs; (d) BF-DF and (e) HAADF STEM images of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - malonic NPs; (c) and (f) variation of the size distribution of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - malonic NPs, respectively.

from 12.27 nm to 11.99 nm, which may be related to the dissolution of the nanoparticles surface and will be discussed later.

It is well known, that the synthesis of magnetite nanoparticles by the co-precipitation method results in the formation of agglomerated structures composed of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs [23]. Therefore, post-reaction treatment such as functionalization must be performed to obtain nanoparticles with higher surface area [24]. The proposed dissolution of the magnetite nanoparticles surface by malonic acid may result in lower agglomeration. To confirm this, the analysis of TEM images and size distribution variation was performed. In Fig. 2 a, b and d, e STEM images of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs before and after chemical treatment by malonic acid were presented. It can be noticed, that the ultrafine nanoparticles are presented in both samples. It was found that in both Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - malonic NPs agglomeration takes place, therefore in order to confirm the changes generated by malonic acid, the size variation was measured using the DLS technique and shown in Fig. 2 c and f for nanoparticles, respectively, before and after chemical treatment. It can be easily noticed, that the larger agglomerates occur in the as-synthesized sample. The calculated hydrodynamic diameter of these agglomerates was equal to 2384 nm and 240 nm for Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - malonic NPs, respectively. Moreover, parameter D<sub>50</sub> obtained from DLS was equal to 1713 nm and 324 nm for these samples. According to that, it was stated, that the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - malonic NPs should have much higher catalytic activity than untreated ones, which should be associated with their higher surface area.

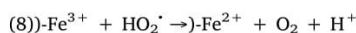
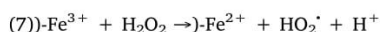
### 3.2. Catalytic activity

To confirm that the reaction degradation of rhodamine B was performed using the synthesized nanoparticles as a catalyst in Fenton and photo-Fenton processes. Fenton reaction with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> is a simple reaction, in which Fe<sup>2+</sup> acts as catalyst, but the reduction of Fe<sup>3+</sup> ions back to Fe<sup>2+</sup> is a very slow process. To accelerate this process the photo-treatment of solid iron oxides can be used. Additionally, the same process results in the formation of <sup>•</sup>OH (hydroxyl radicals). These radicals are associated with the degradation of different organic compounds and can be produced not only in Fenton reaction [25–28]. The literature shows that the heterogeneous photo-Fenton can be used in a wide pH without loss of iron, which is related to the reaction on the surface of different iron oxides. In the case of uncapped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles the mechanism of producing <sup>•</sup>OH can be described as follows [29,30]:



where) - represents the surface of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles.

Additionally, reactions, in which radicals such as HO<sub>2</sub><sup>•</sup> and oxygen are formed can occur if we use magnetite nanoparticles as photo-Fenton catalyst. The production mechanism of these radicals is described below [29]:



The reduction of Fe<sup>3+</sup> ions is possible due to the consumption of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, which is an unnecessary process. To avoid this reaction, photo-reduction of these ions must be used to increase the efficiency of dyes degradation. According to that, both Fenton and photo-Fenton processes were tested in this study. First of all, the optimal reaction conditions were determined on the basis of experiments performed with the use of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs as a catalyst. The role of pH in the degradation efficiency was tested. In all the conducted experiments, the highest decolorization rate was observed for the acidic pH of 2.8 (Fig. 3 a and b). In case of the Fenton and photo-Fenton reaction, this may be related to the surface activation of nanoparticles in an acidic environment [29].

Similar behaviour was observed for the composite with graphene oxide and magnetite nanoparticles synthesized using triethanolamine as reductive agent and surfactant. Low catalytic activity at high pH was related to the precipitation of Fe(OH)<sub>3</sub>. The highest activity was observed at pH lower than 4 [31]. In the case of the degradation in the alkaline pH and in the solution without the addition of any ions, some changes can be observed, but the decolorization is very low. In photo-Fenton the degradation in the solution with NaOH was slightly lower than in pH equal to 6.5, which can be related to the recombination of <sup>•</sup>OH radicals with OH<sup>-</sup> ions. The second, important parameter in photo-Fenton and Fenton processes is the concentration of catalyst, i.e. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs. It was previously described, that the too high concentration of catalysts has a negative impact on the degradation rate of dyes [32]. According to that, concentrations of nanoparticles lower than 4 g/L were tested and the results have been presented in Fig. 3 c and d for the Fenton and photo-Fenton, respectively. Interestingly, the decreases in the concentration of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs reduces the degradation efficiency in the Fenton process. This may be associated with a reduction in the production of <sup>•</sup>OH radicals. The nanoparticles synthesized by the co-precipitation method should have an oxidized surface, therefore their activation and reduction of Fe<sup>3+</sup> ions to Fe<sup>2+</sup> must take place. Consequently, a higher concentration of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs generates a greater probability of Fe<sup>2+</sup> ions on the surface of nanoparticles. A similar tendency can be observed for the photo-Fenton reaction, however, due to the rapid reduction of Fe<sup>3+</sup> to Fe<sup>2+</sup> ions by UV light, the changes are not so visible. The last optimized parameter was the concentration of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, which has the same impact on the degradation rate as the magnetite nanoparticles. As presented in Fig. 3 e and f optimal volume of 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was 5 ml for Fenton and 2.5 ml for the photo-Fenton reaction. In the case of a higher concentration of hydrogen peroxide the efficiency of degradation decreases. This can be related to the recombination of <sup>•</sup>OH radicals into water and oxygen and to the reaction between Fe<sup>2+</sup> ions and <sup>•</sup>OH radicals, in which Fe<sup>3+</sup> ions are being generated [31,33]. The optimal reaction condition was chosen for the experiment, in which the catalytic activity of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - malonic NPs was tested. For the Fenton process the concentration of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> - malonic NPs was 4 g/L, pH was 2.8 and the volume of 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was 5 ml. For photo-Fenton reaction C<sub>Fe3O4</sub> = 4 g/L, pH = 2.8, and V<sub>H2O2</sub> = 2.5 ml. The results are presented in Fig. 3 g. It can be noticed, that the degradation efficiency decreases in the Fenton and photo-Fenton reaction when chemical treatment of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs with malonic acid was applied. The changes are the most visible for Fenton-process. The efficiency of decolorization of this process decreases from 86% to 35% (at 90 min of reaction). The decreasing tendency was also observed for the photo-Fenton process, for which efficiency decreases from 93% to 85.5 % at the same time. Moreover, the decreasing tendency can be observed in the whole reaction time, therefore some changes on the surface of nanoparticles treated by malonic acid can result in reduced catalytic activity.

### 3.3. Analysis of surface modification

The hypothesis, that the lower catalytic activity of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-malonic nanoparticles is associated with functionalization of the surface was proposed. It is possible, that the molecules of malonic acid not only cause the changes in the agglomeration but above all functionalize the surface of nanoparticles. This functionalization can result in decreasing the catalytic activity by the bonding of Fe<sup>2+</sup> ions on the surface. Therefore, the Fenton process cannot occur so easily and the oxidation of the surface can be also stopped. This, in turn, should be manifested by higher magnetic properties and stability of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs. To confirm that, the analysis of the surface of nanoparticles, as well as the analysis of their magnetic properties were performed. As can be seen in Fig. 4 the FTIR spectra of pure Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-malonic nanoparticles are different. For nanoparticles after malonic acid treatment new bands associated with vibrations of O-H, C = O, and C-O in

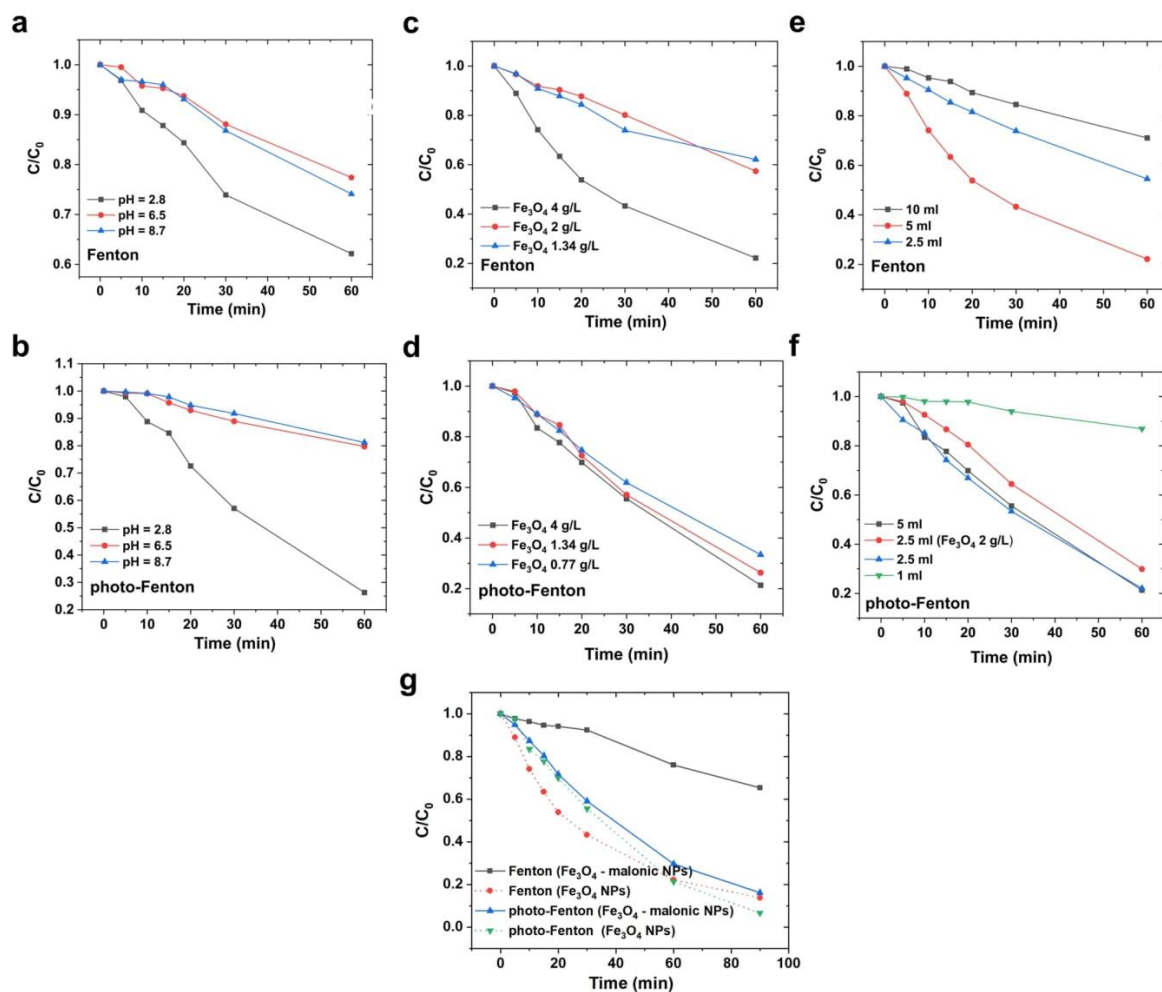


Fig. 3. Decolorization curves obtained from Fenton and photo-Fenton degradation process of RhB; Fenton process in different pH (a),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  concentration (c) and volume of  $\text{H}_2\text{O}_2$  (e); photo-Fenton process in different pH (b),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  concentration (d) and volume of  $\text{H}_2\text{O}_2$  (f); g comparison of decolorization efficiency of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - malonic NPs.

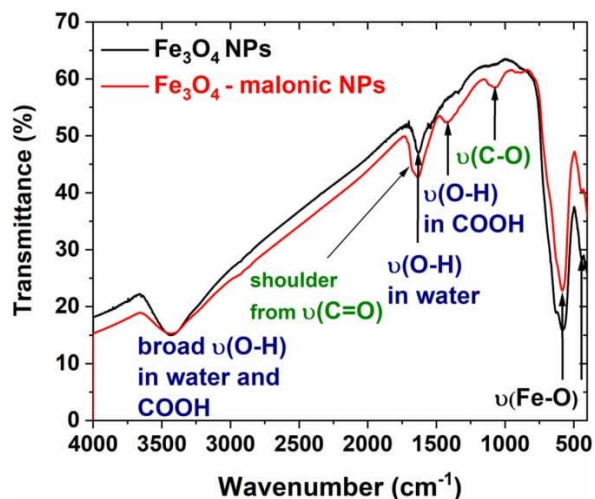


Fig. 4. FTIR spectra of pure magnetite nanoparticles and magnetite nanoparticles after treatment by malonic acid.

carboxyl groups have appeared. As was stated, this is associated with the formation of an organic protective layer on the surface of nanoparticles. These functionalized nanoparticles have a lower tendency to agglomeration, however also lower catalytic activity.

Taking into account, that the malonic acid can react with  $\text{Fe}^{2+}$  ions the magnetic properties of nanoparticles stored in the air can be higher than pure  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs. Recorded in the room temperature VSM curves presented in Fig. 5 a confirm, that the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -malonic NPs have higher magnetization (equal to 68 emu/g) than  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs, for which magnetization was 64 emu/g. These changes are not so high, as was expected. However, it can be also related to the reduction of the level of surface spin disorder, which was observed for magnetite nanoparticles functionalized by oleic acid [34]. Moreover, the difference in the coercivity is also very low and reverse. The  $H_c$  for  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -malonic NPs was equal to 31.3 Oe, whereas for pure magnetite nanoparticles 28.5 Oe. If we treat the nanoparticle as a single magnetic domain, this phenomenon can be related to the impeded movement of nanoparticles which have been additionally functionalized on the surface. To understand these changes Mössbauer spectra (MS) were collected and presented in Fig. 5 b and c for pure  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -malonic NPs, respectively. The MS were studied by fitting with magnetic sextets. The values of isomer shift ( $I_s$ ), quadrupole splitting ( $Q_s$ ), hyperfine magnetic



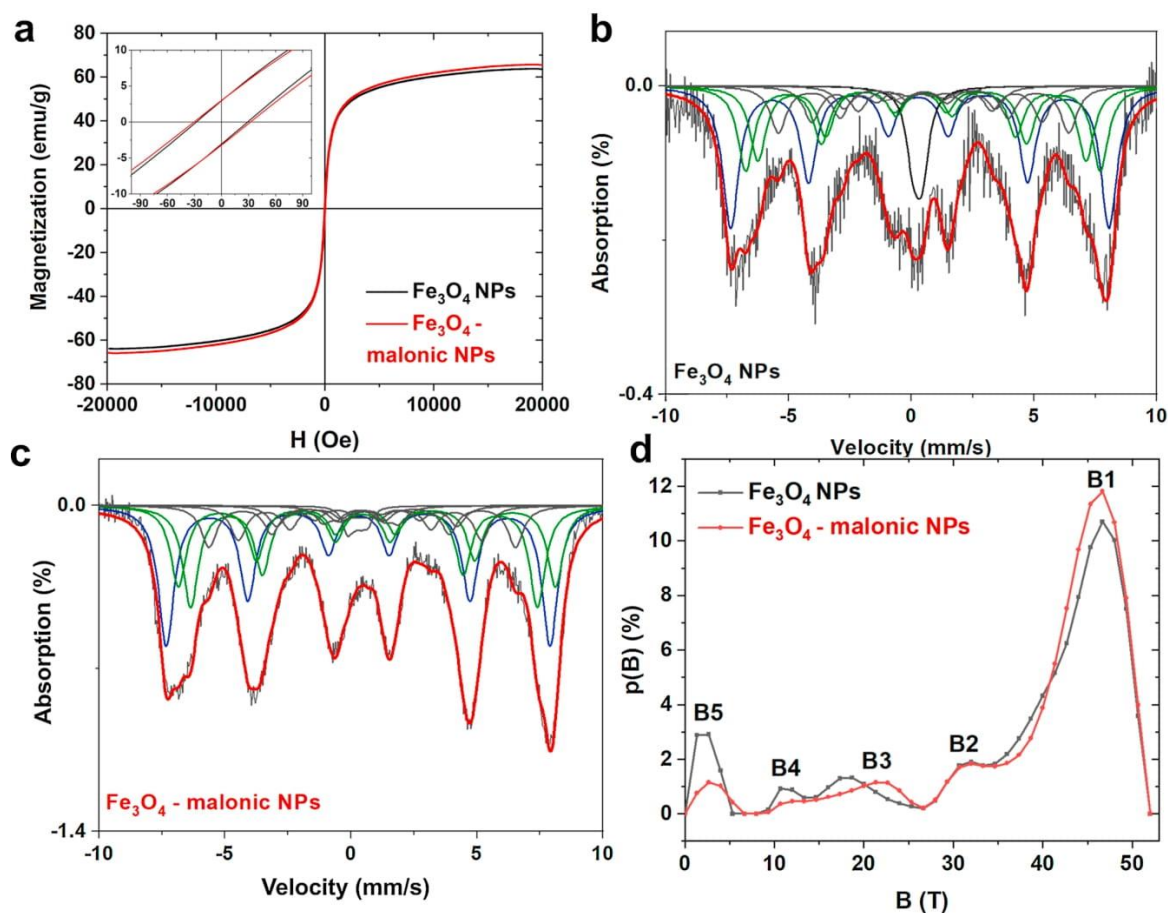


Fig. 5. Magnetic properties of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - malonic NPs: (a) VSM curves recorded at room temperature, (b) and (c) Mössbauer spectra before and after chemical treatment by malonic acid, respectively, (d) distribution function of effective magnetic fields for iron nuclei.

Table 1

Hyperfine parameters of synthesized samples (isomer shift ( $I_s$ ), quadrupole splitting ( $Q_s$ ), hyperfine magnetic field ( $B_{hf}$ ) and relative area (A))

Sample	Parameters	Sextet A	Sextet B	Sextet C	Sextet D	Sextet E	Sextet F	Sextet G	Sextet H
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ NPs	$I_s$ (mm/s)	0.32	0.50	0.41	0.52	0.60	0.37	0.43	0.28
	$Q_s$ (mm/s)	0.02	-0.04	0.04	-0.02	0.07	-0.03	0.07	-0.04
	$B_{hf}$ (T)	48.0	45.0	41.6	36.9	29.2	19.3	10.1	1.5
	A (%)	32	19	17	10	8	5	3	7
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ -malonic NPs	$I_s$ (mm/s)	0.30	0.61	0.50	0.42	0.37	0.63	0.43	0.22
	$Q_s$ (mm/s)	-0.03	0.05	0.05	0.06	-0.02	-0.02	-0.05	0.07
	$B_{hf}$ (T)	47.4	46.6	42.9	38.0	30.1	22.3	9.4	2.6
	A (%)	31	19	22	9	8	5	4	2

field ( $B_{hf}$ ), and relative area (A) of each subspectrum are listed in Table 1. The broad line width of sextets confirms the superparamagnetic size of nanoparticles [35]. First of all, the MS of bulk magnetite is different than for nanoparticles, and the shape of this spectrum for NPs is strongly related to the size of the magnetite particle [36]. This is related to the contribution from the surface, which plays a crucial role in the magnetic properties of nanoparticles. This surface contribution can result in the appearance of much more sextets than for bulk magnetite, for which two sextets from tetrahedral and octahedral sites appear [36]. Three main sextets: sextet A: Tetrahedral site ( $\text{Fe}^{3+}$ ), Sextet B and C: Octahedral site ( $\text{Fe}^{2.5+}$ ) were identified in recorded spectra [37] and assigned to magnetite. The obtained values of isomer shift and quadrupole splitting are very close to the bulk parameters. The hyperfine magnetic fields are slightly lower than in bulk. However, the

five more sextets (marked as D-H) were also observed. These sextets have a hyperfine magnetic field, isomer shift, and quadrupole splitting not belonging to either tetrahedral or octahedral position. It seems that this sextet may be assigned to the surface part of the particles and/or the existence of the relaxation process [38]. The fraction in the middle part of the spectra is different for  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -malonic NPs and indicates some changes made by malonic acid. The collapsed part of the spectrum may come from the particles which are close to the transition from superparamagnetic to ferrimagnetic state. To explain the changes in the structure and properties of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs the distribution function of effective magnetic fields for iron nuclei was presented in Fig. 5 d. As can be seen, five maxima can be observed. This distribution reflects the complex magnetic structure of nanoparticles (for bulk sample only two maxima can be observed). In the previous studies,

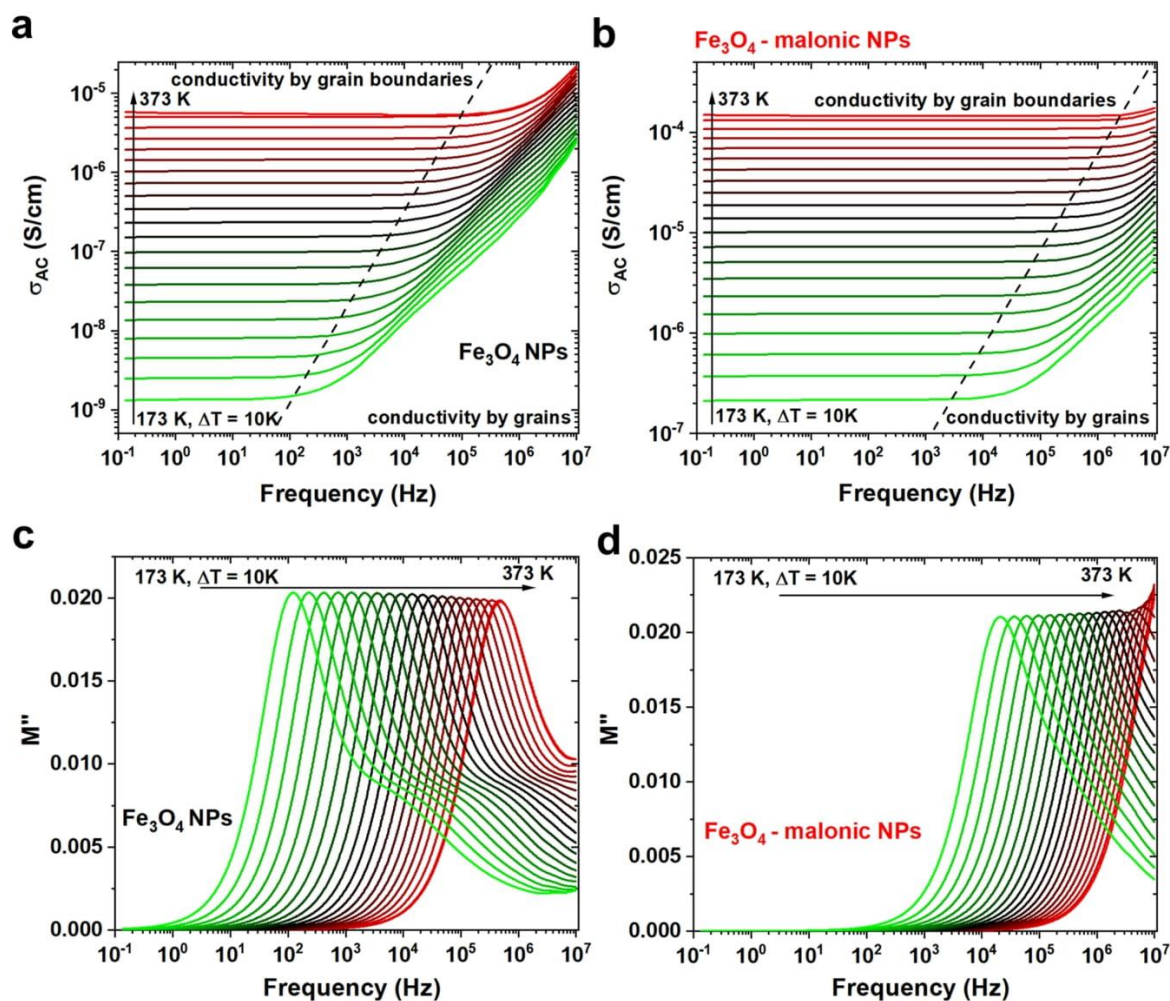


Fig. 6. Electrical properties of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - malonic NPs: (a) and (b) AC electrical conductivity in function of temperature and frequency in wide temperature range; (c) and (d)  $M''(f)$  plots in wide temperature and frequency range.

these maxima were related to the different regions in nanoparticles [36]. The first two ( $B_1$  and  $B_2$ ) are the fields for iron-ion nuclei in the internal region of nanoparticles. Therefore, the changes between them for untreated and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -malonic NPs are negligible. The shift and change of the shape of maxima  $B_3$  and  $B_4$  can be easily observed. These maxima represent the fields for  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{2.5+}$  nuclei belonging to the transition layer between internal and external regions. The last,  $B_5$  maximum, which intensity decreases rapidly after functionalization is related to the surface layer of nanoparticles. According to that, the hypothesis, that the heat treatment in diethylene glycol in the presence of malonic acid changes the surface of nanoparticles can be clearly confirmed. The observed differences in the spectra can be related to the changes in their surface. It can be concluded, that three different processes appear: the disordering surface dissolution by malonic acid, re-ordering of the surface by high-temperature heat treatment in reducing diethylene glycol, and functionalization of nanoparticles by the bonding of  $\text{Fe}^{2+}$  ions by malonic molecules.

### 3.4. Electric properties

The reorganization and functionalization of the surface of magnetite nanoparticles should generate the visible changes in the electrical conductivity. Previously, it was reported, that the electrical

conductivity in the magnetite nanoparticles can be related to two different processes. Conductivity at low temperatures and in the low-frequency region is associated with the movement of charge carriers through the grain boundaries, whereas in higher frequencies and temperature region it is associated with conduction through the grains [1]. According to that, broadband dielectric spectroscopy was used to measure AC electrical conductivity ( $\sigma_{AC}$ ) and complex permittivity. Then the imaginary part of electric modulus ( $M''$ ) was calculated. The obtained results at a broad temperature range from 173 to 373 K were presented in Fig. 6. Two regions can be observed (Fig. 6 a,b). The first one, in which  $\sigma_{AC}$  is frequency independent, but depends on the temperature is associated with the conductivity through the grain boundaries. The second one, observed in the high-frequency region is related to the conduction through the grains [39]. The analysis of transition between them can be performed on the basis of  $M''(f)$  plots (see in Fig. 6 c and d). The  $M''_{peak}$  is related to the changes in electrical conductivity. First of all, in Fig. 6 c double nature of this peak can be observed. If we assume that on the surface of the nanoparticles exist the thin layer of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , which was formed by oxidation of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  in air, the two peaks should occur. One of them is associated with changes in electrical conductivity in magnetite, the second one with changes in the conductivity of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . As was stated before, the surface of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - malonic NPs was reordered and stabilized by malonic acid. Therefore, the  $M''_{peak}$

observed in Fig. 6 d can be related strictly to the transition between conductivity in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs and by the surface of magnetite NPs. On the other hand, presented in Fig. 6 c  $M''_{peak}$  can be associated with the transition between conductivity in thin Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer and by the oxidized surface, whereas shoulder can be associated with the transition between conductivity in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs and by the surface of magnetite NPs. Therefore, the activation energies of these processes should be different. The calculated activation energy from the  $M''_{peak}$  ( $\Delta E_{M''}$ ) according to the Arrhenius law was equal to 0.21 eV for the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs and 0.17 eV for the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-malonic NPs. It can be noticed, that the  $\Delta E_{M''}$  is lower for Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-malonic NPs than Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs. This can be related to the differences in surface conductivity of the oxidized nanoparticles. The charge carriers movements are much easier on the surface of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, in which both, Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions exist, than on the surface of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, in which only Fe<sup>3+</sup> ions are presented.

#### 4. Conclusions

Magnetite nanoparticles stabilized by malonic acid with an average crystallite size equal to 11.99 nm were successfully synthesized in presented studies. The dissolution and surface reorganization under chemical treatment was confirmed. The functionalized nanoparticles have much lower catalytic activity than uncapped ones. This decrease was related to the chemical bonding between Fe<sup>2+</sup> ions and malonic acid molecules. The same interaction stabilizes their surface and prevents oxidation. This, in turn, improves saturation magnetization from 64 to 68 emu/g and greatly increases electrical conductivity. Taking into account fact, that the average crystallite size decreased after chemical treatment by malonic acid the thickness of the oxidized layer can be approximated and was equal to 0.28 nm. According to that, the difference in saturation magnetization was not so visible, however, this oxidized layer has a great impact on the other properties and can be detected using Mössbauer spectroscopy or broadband dielectric spectroscopy. Performed dielectric measurements allowed to state that the double nature of  $M''$  peak is associated with the existence of a thin layer of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> on the surface of magnetite nanoparticles. The dissolution of this oxidized layer improves electrical conductivity through the grain boundaries. This process additionally reduces the agglomeration ratio. It was confirmed by DLS studies, that the size of agglomerates have been reduced 10 times. The dissolution process results with the surface reorganization, which was clearly confirmed by Mössbauer spectroscopy. According to that further surface modification of magnetite nanoparticles can be easily described by the use of this technique.

#### Funding

This work was supported by the grant from Polish Ministry of Science and Higher Education - Diamond Grant (0220/DIA/2018/47).

#### Data Availability

The raw/processed data required to reproduce these findings cannot be shared at this time due to technical or time limitations.

#### CRediT authorship contribution statement

**Adrian Radoń:** Conceptualization, Methodology, Investigation, Writing - original draft, Visualization. **Sylwester Łoński:** Investigation, Methodology, Formal analysis. **Mariola Kądziołka-Gaweł:** Investigation, Formal analysis, Writing - original draft. **Piotr Gębara:** Investigation. **Mateusz Lis:** Investigation. **Dariusz Łukowiec:** Investigation. **Rafał Babilas:** Writing - review & editing, Supervision.

#### Declaration of Competing Interest

None

#### References

- [1] A. Radoń, D. Łukowiec, M. Kremzer, J. Mikula, P. Włodarczyk, Electrical conduction mechanism and dielectric properties of spherical shaped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by co-precipitation method, *Materials (Basel)*. (2018), <https://doi.org/10.3390/ma11050735>.
- [2] F. Hu, K.W. MacRenaris, E.A. Waters, E.A. Schultz-Sikma, A.L. Eckermann, T.J. Meade, Highly dispersible, superparamagnetic magnetite nanoflowers for magnetic resonance imaging, *Chem. Commun.* (2010), <https://doi.org/10.1039/b916562b>.
- [3] Z.R. Stephen, F.M. Kievit, M. Zhang, Magnetite nanoparticles for medical MR imaging, *Mater. Today*. (2011), [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(11\)70163-8](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70163-8).
- [4] M. Barrow, A. Taylor, P. Murray, M.J. Rosseinsky, D.J. Adams, Design considerations for the synthesis of polymer coated iron oxide nanoparticles for stem cell labelling and tracking using MRI, *Chem. Soc. Rev.* (2015), <https://doi.org/10.1039/c5cs00331h>.
- [5] A.L. Morel, S.I. Nikitenko, K. Gionnet, A. Wattiaux, J. Lai-Kee-Him, C. Labrugere, B. Chevalier, G. Deleris, C. Petibois, A. Brisson, M. Simonoff, Sonochemical approach to the synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> core - Shell nanoparticles with tunable properties, *ACS Nano*. (2008), <https://doi.org/10.1021/nm800091q>.
- [6] B. Luo, S. Xu, W.F. Ma, W.R. Wang, S.L. Wang, J. Guo, W.L. Yang, J.H. Hu, C.C. Wang, Fabrication of magnetite hollow porous nanocrystal shells as a drug carrier for paclitaxel, *J. Mater. Chem.* (2010), <https://doi.org/10.1039/c0jm00726a>.
- [7] A.G. Magdalena, I.M.B. Silva, R.F.C. Marques, A.R.F. Pipi, P.N. Lisboa-Filho, M. Jafelici, EDTA-functionalized Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, *J. Phys. Chem. Solids*. (2018), <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.10.002>.
- [8] A. Zhu, L. Yuan, T. Liao, Suspension of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles stabilized by chitosan and  $\alpha$ -carboxymethylchitosan, *Int. J. Pharm.* (2008), <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2007.09.004>.
- [9] L. Shen, B. Li, Y. Qiao, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in targeted drug/gene delivery systems, *Materials (Basel)*. (2018), <https://doi.org/10.3390/ma11020324>.
- [10] P. Nicolás, M. Saleta, H. Troiani, R. Zysler, V. Lassalle, M.L. Ferreira, Preparation of iron oxide nanoparticles stabilized with biomolecules: Experimental and mechanistic issues, *Acta Biomater.* (2013), <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.09.040>.
- [11] K. Hola, Z. Markova, G. Zoppellaro, J. Tucek, R. Zboril, Tailored functionalization of iron oxide nanoparticles for MRI, drug delivery, magnetic separation and immobilization of biosubstances, *Biotechnol. Adv.* (2015), <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2015.02.003>.
- [12] S.T. Shah, W.A. Yehya, O. Saad, K. Simarani, Z. Chowdhury, A.A. Alhadi, L. Al-Ani, Surface Functionalization of Iron Oxide Nanoparticles with Gallic Acid as Potential Antioxidant and Antimicrobial Agents, *Nanomaterials*. (2017), <https://doi.org/10.3390/nano7100306>.
- [13] M. Mahmoudi, S. Sant, B. Wang, S. Laurent, T. Sen, Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): Development, surface modification and applications in chemotherapy, *Adv. Drug Deliv. Rev.* (2011), <https://doi.org/10.1016/j.addr.2010.05.006>.
- [14] A.K. Gupta, M. Gupta, Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications, *Biomaterials*. (2005), <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2004.10.012>.
- [15] Y.P. Yew, K. Shamel, M. Miyake, N.B.B. Ahmad Khairudin, S.E.B. Mohamad, T. Naiki, K.X. Lee, Green biosynthesis of superparamagnetic magnetite Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and biomedical applications in targeted anticancer drug delivery system: A review, *Arab. J. Chem.* (2018), <https://doi.org/10.1016/j.arabj.2018.04.013>.
- [16] D.Q. Hoang, T.V. Tran, N.Q. Tran, C.K. Nguyen, T.H. Nguyen, M.D. Truong, D.L. Tran, L. Van Thu, D.H. Nguyen, Functionalization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles with biodegradable chitosan-grafted-mPEG for paclitaxel delivery, *Green Process. Synth.* (2016), <https://doi.org/10.1515/gps-2016-0093>.
- [17] P. Riente, C. Mendoza, M.A. Pericás, Functionalization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles for organocatalytic Michael reactions, *J. Mater. Chem.* (2011), <https://doi.org/10.1039/c1jm10535c>.
- [18] A. Hassani, M. Karaca, S. Karaca, A. Khataee, Ö. Açıgli, B. Yılmaz, Preparation of magnetite nanoparticles by high-energy planetary ball mill and its application for ciprofloxacin degradation through heterogeneous Fenton process, *J. Environ. Manage.* (2018), <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.01.014>.
- [19] W. Wang, Q. Mao, H. He, M. Zhou, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as an efficient heterogeneous Fenton catalyst for phenol removal at relatively wide pH values, *Water Sci. Technol.* (2013), <https://doi.org/10.2166/wst.2013.497>.
- [20] A. Radoń, A. Drygala, Ł. Hawelek, D. Łukowiec, Structure and optical properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by co-precipitation method with different organic modifiers, *Mater. Charact.* (2017), <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.06.034>.
- [21] J. Liu, Z. Sun, Y. Deng, Y. Zou, C. Li, X. Guo, L. Xiong, Y. Gao, F. Li, D. Zhao, Highly water-dispersible biocompatible magnetite particles with low cytotoxicity stabilized by citrate groups, *Angew. Chemie - Int. Ed.* (2009), <https://doi.org/10.1002/anie.200901566>.
- [22] C.M. Patel, M. Chakraborty, Z.V.P. Murthy, Study on the stability and microstructural properties of barium sulfate nanoparticles produced by nanomilling, *Adv. Powder Technol.* 25 (2014) 226–235, <https://doi.org/10.1016/j.apt.2013.04.003>.

- [23] S.P. Yeap, J.K. Lim, B.S. Ooi, A.L. Ahmad, Agglomeration, colloidal stability, and magnetic separation of magnetic nanoparticles: collective influences on environmental engineering applications, *J. Nanoparticle Res.* (2017), <https://doi.org/10.1007/s11051-017-4065-6>.
- [24] S.E. Favela-Camacho, E.J. Samaniego-Benítez, A. Godínez-García, L.M. Avilés-Arellano, J.F. Pérez-Robles, How to decrease the agglomeration of magnetite nanoparticles and increase their stability using surface properties, *Colloids Surfaces A Physicochem, Eng. Asp.* (2019), <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.04.016>.
- [25] X. Chen, J. Dai, G. Shi, L. Li, G. Wang, H. Yang, Sonocatalytic degradation of Rhodamine B catalyzed by  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  particles under ultrasonic irradiation, *Ultrason. Sonochem.* 29 (2016) 172–177, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.08.010>.
- [26] H. Bouya, M. Al Rashidi, E. Roth, R. Salghi, A. Chakir, Atmospheric degradation of 2-nitrobenzaldehyde: Photolysis and reaction with OH radicals, *Atmos. Environ.* 171 (2017) 221–228, <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.10.021>.
- [27] E.E. Ebrahiem, M.N. Al-Maghrabi, A.R. Mobarki, Removal of organic pollutants from industrial wastewater by applying photo-Fenton oxidation technology, *Arab. J. Chem.* 10 (2017) S1674–S1679, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.06.012>.
- [28] X.J. Yang, X.M. Xu, J. Xu, Y.F. Han, Iron oxychloride ( $\text{FeOCl}$ ): An efficient fenton-like catalyst for producing hydroxyl radicals in degradation of organic contaminants, *J. Am. Chem. Soc.* 135 (2013) 16058–16061, <https://doi.org/10.1021/ja409130c>.
- [29] C. Wang, H. Liu, Z. Sun, Heterogeneous photo-Fenton reaction catalyzed by nano-sized iron oxides for water treatment, *Int. J. Photoenergy.* 2012 (2012), <https://doi.org/10.1155/2012/801694>.
- [30] F. Chen, S. Xie, X. Huang, X. Qiu, Ionothermal synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  magnetic nanoparticles as efficient heterogeneous Fenton-like catalysts for degradation of organic pollutants with  $\text{H}_2\text{O}_2$ , *J. Hazard. Mater.* 322 (2017) 152–162, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.02.073>.
- [31] Z. fang Cao, X. Wen, P. Chen, F. Yang, X. li Ou, S. Wang, H. Zhong, Synthesis of a novel heterogeneous fenton catalyst and promote the degradation of methylene blue by fast regeneration of  $\text{Fe}^{2+}$ , *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* (2018), <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.04.009>.
- [32] M. Neamtu, C. Nadejde, V.D. Hodoroaba, R.J. Schneider, L. Verestiuc, U. Panne, Functionalized magnetic nanoparticles: Synthesis, characterization, catalytic application and assessment of toxicity, *Sci. Rep.* (2018), <https://doi.org/10.1038/s41598-018-24721-4>.
- [33] M. Munoz, Z.M. de Pedro, J.A. Casas, J.J. Rodriguez, Preparation of magnetite-based catalysts and their application in heterogeneous Fenton oxidation - A review, *Appl. Catal. B Environ.* (2015), <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.04.003>.
- [34] P. Guardia, B. Batlle-Brugal, A.G. Roca, O. Iglesias, M.P. Morales, C.J. Serna, A. Labarta, X. Batlle, Surfactant effects in magnetite nanoparticles of controlled size, *J. Magn. Magn. Mater.* (2007), <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.03.085>.
- [35] C. Lu, Z.-S. Quan, J.C. Sur, S.-H. Kim, C.H. Lee, K.Y. Chai, One-pot fabrication of carboxyl-functionalized biocompatible magnetic nanocrystals for conjugation with targeting agents, *New J. Chem.* 34 (2010) 2040–2046, <https://doi.org/10.1039/C0NJ00067A>.
- [36] M.A. Shipilin, I.N. Zakharova, A.M. Shipilin, V.I. Bachurin, Mössbauer studies of magnetite nanoparticles, *J. Surf. Investig. X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.* (2014), <https://doi.org/10.1134/s1027451014030343>.
- [37] P.B. Rathod, A.K. Pandey, S.S. Meena, A.A. Athawale, Quaternary ammonium bearing hyper-crosslinked polymer encapsulation on  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles, *RSC Adv.* (2016), <https://doi.org/10.1039/c6ra01543c>.
- [38] V.A.J. Silva, P.L. Andrade, M.P.C. Silva, A.D. Bustamante, L. De Los Santos Valladares, J. Albino Aguiar, Synthesis and characterization of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles coated with fucan polysaccharides, *J. Magn. Magn. Mater.* (2013), <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2013.04.062>.
- [39] C.G. Koops, On the dispersion of resistivity and dielectric constant of some semi-conductors at audiofrequencies, *Phys. Rev.* (1951), <https://doi.org/10.1103/PhysRev.83.121>.



Contents lists available at ScienceDirect

Applied Surface Science

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/apsusc](http://www.elsevier.com/locate/apsusc)

Full length article

## Catalytic activity of non-spherical shaped magnetite nanoparticles in degradation of Sudan I, Rhodamine B and Methylene Blue dyes

Adrian Radoń<sup>a</sup>, Sylwester Łoński<sup>b</sup>, Tymon Warski<sup>a</sup>, Rafał Babilas<sup>a</sup>, Tomasz Tański<sup>a</sup>, Mariusz Dudziak<sup>b</sup>, Dariusz Łukowiec<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup> Faculty of Mechanical Engineering, Silesian University of Technology, Konarskiego 18 a St., 44-100 Gliwice, Poland

<sup>b</sup> Faculty of Energy and Environmental Engineering, Silesian University of Technology, Konarskiego 18 St., 44-100 Gliwice, Poland



## ARTICLE INFO

## Keywords:

Magnetite nanoparticles  
Azo dyes  
Photo-Fenton  
Water treatment  
Degradation mechanism

## ABSTRACT

The catalytic activity of non-spherical shaped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by low cost co-precipitation method was tested. It was presented, that magnetite nanoparticles can be used to degrade not only Rhodamine B and Methylene Blue, but above all cancerogenic azo dye – Sudan I. It was confirmed, that the degradation of Rhodamine B can be described by pseudo-zero-order kinetic model, whereas degradation of Methylene Blue by pseudo-first-order kinetic model. The degradation mechanism of Sudan I by photo-Fenton reaction was proposed. It was noted, that this double-stage process can be associated with hydroxylation of Sudan I and degradation of derivatives, such as 4'-OH-Sudan I and 6-OH-Sudan I. Therefore, it cannot be simple describe by one kinetic model. The introduction of hydroxyl group results in an increase of the absorbance, which in turn is associated with hyperchromic effect.

## 1. Introduction

Azo dyes are synthetic organic compounds with an azo bond (–N=N–) in their structure [1]. These dyes are the main group of compounds used for dyeing purposes, mostly in textile and food industry, and make up for near 70% of all commercial dyes [2]. They are generally considered to be xenobiotic compounds and can cause hyperactivity or photophobia [3,4]. It was confirmed, that Sudan I can cause cancer in the liver or bladder tumors, in the liver or urinary bladder in rats, mice, and rabbits. Therefore is classified in the 3rd degree of carcinogenicity [5,6]. However despite this, and the prohibition of adding to food, it happens to be added to powdered pepper [7,8]. According to that, many research groups addressed the problem of a degradation of azo-compounds [9–11]. The decomposition of dyes can occur in the presence of other nanostructures such as Ag<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> and AgCr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [12], ZrO<sub>2</sub> [13], ZnTiO<sub>3</sub> [14], Pr<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> [15], Cu<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> [16], NiO [17] or Nd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite [18]. For example, Paramasivama et al. presented degradation results of azo compound Acid Orange 7 in the presence of TiO<sub>2</sub> nanotube layers loaded with Ag and Au nanoparticles [19]. Safajou et al. presented similar results of the degradation of Rhodamine B (RhB) using graphene/Pd/TiO<sub>2</sub> composites [20]. To degrade chemical dyes, such as azo dyes, many different processes were proposed in literature. Few of the most commonly used are advanced

oxidation processes such as: electrochemical oxidation, anodic oxidation, Fenton reaction [21,22]. The most commonly used, Fenton reaction, is a catalytic process that converts hydrogen peroxide into a highly reactive hydroxyl radicals [23]. The Fenton reaction was used to decompose different azo-dyes such as: Reactive Yellow 84, Reactive Red 120 and Red MX-5B [11,24]. Additionally, this process was used for example by Yang et al. to degrade Methylene Blue (MB) in the presence of magnetite particles [25].

According to Kefeni et al. near 73% of scientific papers from 2004 to 2017 related to water and wastewater treatment by spinel ferrite nanoparticles were connected with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles [26]. Magnetite nanoparticles (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs) can be used in Fenton reaction as a heterogeneous catalyst, which is associated with their highly reactive surface. Different methods synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs such as: co-precipitation [27], sol-gel [28], hydrothermal [29], electrochemical [30] and sonochemical [31] methods were proposed. However, synthesis of non-spherical shaped magnetite NPs is difficult. Vaysylkiv et al. used co-precipitation method with and without chitosan addition to obtain various morphologies of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs from cubic, octahedral, flower-like, rod-like, quasi-spherical to rice-seed-like [32]. Difference in magnetic properties of rod-shape and spherical-shaped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>NPs synthesized using piperidine was described by Singh et al. They reported, that the rod-shaped NPs had higher magnetization than spherical-shaped ones

\* Corresponding author.

E-mail address: [dariusz.lukowiec@polsl.pl](mailto:dariusz.lukowiec@polsl.pl) (D. Łukowiec).

<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.091>

Received 9 November 2018; Received in revised form 8 April 2019; Accepted 8 May 2019

Available online 09 May 2019

0169-4332/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

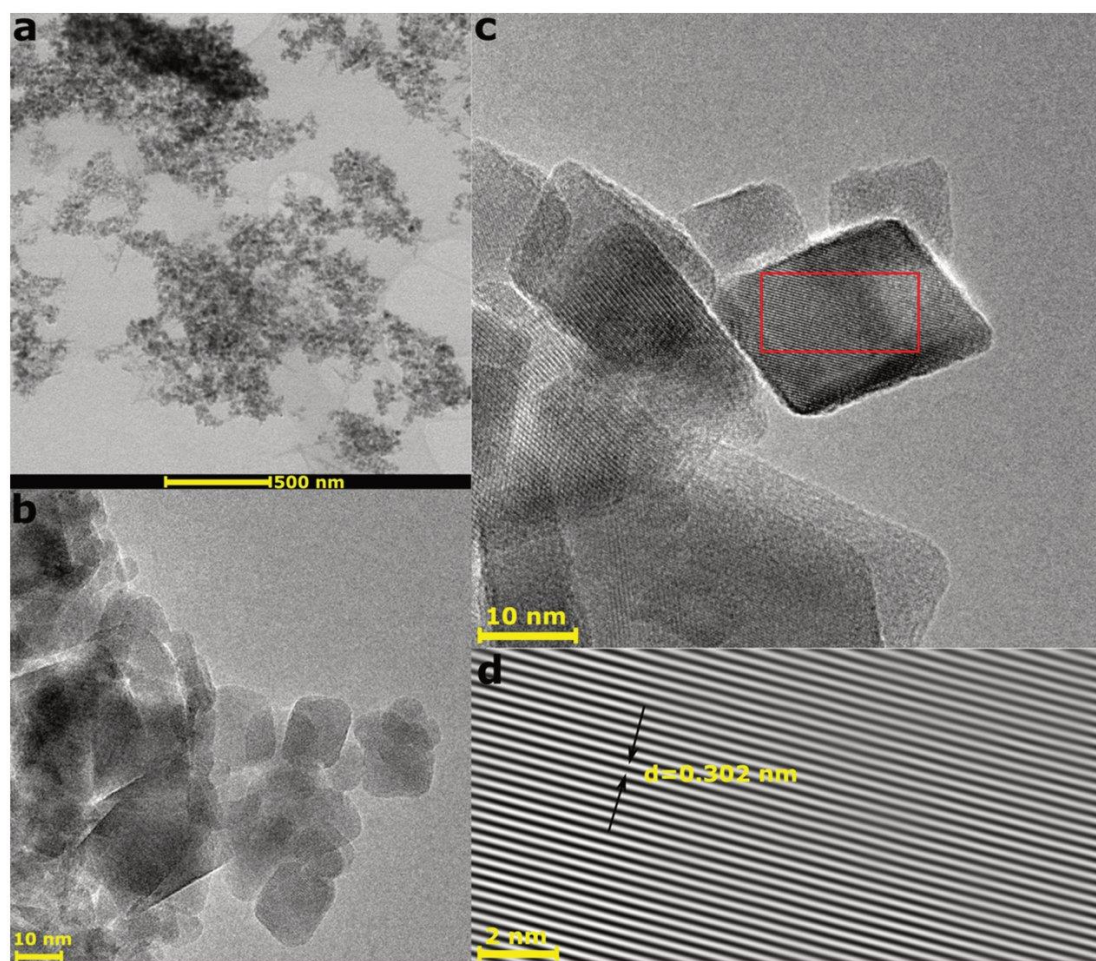


Fig. 1. Results of TEM images analysis: a) STEM image of ultrafine, agglomerated magnetite nanoparticles; b) and c) TEM images of octahedral and cubic shaped  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs; d) lattice spacing characterized for  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  identified in red marked region on TEM image (c) corresponding to the (222) lattice planes (theoretical value  $d = 0.296$  nm).

and can be used as electromagnetic interference shielding materials [33]. Martinez-Boubeta et al. recently reported, that the cubic shaped  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs synthesized by a one-pot method are characterized by superior heat induction power and can be used for magnetic hyperthermia applications. These properties were related to the high surface magnetic anisotropy and tendency to aggregation into chains [34]. Moreover, influence of size on magnetic hyperthermia for cubic shape  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs synthesized by similar method was described in detail [35]. Wang et al. described the method of synthesis of octahedral and cubic nanocages from  $\text{Cu}_2\text{O}$  NPs. The hollow nanostructures can be used in various applications like nanoscale reactors, drug delivery etc. [36]. On the other hand, cubic shape  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs obtained by co-precipitation method was used for heat transfer applications due to their surprising thermal conductivity property. Sundar et al. described the enchantment of thermal conductivity of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ferrofluid based on ethylene glycol and water mixture increased with the number of nanoparticles and temperature [37]. Qian et al. reported, that polygonal  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs obtained by solvothermal method can be used to synthesis of polygonised carbon nanotubes. They described inhomogeneous catalytic activity of hexagonal magnetite NPs [38]. Moreover, the catalytic activity of magnetite nanoparticles was tested and describe; especially in degradation of different dyes. For example, Wand et al. synthesized  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs by co-precipitation method and described influence of pH on their catalytic

activity in decolorization process of Rhodamine B [39]. Similar researches carried out by Khorshidi et al. confirmed that the magnetite NPs synthesized by the same method can be used as catalyst to degrade MB [40].

In this work, non-spherical shaped  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs were synthesized by simple co-precipitation method without usage of organic modifiers. Their structure and catalytic properties were described. It was confirmed, that these nanoparticles can be used to degrade different dyes in alkaline pH and can be also used to perform hydroxylation of Sudan I azo dye. Moreover, according to our knowledge this is the first study, in which mechanism degradation and hydroxylation of Sudan I by photo-Fenton reaction was proposed.

## 2. Experimental section

### 2.1. Synthesis of non-spherical shaped $\text{Fe}_3\text{O}_4$ NPs

The  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles were synthesized by co-precipitation method. For this purpose  $\text{FeCl}_3$  and  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (molar ratio 2:1) were dissolved in 50 ml distilled water. At the same time second solution containing 3.2 g KOH and 50 ml distilled water was prepared. Both solutions were added dropwise to vigorous stirring 50 ml distilled water. Afterwards, to increase pH 40 ml of solution containing 4 g KOH

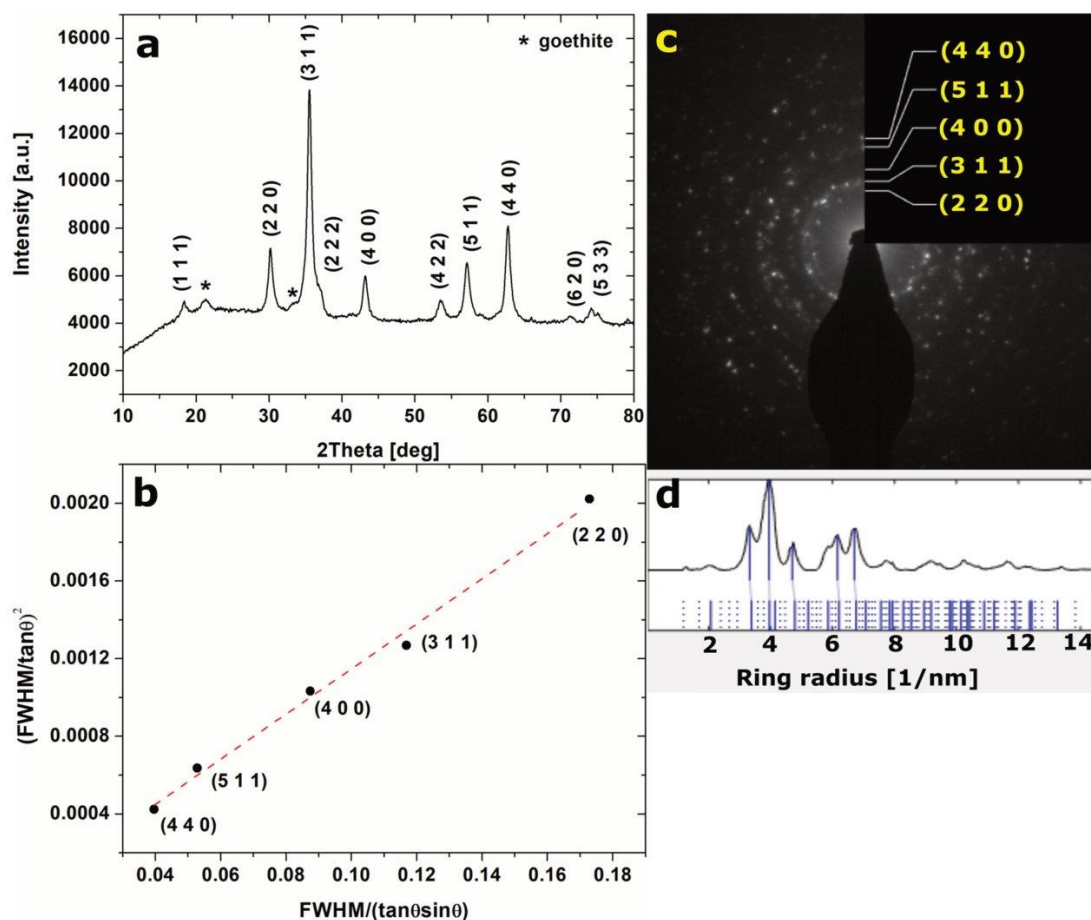


Fig. 2. Results of structure analysis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs: a) XRD pattern of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs with marked Miller indices; b) Halder-Wagner plot received from five different reflexes with the highest intensity presented on (b); c) and d) SAED pattern and corresponding linear pattern with marked Miller indices characteristic for  $\text{Fe}_3\text{O}_4$

was added dropwise to the stirring mixture. Finally, the mixture had undergone a sonification process (40 kHz, 120 W) by 15 min in 50 °C. The precipitate was collected and filtered, washed 3 times by distilled water then by ethanol, acetone and once again ethanol. The synthesized  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles were dried at 60 °C.

## 2.2. Materials characterization

Transmission electron microscopy (TEM), scanning transmission electron microscopy (STEM) as well as selected area electron diffraction (SAED) patterns were used to determine chemical composition, structure and morphology of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs. For this purpose, nanoparticles were dispersed in analytical grade ethanol and few drops were placed on the copper TEM grid with a carbon film and examined using transmission electron microscope S/TEM TITAN 80-300. The X-ray diffraction (XRD) patterns were collected using X-ray diffractometer Rigaku MiniFlex 600 with a copper tube  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 0.15406$  nm), a tube voltage of 40 kV, and a current of 15 mA, using a D/teX Ultra silicon strip detector.

## 2.3. Degradation process

The 0.05 mM solution of MB, 0.025 mM of RhB and 0.05 mM of Sudan I were prepared. To dissolve Sudan I mixture of water and acetone in a volume ratio 2:3 was chosen as a solvent. The analysis of dyes degradation process was carried out using Thermo Scientific

Evolution 220 spectrophotometer. For this purpose 0.5 ml  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30%), 2 ml of water dispersion of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs (4 g/L) and 3 ml of dyes solutions were mixed. Degradation of dyes was carried out under UV irradiation using an UV lamp with  $\lambda = 365$  nm and  $P = 36$  W at ambient temperature. The same experimental conditions were used to perform degradation without catalyst (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ) using 2 ml of water instead  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  dispersion. The pH value equal to 10 was obtained by NaOH addition. The blank test was performed for solution containing the same amount of  $\text{H}_2\text{O}$  instead  $\text{H}_2\text{O}_2$ . The adsorption of dyes on the surface of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs was performed in the same solution as for blank test. Time of adsorption was equal to 60 min.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Structure of $\text{Fe}_3\text{O}_4$ NPs

The structure and morphology of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs were presented in Fig. 1. The observed agglomeration of magnetite nanoparticles (Fig. 1a) can be associated with high surface energy provided by the surface ratio to the total amount of nanoparticles and is typical for nanoparticles. To maintain balance of energy Van der Waals forces connection between separated nanoparticles is created, which results in uncontrolled agglomerations [41]. TEM images (Fig. 1b and c) show non-spherical shaped morphology of NPs; the most of them have octahedral or cubic shapes. Well-formed crystal structure of nanoparticles can be observed in Fig. 1d. The identified interplanar distance was related to the lattice

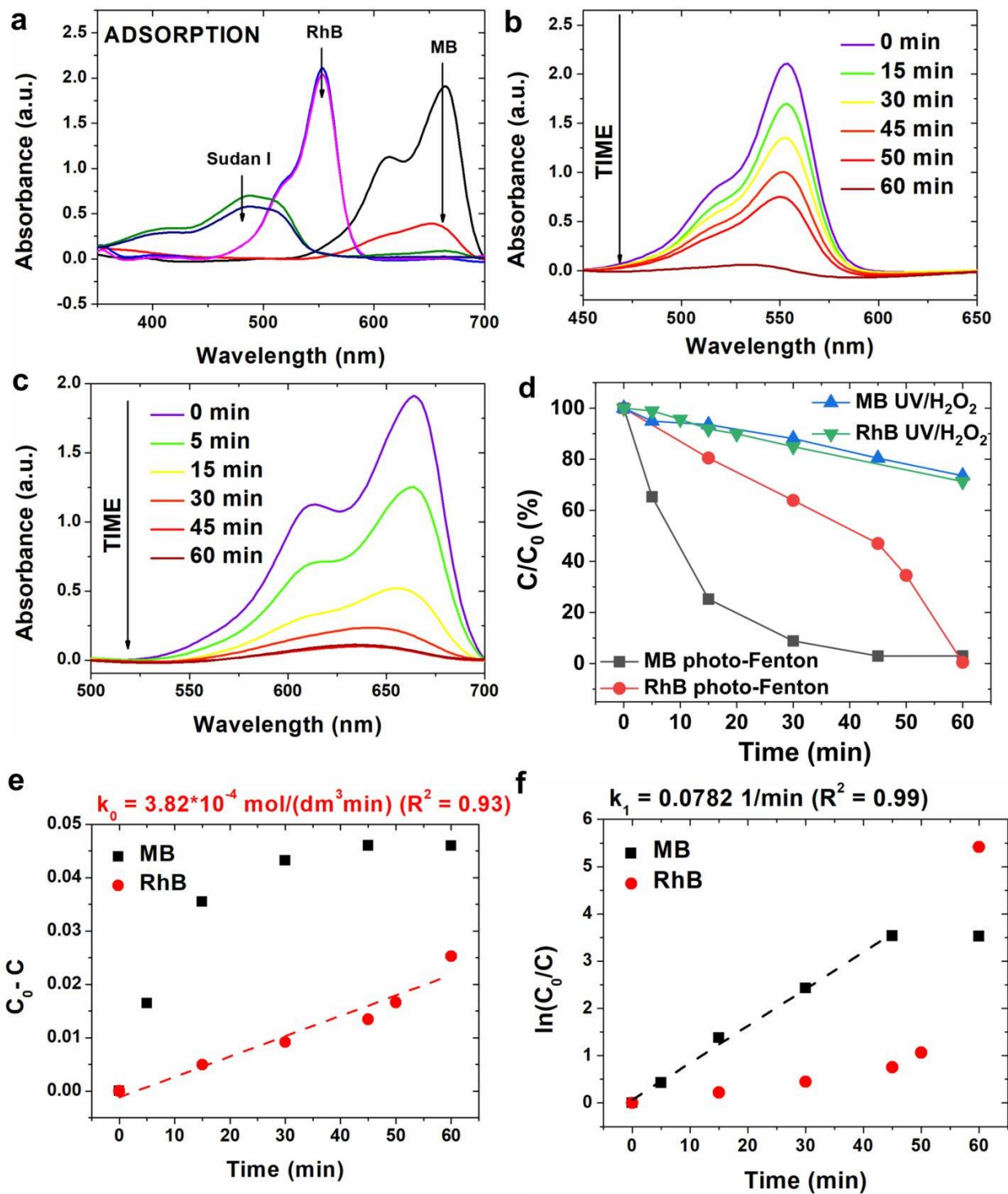


Fig. 3. UV–Vis spectra of a) dyes after adsorption process; b) RhB as a function of time over Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles under UV illumination; c) MB as a function of time over Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles under UV illumination; d) decolorization curves determined for MB and RhB degraded by photo-Fenton and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; e) C<sub>0</sub>-C vs t plots for MB and RhB; linear relationship was observed only for RhB; f) ln(C<sub>0</sub>/C) vs t plots for MB and RhB; linear relationship was observed only for MB (in the plots marked rate constants).



**Table 1**  
Comparison of various catalytic systems for RhB and MB degradation by different Fenton and Fenton-like processes.

Catalyst	Dye	Reaction condition	Degradation (%)	Time (min)	Reference
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Kaolin	RhB	[dye] = 15.0 mg·L <sup>-1</sup> [catalyst] = 1.0 g·L <sup>-1</sup> pH = 2.21 [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 0.05 mol·L <sup>-1</sup>	98	120	[53]
Poly-hydroxyl-iron/sepiolite (H-Fe-S)	RhB	[dye] = 95.80 mg·L <sup>-1</sup> (2.0·10 <sup>-4</sup> M) [catalyst] = 2.0 g·L <sup>-1</sup> [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 0.012 mol·L <sup>-1</sup> pH = 4.25 t = 25 °C	99.8	100	[54]
Cu-doped LaTiO <sub>3</sub>	RhB	[dye] = 8 mg·L <sup>-1</sup> [catalyst] = 1.4 g·L <sup>-1</sup> [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 0.02 mol·L <sup>-1</sup>	94	120	[55]
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	RhB	[dye] = 10.0 mg·L <sup>-1</sup> [catalyst] = 4 g·L <sup>-1</sup> pH = 3.0 [H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ] = 0.001 mol·L <sup>-1</sup> t = 25 °C	98.7	60	[56]
Fe@Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> core-shell nanowires	RhB	[dye] = 5 mg·L <sup>-1</sup> [catalyst] = 0.018 mol·L <sup>-1</sup> pH = 2.0 sonochemical-assisted Fenton	almost 100	60	[57]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	RhB	[dye] = 13 mg·L <sup>-1</sup> [catalyst] = 1.5 g·L <sup>-1</sup> pH = 10	99.5	60	This article
FeSO <sub>4</sub>	MB	[dye] = 3.13·10 <sup>-1</sup> mol·L <sup>-1</sup> [catalyst] = 3.58 × 10 <sup>-5</sup> mol·L <sup>-1</sup> [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 4.41 × 10 <sup>-4</sup> mol·L <sup>-1</sup> T = 25.85 °C pH = 2.5	99	120	[58]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	MB	[dye] = 100 mg·L <sup>-1</sup> pH = 6.8 [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 0.3 mol·L <sup>-1</sup> t = 25 °C	20	60	[25]
Fe <sub>2.77</sub> Ti <sub>0.23</sub> O <sub>4</sub>	MB	[dye] = 100 mg·L <sup>-1</sup> pH = 6.8 [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 0.3 mol·L <sup>-1</sup> t = 25 °C	29	60	[25]
Fe <sub>2.5</sub> Ti <sub>0.5</sub> O <sub>4</sub>	MB	[dye] = 100 mg·L <sup>-1</sup> pH = 6.8 [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 0.3 mol·L <sup>-1</sup> t = 25 °C	65	60	[25]
Fe <sub>2.22</sub> Ti <sub>0.78</sub> O <sub>4</sub>	MB	[dye] = 100 mg·L <sup>-1</sup> pH = 6.8 [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 0.3 mol·L <sup>-1</sup> t = 25 °C	90	60	[25]
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	MB	[dye] = 17.5 mg·L <sup>-1</sup> [catalyst] = 1.5 g·L <sup>-1</sup> pH = 10	97	60	This article

spacing between the (222) lattice planes in crystalline magnetite.

In Fig. 2a presented XRD pattern of synthesized nanoparticles with marked characteristic diffraction peaks. The magnetite structure (space groups: *Fd-3m*, DB card number: 9005812) was observed. Moreover, two additional diffraction peaks with low intensity were assigned to the goethite structure (space groups: *Pbnm*, DB card number: 9003078). However, it can be treated as an impurity formed during the magnetite synthesis without the using of a protective atmosphere. The average crystallite size (*D*) of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs and strain ( $\epsilon$ ) were calculated based on Halder-Wagner method [42,43]:

$$\left(\frac{\beta^*}{d}\right)^2 = \frac{1}{D} \frac{\beta^*}{d^2} + \left(\frac{\epsilon}{2}\right)^2 \quad (1)$$

$$\beta^* = \frac{(FWHM) \cos \theta}{\lambda} \quad (2)$$

$$d = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} \quad (3)$$

where: FWHM is the full-width at half maximum,  $\lambda$  is the wavelength of

X-ray and  $\theta$  is the diffraction angle. On the assumption that the Lorentzian and Gaussian components of  $\beta^*$  are due to the size and strain, Eq. (3) can be rewritten as:

$$\left(\frac{FWHM}{\tan \theta}\right)^2 = \frac{K \lambda}{D} \frac{FWHM}{\tan \theta \sin \theta} + \left(\frac{\epsilon}{2}\right)^2 \quad (4)$$

where *K* is a constant.

The values of average crystallite size and strain can be determined based on the plot of  $(FWHM/\tan \theta)^2$  vs  $FWHM/(\tan \theta \sin \theta)$  as slope and intercept, respectively. The calculated average crystallite size and strain were equaled to 12.47 nm and 0, respectively. Additionally, to confirm presence of magnetite structure SAED pattern and corresponding linear plot were presented in Fig. 2c and d. The characteristic diffraction rings related to the magnetite structure confirm polycrystalline structure of sample.

### 3.2. Catalytic activity in degradation of Methylene Blue and Rhodamine B

The adsorption ability of nanomaterials depends on physical and chemical properties along with surface area of the adsorbent

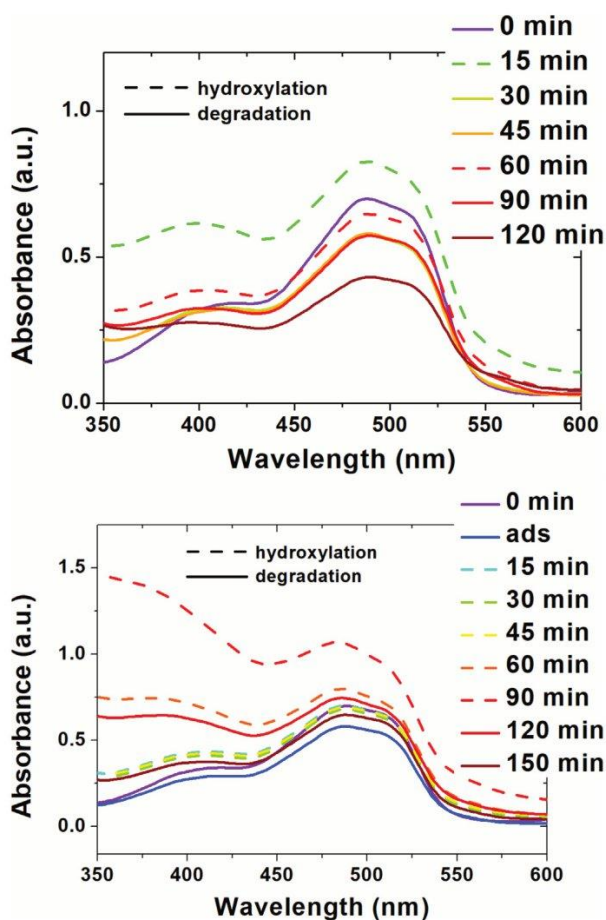


Fig. 4. UV-vis spectra of Sudan I as a function of time over  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles under UV illumination (a) and in absence of UV illumination – experiment in the dark (b) with marked hydroxylation and degradation processes of Sudan I.

responsible for mass transfer rate [44]. Low adsorption capacity of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs is associated with low amount of chemical bonds between dyes molecules and nanoparticles [45]. Additionally, concentration of adsorbent, pH and temperature have high impact on adsorption ability. Adsorption studies of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs showed, that among three dyes: Methylene Blue, Sudan I and Rhodamine B, the last one had the worst ability to sorption on the NPs surface. Average adsorption capacity for RhB was 10% ( $1.0 \text{ g L}^{-1}$ ) after 60 min [46]. Similar results were obtained for synthesized non-spherical shaped  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs. The changes in absorbance associated with adsorption of molecules on the surface of catalyst were presented in Fig. 3a for three tested dyes. It can be noticed, that the Sudan I and MB can be adsorbed on the surface of nanoparticles, whereas slightly changes in absorbance can be observed for RhB adsorption process.

Fig. 3b and c show the UV-Vis spectra at the various stages of degradation of RhB and MB, respectively. Decreasing of absorbance peak intensity is related to the removing of the dyes from the solutions. This was clearly presented in the Fig. 3d as  $C_0/C_t$  ratio and compared with results of the same experiments, however without magnetite nanoparticles. After 60 min, almost complete degradation of the RhB and MB was observed for heterogeneous photo-Fenton process (97% RhB and 99.5% of MB), whereas only 29% of RhB and 26% of MB degraded without usage of catalyst. These results are comparable and even better than for other nanoparticles and nanocomposites (see Table 1). The kinetics of these dyes degradation was studied based on the three

kinetics models, supposing that, the reaction of degradation is zero-order, first-order or second-order. For this purpose, plots of  $C_0-C$  (for zero order reaction),  $\ln(C_0/C)$  (for first-order reaction) and  $1/C-1/C_0$  (for second-order reaction) versus time were prepared and based on linear regression mechanism of degradation was chosen [47,48]. The plots of  $\ln(C_0/C_t)$  vs  $t$  were presented in Fig. 3f. It can be noticed, that only degradation of MB can be described by this kinetic model. The determined pseudo-first-order rate constant  $k_1 = 0.0782 \text{ min}^{-1}$  is about 2.7 times higher than that for the conventional  $\text{FeCl}_2$  [49]. It can be noticed, that degradation of RhB can be described by pseudo-zero-order kinetic model ( $R^2$  equalled to 0.93, whereas for first-order only 0.67). This difference between degradation of RhB and MB can be associated with interaction between surface of non-spherical shaped  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs and dyes molecules. It can be concluded, that for RhB, which cannot be adsorbed on the surface of nanoparticles reaction degradation can be described by pseudo-zero-order, in which the reaction rate does not depend on the concentration of substrates, whereas for MB, which can be easily adsorbed on the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs surface by pseudo-first-order, in which the reaction rate depends on the concentration of one of the substrates.

Degradation of Rhodamine B and Methylene Blue is well known and described in literature. AlHamedy et al. showed that the degradation of RhB is based on decomposition of the dyes molecules into shorter carbon chains, aliphatic compounds, alcohols and ketones. These products are smaller, less toxic and less colouring than the RhB. Moreover, Nidheesh et al. presented in their studies, that the decomposition of RhB can result in formation of benzene, benzoic acid, ethamine, diethyloammonium and penta-1,4-dien-3-ylum. They also postulated full mineralization of these compounds to carbon dioxide, water and ammonia [50,51]. Wang et al. proposed degradation mechanism of MB. The first possible path is associated with breaking up C-S and C-N bonds and the oxidation of the remaining products. The other way is related to the breaking up C-N bond, further oxidation and degradation of this intermediate compound. The last degradation pathway was related to the hydroxylation of MB and formation of 4aH-phenothiazine-4,6-disulfonic acid 5-oxide. They also postulated full mineralization of these compounds [52].

### 3.3. Degradation of Sudan I

The degradation of Sudan I dye was tested under UV illumination and in the dark. The catalytic degradation by non-spherical shaped  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs was presented in Fig. 4a and b. Non-linear changes in absorbance can be observed for reactions in the dark and under UV illumination. This behavior can be associated with two different processes: degradation and hydroxylation. Therefore, double-step mechanism decolorization of Sudan I in alkaline environment was proposed and presented in Fig. 5. First of all, azo ( $\text{OH}$ )  $\rightarrow$  hydrazo ( $\text{NH}$ ) tautomeric displacement occurs [59]. Afterwards,  $\text{HO}^\bullet$  radicals produced by Fenton (in the dark) or photo-Fenton (under UV-illumination) reactions react with the Sudan I molecules and two new derivatives can be formed: 4'-OH Sudan I and 6-OH Sudan I. Introduction of hydroxyl group results in an increase of the absorbance, which in turn is associated with hyperchromic effect [60] (process marked by dash line in Fig. 5a and b). These compounds were also found to be the major product of hydroxylation of Sudan I in vivo and excreted in urine [6]. In the next stage  $\text{HO}^\bullet$  radicals react with Sudan I derivatives and break hydrazone bond – two new compounds with hydroxylamine and oxime groups can be formed. Moreover, photo-Fenton reaction is faster than Fenton reaction in dark, therefore in absorbance spectra presented in Fig. 4 a degradation and hydroxylation reactions can be observed as step by step process, whereas in dark (Fig. 4b) hydroxylation of Sudan I is a dominant process and degradation of Sudan I derivatives occurs at 120 min.

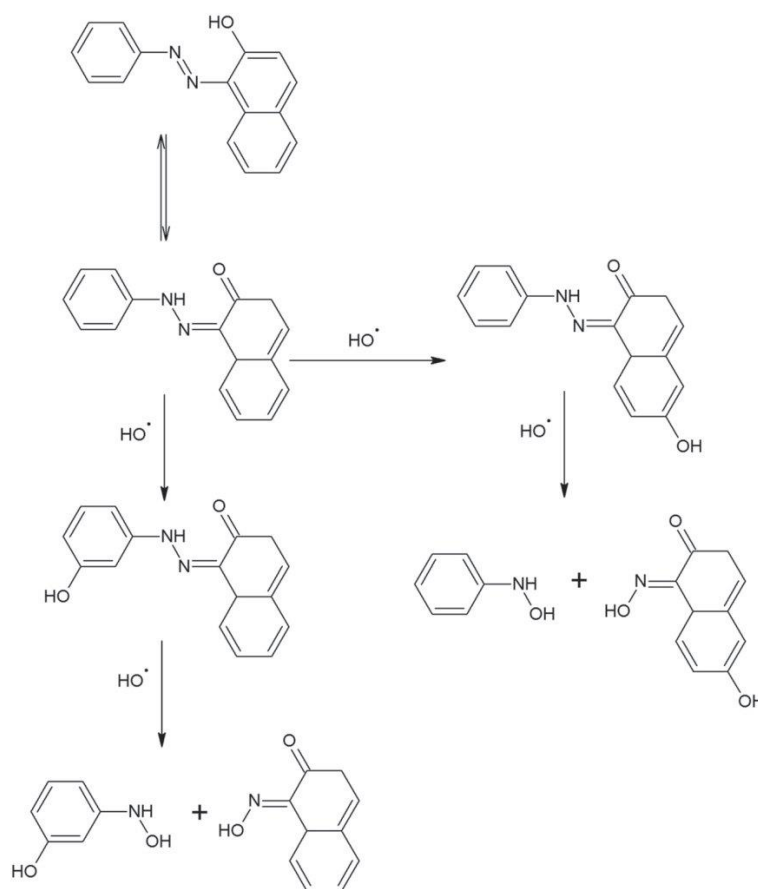


Fig. 5. Proposed hydroxylation and degradation mechanism of Sudan I developed based on performed experiments and literature data.

#### 4. Conclusions

Octahedral and cubic shaped  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs with average crystallite size equaled to 12.47 nm were synthesized by co-precipitation method in very high pH solution without usage of any modifiers. The degradation of Rhodamine B and Methylene Blue by photo-Fenton reaction over  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs surface was confirmed. It was noted, that the degradation of RhB and MB proceeds differently which is related to absorption of dyes on the surface of nanoparticles. The 97% of MB and 99.5% of RhB were degraded at 60 min. It can be concluded, that for RhB, which cannot be adsorbed on the surface of nanoparticles reaction degradation can be described by pseudo-zero-order, whereas for MB, which can be easily adsorbed on the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs surface by pseudo-first-order. From the other hand, the nonlinear changes observed in UV–Vis spectra of Sudan I under UV and without UV irradiation were related to the 2 different reactions: hydroxylation and degradation of this dye. The degradation mechanism of Sudan I by photo-Fenton reaction was proposed for the first time. It was concluded, that the two derivatives can be formed: 4'-OH Sudan I and 6-OH Sudan I in the intermediate stage of degradation of this azo compound. However, there are some disadvantages of this degradation method such as necessity to adjust the pH to a high value, the necessity of continuous UV light exposure and the requirement of receiving the catalyst from the post-reaction solution. Therefore, the catalyst removal should be performed by usage of magnetic field or by filtration.

#### Funding

This work was supported by the grant from Polish Ministry of Science and Higher Education - Diamond Grant (0220/DIA/2018/47).


#### References

- [1] L. Gomathi Devi, S. Girish Kumar, K. Mohan Reddy, C. Munikrishnappa, Photo degradation of methyl orange an azo dye by advanced Fenton process using zero valent metallic iron: influence of various reaction parameters and its degradation mechanism, *J. Hazard. Mater.* (2009), <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.017>.
- [2] M.A. Hassaan, A. El Nembr, Health and environmental impacts of dyes: mini review, *Org. Consum. Assoc.* 1 (2017) 64–67, <https://doi.org/10.11648/j.ajese.20170103.11>.
- [3] A. Stolz, Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* (2001), <https://doi.org/10.1007/s002530100686>.
- [4] T.J. Rosol, R.A. DeLellis, P.W. Harvey, C. Sutcliffe, Endocrine system, *Haschek Rousseaux's Handb. Toxicol. Pathol.* (2013) 2391–2492, <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-415759-0.00058-3>.
- [5] Y. Lian, W. Gao, L. Zhou, N. Wu, Q. Lu, W. Han, X. Tie, Occurrence of Sudan I in paprika fruits caused by agricultural environmental contamination, *J. Agric. Food Chem.* (2014), <https://doi.org/10.1021/jf5013067>.
- [6] M. Stiborová, V. Martinek, H. Rýdlová, P. Hodek, E. Frei, Sudan I is a potential carcinogen for humans: evidence for its metabolic activation and detoxication by human recombinant cytochrome P450 1A1 and liver microsomes, *Cancer Res.* 62 (2002) 5678–5684.
- [7] S. Genualdi, S. MacMahon, K. Robbins, S. Farris, N. Shyong, L. DeJager, Method development and survey of Sudan I–IV in palm oil and chili spices in the Washington, DC, area, *Food Addit. Contam. - Part A Chem. Anal. Control. Expo. Risk Assess.* (2016), <https://doi.org/10.1080/19440049.2016.1147986>.
- [8] D. Taverna, L. Di Donna, F. Mazzotti, B. Policicchio, G. Sindona, High-throughput determination of Sudan Azo-dyes within powdered chili pepper by paper spray mass spectrometry, *J. Mass Spectrom.* (2013), <https://doi.org/10.1002/jms.3181>.
- [9] S. Wang, A comparative study of Fenton and Fenton-like reaction kinetics in

- decolourisation of wastewater, *Dyes Pigments* 76 (2008) 714–720, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.01.012>.
- [10] M.S. Lucas, J.A. Peres, Decolorization of the azo dye reactive black 5 by Fenton and photo-Fenton oxidation, *Dyes Pigments* 71 (2006) 236–244, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2005.07.007>.
- [11] C.L. Hsueh, Y.H. Huang, C.C. Wang, C.Y. Chen, Degradation of azo dyes using low iron concentration of Fenton and Fenton-like system, *Chemosphere* 58 (2005) 1409–1414, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.09.091>.
- [12] F. Soofivand, F. Mohandes, M. Salavati-Niasari, Silver chromate and silver dichromate nanostructures: sonochemical synthesis, characterization, and photocatalytic properties, *Mater. Res. Bull.* (2013), <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.02.025>.
- [13] S. Zinatloo-Ajabshir, M. Salavati-Niasari, Facile route to synthesize zirconium dioxide (ZrO<sub>2</sub>) nanostructures: structural, optical and photocatalytic studies, *J. Mol. Liq.* (2016), <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.01.062>.
- [14] M. Salavati-Niasari, F. Soofivand, A. Sobhani-Nasab, M. Shakouri-Arani, A. Yeganeh Faal, S. Bagheri, Synthesis, characterization, and morphological control of ZnTiO<sub>3</sub> nanoparticles through sol-gel processes and its photocatalyst application, *Adv. Powder Technol.* (2016), <https://doi.org/10.1016/j.apt.2016.07.018>.
- [15] S. Zinatloo-Ajabshir, M. Salavati-Niasari, Z. Zinatloo-Ajabshir, Facile size-controlled preparation of highly photocatalytically active praseodymium zirconate nanostructures for degradation and removal of organic pollutants, *Sep. Purif. Technol.* (2017), <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.12.043>.
- [16] M. Ghiyasiyan-Arani, M. Masjedi-Arani, M. Salavati-Niasari, Facile synthesis, characterization and optical properties of copper vanadate nanostructures for enhanced photocatalytic activity, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* (2016), <https://doi.org/10.1007/s10854-016-4370-3>.
- [17] F. Motahari, M.R. Mozdianfar, F. Soofivand, M. Salavati-Niasari, NiO nanostructures: synthesis, characterization and photocatalyst application in dye wastewater treatment, *RSC Adv.* (2014), <https://doi.org/10.1039/c4ra02697g>.
- [18] S. Zinatloo-Ajabshir, S. Mortazavi-Derazkola, M. Salavati-Niasari, Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> nanocomposites: a simple sonochemical preparation, characterization and photocatalytic activity, *Ultrason. Sonochem.* (2018), <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.11.026>.
- [19] I. Paramasivam, J.M. Macak, P. Schmuki, Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanotube layers loaded with Ag and Au nanoparticles, *Electrochem. Commun.* (2008), <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.11.001>.
- [20] H. Safajou, H. Khojasteh, M. Salavati-Niasari, S. Mortazavi-Derazkola, Enhanced photocatalytic degradation of dyes over graphene/Pd/TiO<sub>2</sub> nanocomposites: TiO<sub>2</sub> nanowires versus TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *J. Colloid Interface Sci.* (2017), <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.03.078>.
- [21] P.V. Nidheesh, M. Zhou, M.A. Oturan, An overview on the removal of synthetic dyes from water by electrochemical advanced oxidation processes, *Chemosphere* (2018), <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.12.195>.
- [22] C. Salazar, C. Ridruejo, E. Brillas, J. Yáñez, H.D. Mansilla, I. Sirés, Abatement of the fluorinated antidepressant fluoxetine (Prozac) and its reaction by-products by electrochemical advanced methods, *Appl. Catal. B Environ.* (2017), <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.10.026>.
- [23] H.J.H. Fenton, Oxidation of tartaric acid in presence of iron, *J. Chem. Soc.* (1894), <https://doi.org/10.1039/ct8946500899>.
- [24] M. Neamtu, A. Yediler, I. Siminiceanu, A. Kettrup, Oxidation of commercial reactive azo dye aqueous solutions by the photo-Fenton and Fenton-like processes, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* (2003), [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(03\)00270-3](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(03)00270-3).
- [25] S. Yang, H. He, D. Wu, D. Chen, X. Liang, Z. Qin, M. Fan, J. Zhu, P. Yuan, Y. Ma, X. Li, J. Zhu, P. Yuan, Decolorization of methylene blue by heterogeneous Fenton reaction using Fe<sub>3-x</sub>Ti<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (0 ≤ x ≤ 0.78) at neutral pH values, *Appl. Catal. B Environ.* 89 (2009) 527–535, <https://doi.org/10.1021/ie900666b>.
- [26] K.K. Kefeni, B.B. Mamba, T.A.M. Msagati, Application of spinel ferrite nanoparticles in water and wastewater treatment: a review, *Sep. Purif. Technol.* (2017), <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.07.015>.
- [27] L. Barbosa, T. Michelle, G. Cordeiro, Microstructural assessment of magnetite nanoparticles (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) obtained by chemical precipitation under different synthesis conditions, *Mater. Res.* 21 (2018) 1–7.
- [28] O.M. Lemine, K. Omri, B. Zhang, L. El Mir, M. Sajjeddine, A. Alyamani, M. Bououdina, Sol-gel synthesis of 8nm magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles and their magnetic properties, *Superlattice. Microsc.* 52 (2012) 793–799, <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2012.07.009>.
- [29] K. Hedayati, M. Goodarzi, D. Ghanbari, Hydrothermal synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and flame resistance magnetic poly styrene nanocomposite, *J. Nanostruct* 7 (2017) 32–39, <https://doi.org/10.22052/jns.2017.01.004>.
- [30] D. Ramimoghadam, S. Bagheri, S.B.A. Hamid, Progress in electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* 368 (2014) 207–229, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2014.05.015>.
- [31] D. Ghanbari, M. Salavati-Niasari, M. Ghasemi-Kooch, A sonochemical method for synthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and thermal stable PVA-based magnetic nanocomposite, *J. Ind. Eng. Chem.* (2014), <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.12.098>.
- [32] O. Vasylykiv, O. Bezdrozhev, Y. Sakka, Synthesis of iron oxide nanoparticles with different morphologies by precipitation method with and without chitosan addition, *J. Ceram. Soc. Japan.* 124 (2016) 489–494, <https://doi.org/10.2109/jcersj2.15288>.
- [33] A.K. Singh, O.N. Srivastava, K. Singh, Shape and size-dependent magnetic properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized using piperidine, *Nanoscale Res. Lett.* 12 (2017), <https://doi.org/10.1186/s11671-017-2039-3>.
- [34] C. Martínez-Boubeta, K. Simeonidis, A. Makridis, M. Angelakeris, O. Iglesias, P. Guardia, A. Cabot, L. Yedra, S. Estradé, F. Peiró, Z. Saghi, P.A. Midgley, I. Conde-Leborán, D. Serantes, D. Baldomir, Learning from nature to improve the heat generation of iron-oxide nanoparticles for magnetic hyperthermia applications, *Sci. Rep.* 3 (2013), <https://doi.org/10.1038/srep01652>.
- [35] P. Guardia, R. Di Corato, L. Lartigue, C. Wilhelm, A. Espinosa, M. Garcia-Hernandez, F. Gazeau, L. Manna, T. Pellegrino, Water-soluble iron oxide nanocubes with high values of specific absorption rate for cancer cell hyperthermia treatment, *ACS Nano* 6 (2012) 3080–3091, <https://doi.org/10.1021/nn2048137>.
- [36] Z. Wang, D. Luan, C.M. Li, F. Su, S. Madhavi, F.Y.C. Boey, X.W. Lou, Engineering nonspherical hollow structures with complex interiors by template-engaged redox etching, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 16271–16277, <https://doi.org/10.1021/ja107871r>.
- [37] L.S. Sundar, M.K. Singh, A.C.M. Sousa, Thermal conductivity of ethylene glycol and water mixture based Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanofluid, *Int. Commun. Heat Mass Transf.* 49 (2013) 17–24, <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2013.08.026>.
- [38] W. Qian, J. Chen, L. Wu, F. Cao, Q. Chen, Synthesis of polygonized carbon nanotubes utilizing inhomogeneous catalyst activity of nonspherical Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 16404–16407, <https://doi.org/10.1021/jp062690k>.
- [39] G.H. Wang, K. Chen, W.B. Li, D. Wan, Q. Hu, L.L. Lu, Synthesis and catalysis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for degradation of rhodamine B, *Adv. Mater. Res.* 734–737 (2013) 2200–2203, <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.734-737.2200>.
- [40] A. Khorshidi, A.F. Shojaei, S. Shariati, R. Amin, Efficient Fenton like Degradation of Methylene Blue in Aqueous Solution by Using Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles as Catalyst, vol. 2, (2015).
- [41] G. Sharma, V. Kodali, M. Gaffrey, W. Wang, K.R. Minard, N.J. Karin, J.G. Teeguarden, B.D. Thrall, Iron oxide nanoparticle agglomeration influences dose rates and modulates oxidative stress-mediated dose-response profiles in vitro, *Nanotoxicology* 8 (2014) 663–675, <https://doi.org/10.3109/17435390.2013.822115>.
- [42] A. Rebbi, T. Makhlof, N. Njah, X-ray diffraction analysis of 99.1% recycled aluminum subjected to equal channel angular extrusion, *Phys. Procedia* 2 (2009) 1263–1270, <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2009.11.090>.
- [43] C.M. Patel, M. Chakraborty, Z.V.P. Murthy, Study on the stability and microstructural properties of barium sulfate nanoparticles produced by nanomilling, *Adv. Powder Technol.* 25 (2014) 226–235, <https://doi.org/10.1016/j.apt.2013.04.003>.
- [44] H. Mittal, S.B. Mishra, Gum Ghatti and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic nanoparticles based nanocomposites for the effective adsorption of rhodamine B, *Carbohydr. Polym.* 101 (2014) 1255–1264, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.09.045>.
- [45] Y. Qin, M. Long, B. Tan, B. Zhou, RhB adsorption performance of magnetic adsorbent Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/RGO composite and its regeneration through a Fenton-like reaction, *Nano-Micro Lett* 6 (2014) 125–135, <https://doi.org/10.1007/BF03353776>.
- [46] D. Wan, W. Li, G. Wang, K. Chen, L. Lu, Q. Hu, Adsorption and heterogeneous degradation of rhodamine B on the surface of magnetic bentonite material, *Appl. Surf. Sci.* 349 (2015) 988–996, <https://doi.org/10.1016/j.apusc.2015.05.004>.
- [47] Y. Chen, Y.F. Song, Immobilization of LaW10 onto ionic-liquid-modified mesoporous silica: deep desulfurization with zero-order reaction kinetics, *Chempuschem* (2014), <https://doi.org/10.1002/cplu.201300323>.
- [48] D. Malwal, P. Gopinath, Fabrication and characterization of poly(ethylene oxide) templated nickel oxide nanofibers for dye degradation, *Environ. Sci. Nano.* (2015), <https://doi.org/10.1039/C4EN00107A>.
- [49] T.M. Do, J.Y. Byun, S.H. Kim, An electro-Fenton system using magnetite coated metallic foams as cathode for dye degradation, *Catal. Today* (2017), <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.05.016>.
- [50] F.H. AlHamedi, M.A. Rauf, S.S. Ashraf, Degradation studies of rhodamine B in the presence of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, *Desalination* (2009), <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.03.016>.
- [51] P.V. Nidheesh, R. Gandhimathi, N.S. Sanjini, NaHCO<sub>3</sub> enhanced Rhodamine B removal from aqueous solution by graphite-graphite electro Fenton system, *Sep. Purif. Technol.* (2014), <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.06.009>.
- [52] Q. Wang, S. Tian, P. Ning, Degradation mechanism of methylene blue in a heterogeneous Fenton-like reaction catalyzed by ferrocene, *Ind. Eng. Chem. Res.* (2014), <https://doi.org/10.1021/ie403402q>.
- [53] S. Guo, G. Zhang, J. Wang, Photo-Fenton degradation of rhodamine B using Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-kaolin as heterogeneous catalyst: characterization, process optimization and mechanism, *J. Colloid Interface Sci.* 433 (2014) 1–8, <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.07.017>.
- [54] Y. Gao, H. Gan, G. Zhang, Y. Guo, Visible light assisted Fenton-like degradation of rhodamine B and 4-nitrophenol solutions with a stable poly-hydroxyl-iron/sepiolite catalyst, *Chem. Eng. J.* 217 (2013) 221–230, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.115>.
- [55] L. Zhang, Y. Nie, C. Hu, J. Qu, Enhanced Fenton degradation of Rhodamine B over nanoscaled Cu-doped LaTiO<sub>3</sub> perovskite, *Appl. Catal. B Environ.* 125 (2012) 418–424, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.06.015>.
- [56] S.Q. Liu, L.R. Feng, N. Xu, Z.G. Chen, X.M. Wang, Magnetic nickel ferrite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst for the degradation of rhodamine B in the presence of oxalic acid, *Chem. Eng. J.* 203 (2012) 432–439, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.071>.
- [57] Z. Ai, L. Lu, J. Li, L. Zhang, J. Qiu, M. Wu, Fe@Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Core-shell nanowires as iron reagent. I. Efficient degradation of rhodamine B by a novel sono-Fenton process, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 4087–4093, <https://doi.org/10.1021/jp0655591>.
- [58] K. Dutta, S. Mukhopadhyay, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri, Chemical oxidation of methylene blue using a Fenton-like reaction, *J. Hazard. Mater.* 84 (2001) 57–71, [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00202-3](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00202-3).
- [59] G.R. Ferreira, H.C. Garcia, M.R.C. Couri, H.F. Dos Santos, L.F.C. De Oliveira, On the azo/hydrazo equilibrium in Sudan I azo dye derivatives, *J. Phys. Chem. A* (2013), <https://doi.org/10.1021/jp310229h>.
- [60] H. Tamta, S. Kalra, R. Thilagavathi, A.K. Chakraborti, A.K. Mukhopadhyay, Nature and position of functional group on thiopurine substrates influence activity of xanthine oxidase-enzymatic reaction pathways of 6-mercaptopurine and 2-mercaptopurine are different, *Biokhimiya/Biochemistry* (2007), <https://doi.org/10.1134/S000629790702006X>.

Article

# Influence of Magnetite Nanoparticles Shape and Spontaneous Surface Oxidation on the Electron Transport Mechanism

Adrian Radoń<sup>1,2,\*</sup>, Mariola Kądziołka-Gaweł<sup>3</sup>, Dariusz Łukowiec<sup>2</sup>, Piotr Gębara<sup>4</sup>,  
Katarzyna Cesarz-Andraczke<sup>2</sup>, Aleksandra Kolano-Burian<sup>1</sup>, Patryk Włodarczyk<sup>1</sup>, Marcin Polak<sup>1</sup>  
and Rafał Babilas<sup>2</sup>

- <sup>1</sup> Łukasiewicz Research Network—Institute of Non-Ferrous Metals, Sowinskiego 5 St., 44-100 Gliwice, Poland; aleksandra.kolano-burian@imn.gliwice.pl (A.K.-B.); patryk.wlodarczyk@imn.gliwice.pl (P.W.); marcin.polak@imn.gliwice.pl (M.P.)
- <sup>2</sup> Faculty of Mechanical Engineering, Silesian University of Technology, Konarskiego 18 a St., 44-100 Gliwice, Poland; dariusz.lukowiec@polsl.pl (D.L.); katarzyna.cesarz-andraczke@polsl.pl (K.C.-A.); rafal.babilas@polsl.pl (R.B.)
- <sup>3</sup> A. Chelkowski Institute of Physics, University of Silesia, 75 Pułku Piechoty 1A St., 41-500 Chorzów, Poland; mariola.kadziolka-gawel@us.edu.pl
- <sup>4</sup> Institute of Physics, Czestochowa University of Technology, al. Armii Krajowej 19, 42-200 Czestochowa, Poland; gebara.piotr@wip.pcz.pl
- \* Correspondence: adrianr@imn.gliwice.pl



**Citation:** Radoń, A.; Kądziołka-Gaweł, M.; Łukowiec, D.; Gębara, P.; Cesarz-Andraczke, K.; Kolano-Burian, A.; Włodarczyk, P.; Polak, M.; Babilas, R. Influence of Magnetite Nanoparticles Shape and Spontaneous Surface Oxidation on the Electron Transport Mechanism. *Materials* **2021**, *14*, 5241. <https://doi.org/10.3390/ma14185241>

Academic Editor: Georgios C. Psarras

Received: 12 August 2021

Accepted: 8 September 2021

Published: 12 September 2021

**Publisher's Note:** MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



**Copyright:** © 2021 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

**Abstract:** The spontaneous oxidation of a magnetite surface and shape design are major aspects of synthesizing various nanostructures with unique magnetic and electrical properties, catalytic activity, and biocompatibility. In this article, the roles of different organic modifiers on the shape and formation of an oxidized layer composed of maghemite were discussed and described in the context of magnetic and electrical properties. It was confirmed that Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized in the presence of triphenylphosphine could be characterized by cuboidal shape, a relatively low average particle size ( $9.6 \pm 2.0$  nm), and high saturation magnetization equal to 55.2 emu/g. Furthermore, it has been confirmed that low-frequency conductivity and dielectric properties are related to surface disordering and oxidation. The electric energy storage possibility increased for nanoparticles with a disordered and oxidized surface, whereas the dielectric losses in these particles were strongly related to their size. The cuboidal magnetite nanoparticles synthesized in the presence of triphenylphosphine had an ultrahigh electrical conductivity ( $1.02 \times 10^{-4}$  S/cm at 10 Hz) in comparison to the spherical ones. At higher temperatures, the maghemite content altered the behavior of electrons. The electrical conductivity can be described by correlated barrier hopping or overlapping large polaron tunneling. Interestingly, the activation energies of electrons transport by the surface were similar for all the analyzed nanoparticles in low- and high-temperature ranges.

**Keywords:** magnetite; maghemite; electrical conductivity; surface oxidation

## 1. Introduction

The modification of the surface of nanoparticles (NPs) plays an essential role in the synthesis of materials with controlled properties. The formation of functionalized nanoparticles with core-shell nanostructures are widely studied, especially in medical and catalytic applications [1–4]. This procedure allows one to change the properties of nanoparticles, especially to increase their reactivity, stability, and even biocompatibility. For many different nanostructures, the formation of particles with a core-shell structure results in highly efficient gas sensors synthesis. For example, Au@NiO nanoparticles are much more sensitive to ethanol than pristine NiO, which is related to the effect of the electronic and chemical sensitization of Au [5]. The synergetic effects of two different oxides on acetone sensitivity are also observed in systems such as Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and are associated with the formation of the heterojunction [6]. In addition, the core-shell

combination of nanoparticles and the functionalization process can be used to prepare materials with high catalytic activity. Sappino et al. [7] demonstrated that  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  nanoparticles with a core-shell structure could be successfully functionalized to obtain stable and removable amino alcohol catalysts that can be used for the asymmetric addition of diethylzinc to aromatic aldehydes. The functionalization of  $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$  nanoparticles has also been successfully used to prepare nanocatalysts functionalized by alkylsulfonic and butylcarboxylic acids, which were used by Ingle et al. for the production of biofuels from sugarcane straw [8].

On the other hand, magnetite nanoparticles functionalized with polymers, such as polylactic acid, cyclodextrins, amine-terminated poly(propylene glycol), and polyethylene glycol, can be used as magnetic resonance imaging agents and efficient drug delivery systems [9,10]. Therefore, understanding the functionalization mechanisms and the influence of surface modification on the properties of magnetite nanoparticles is essential in various fields of research. Recently, the role of the dissolution of the surface of oxidized magnetite nanoparticles in catalytic activity and magnetoelectric properties was discussed [11]. It has been shown that chemical treatment of magnetite nanoparticles synthesized by the co-precipitation method with malonic acid results in surface reorganization, dissolution of the oxidized layer, and spontaneous functionalization with an organic acid. Moreover, this process reduces the catalytic activity and increases the electrical conductivity of these nanoparticles 10 times.

The oxidation of magnetite to maghemite can occur spontaneously, or it can take place under certain conditions. This process can occur even during the synthesis; therefore, the synthesis should be carried out in anaerobic conditions [12]. The oxidation of a magnetite surface results in phase transformation, in which magnetite is transformed into maghemite [13]. In the magnetite structure, the tetrahedral sites (A-sites) are occupied by  $\text{Fe}^{3+}$  ions and the octahedral sites (B-sites) are occupied by  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  ions, whereas in maghemite, all  $\text{Fe}^{2+}$  ions convert into  $\text{Fe}^{3+}$  ions with the formation of iron vacancies (2.5 per 21.5  $\text{Fe}^{3+}$  ions in the unit cell) as a result of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs oxidation [4,14]. The magnetic response under AC-fields of magnetite and maghemite nanoparticles of the same size is also different, which has been confirmed by Morales et al. [15]. Therefore, even though both iron oxides exhibit ferrimagnetic properties at room temperature, their electronic properties must be different, which should be related to the changes in electron transport. The electrical properties of pure magnetite nanoparticles have been discussed and described in detail in the previous work [16]. In the pure  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  phase, two different models were used to describe the behaviors of electrons at different temperatures and frequency ranges.

Moreover, it was confirmed that the energy of tunneling of small polarons decreases with increasing temperature, and for the high-temperature regions, it may occur spontaneously. Interestingly, the electron behavior in magnetite is strongly related to the structure, and even Drude-like behavior can be observed for this type of material [17]. The Drude model uses the kinetic theory of gases to explain electrons' movement in, for example, metals and heavy fermionic materials [18]. Above that, the changes in dielectric properties have been observed for various mixed ferrites such as barium ferrite-zinc ferrite and  $\text{Sr}_2\text{Cu}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ -zinc ferrite systems, which indicates that the presence of other structures can drastically change the behavior of electrons in this type of material [19,20].

Despite that, there is a lack of knowledge of how the surface modification can change magnetic and dielectric properties of magnetite nanoparticles, especially charge carriers motions and electric energy storage properties. Those, in turn, may contribute to the development of highly sensitive and stable toxic gas sensors [21]. Therefore, this study investigated the influence of magnetite crystallization on spherical and cuboidal nanoparticles and the disordered and oxidized magnetite surface on the behavior of electrons in magnetite nanoparticles. Oxidized magnetite nanoparticles with various  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  contents and cuboidal shapes were synthesized by the controlled co-precipitation method, and the maghemite presence was determined by Mössbauer spectroscopy. The mechanism of

electrical conductivity in magnetite with different shapes as well as surface disordering and oxidation was proposed and discussed.

## 2. Materials and Methods

### 2.1. Synthesis of Magnetite Nanoparticles in a Hydrophobic–Hydrophilic Environment

The synthesis of magnetite nanoparticles was performed in a hydrophobic–hydrophilic environment, in which the upper layer was hexadecane, protecting the formed nanoparticles against contact with atmospheric oxygen. First, 20 mmol of  $\text{FeCl}_3$  (anhydrous) and 10 mmol of  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  were dissolved in a stock solution with 50 mL of water and 50 mL of hexadecane, respectively. Then, 5 mmol of an organic modifier, i.e., ethylenediamine (en), chloramine T (CIT), or triphenylphosphine ( $\text{PPh}_3$ ), was added to the as-prepared solution with constant stirring. It was observed that the  $\text{PPh}_3$  was dissolved only in the hexadecane layer due to its low solubility in water. Next, the solution was heated up to 328 K in an ultrasonic water bath during a continuous sonication process. Finally, a solution with 80 mL of water and 200 mmol of NaOH was added dropwise to the reaction mixture. The black precipitate was sonicated in a post-reaction solution throughout the process. The powder was collected by filtration, washed twice with water, ethanol, and acetone and then dried at 333 K for 2 h. The obtained samples were marked as  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -en NPs,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -CIT NPs, and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ - $\text{PPh}_3$  NPs, depending on the modifier used for the synthesis. The same synthesis method was used to prepare  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs without using any additional organic modifier.

### 2.2. Materials Characterization

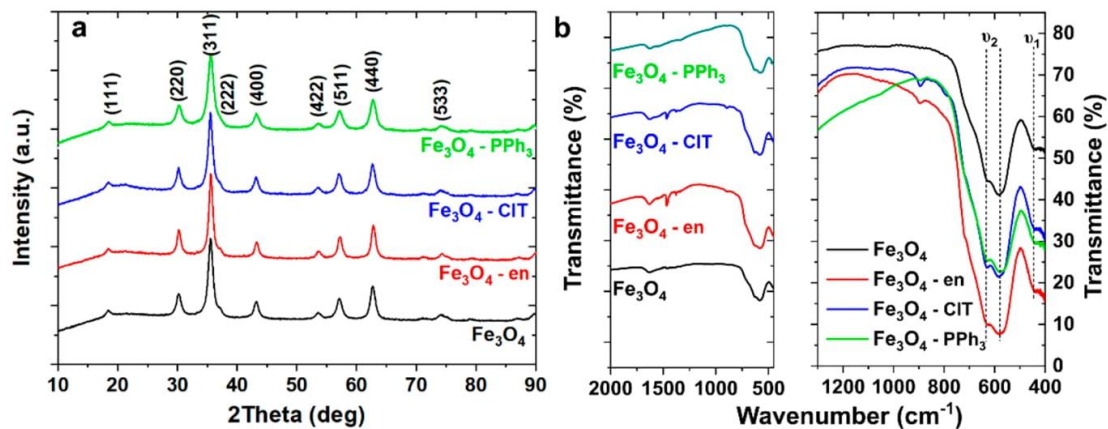
The phase purity and crystal structure of the synthesized nanoparticles were described by X-ray diffraction (XRD). The diffractograms were collected using a Rigaku MiniFlex 600 with a copper tube  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 0.15406$  nm) and a D/teX Ultra silicon strip detector (Rigaku Corporation, Tokyo, Japan). The tube voltage was 40 kV, and the current was 15 mA. The measurements were performed with a step width of  $0.02^\circ$  in the scan range from  $10^\circ$  to  $90^\circ$ . The phase analysis was performed using a dedicated Rigaku PDXL software suite. Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy was used to determine the presence of organic modifiers on the surface of magnetite nanoparticles and confirm the presence of maghemite on their surface. FTIR spectra were recorded in the infrared transmission mode with a range of  $4000$ – $400$   $\text{cm}^{-1}$  using a Nicolet 6700/8700 FTIR spectrometer (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) and the KBr pellet method. The transmission electron microscope (TEM) micrographs of the magnetite nanoparticles deposited on the surface of a copper grid with a carbon film were collected using S/TEM TITAN 80-300 (FEI Company, Eindhoven, The Netherlands). The average nanoparticles size ( $D_{av}$ ) was calculated based on the analysis of TEM micrographs. For this purpose, the size of nanoparticles was measured for at least 100 different particles and at least 5 different micrographs. The  $D_{av}$  value was calculated as a mean value. The magnetic properties of magnetite nanoparticles were determined by a Quantum Design VersaLab (Quantum Design, San Diego, CA, USA) cryogen-free vibrating-sample magnetometer (VSM). To determine the presence of an oxidized surface and to confirm the existence of the magnetite structure, the  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectra (MS) were recorded using the MS96 spectrometer (Tampa, FL, USA) with a  $^{57}\text{Co}$ : Rh source (activity  $\sim 25\text{mCi}$ ), the linear arrangement of the  $^{57}\text{Co}$  source, absorber and detector and a multichannel analyzer with 1024 channels. A metallic  $\alpha$ -Fe foil absorber was used to calibrate velocity and isomer shift. Spectral analysis was performed using WMOSS software (Ion Prisecaru, WMOSS4 Mössbauer Spectral Analysis Software, 2009–2016). Measurements of dielectric spectra (complex permittivity and dielectric losses) and electrical conductivity were performed for compressed samples in the form of discs with a uniform diameter of 10 mm at a compression pressure of 30 bar. Measurements were performed using a Concept 81 dielectric spectrometer equipped with a Novo-cool temperature control system and an Alpha analyzer (Novocontrol, Montabaur, Germany) in

the frequency range from 0.01 to 10 MHz and in the temperature range of 173–363 K with  $\Delta T$  equal to 10 K.

### 3. Results and Discussion

#### 3.1. Structural Analysis and Magnetic Properties of Magnetite Nanoparticles

The XRD patterns recorded for synthesized magnetite nanoparticles using various organic modifiers are shown in Figure 1a. As one can see, all patterns can be very well described using Miller indices characteristic to the magnetite phase (Fd-3m;  $a = b = c = 0.8375$  nm;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ). Based on the measured XRD patterns, average crystallite size and intrinsic strain were calculated using the Halder–Wagner method, which was previously used to determine the size of crystallites of magnetite and other ferrites [22–24]. Intrinsic strain in nanomaterials is prevalent and can be determined by analyzing the broadening of diffraction peaks. This broadening in nanomaterials is related to the fine size and the existence of strain, which is related to the high concentration of defects such as dislocations, point defects, stacking faults, and grain boundaries [25]. Therefore, strain analysis can provide helpful information on the defects concentration in magnetite nanoparticles. The results of the analysis are presented in Table 1. As can be seen, the use of chloramine T and ethylenediamine resulted in the synthesis of nanoparticles with an average crystallite size ( $D_{H-W}$ ) equal to or greater than 10 nm, while the lowest  $D_{H-W}$  value equal to 8.04 nm was found for nanoparticles synthesized with the use of PPh<sub>3</sub>. Interestingly, the analysis of intrinsic strain showed that the highest  $\epsilon$  value was obtained for nanoparticles synthesized with PPh<sub>3</sub> and the lowest value (undetectable) was achieved for nanoparticles synthesized without organic modifiers. The presence of the strain in nanoparticles can be related to the numerous factors such as ultrafine size, different shapes, highly disordered surface, and presence of vacancies [26,27]. To understand these changes in  $D_{H-W}$  and  $\epsilon$ , the analyses of the FTIR spectra (presented in Figure 1b) and the TEM images (presented in Figure 2) were performed.

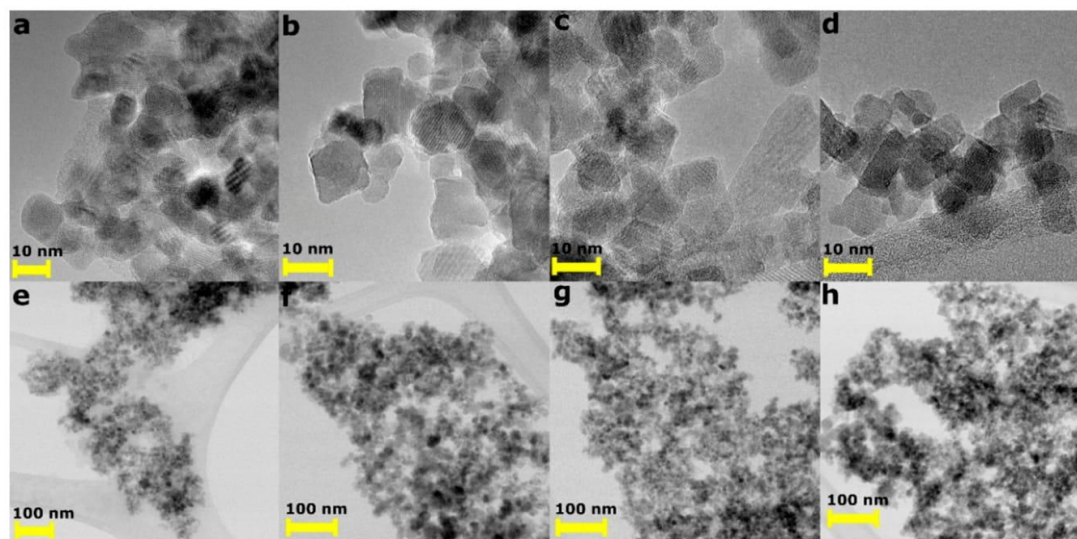


**Figure 1.** Structural analysis of magnetite nanoparticles: (a) X-ray diffraction patterns of magnetite nanoparticles synthesized without ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) and with the presence of ethylenediamine ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -en), chloramine T ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -CIT), and triphenylphosphine ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PPh<sub>3</sub>); (b) Fourier-transform infrared spectra of the same samples. The left panel presents the spectra in a wide frequency range, and the right panel shows the spectra in a narrow frequency range, in which characteristic vibrations from Fe–O bonds ( $\nu_1$  and  $\nu_2$ ) occurred.



**Table 1.** The average crystallite size ( $D_{H-W}$ ), intrinsic strain ( $\epsilon$ ), average particle size ( $D_{av}$ ), and characteristic for Fe–O bonds vibrations ( $\nu_1$ ,  $\nu_2$ , and  $\nu_2'$ ).

Sample	$D_{H-W}$ (nm)	$\epsilon$ ( $10^{-3}$ )	$D_{av}$ (nm)	$\nu_1$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_2$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$\nu_2'$ ( $\text{cm}^{-1}$ )
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	9.06	0	$11.1 \pm 2.2$	444.5	583.6	630.0
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-en}$	11.8	14.6	$10.7 \pm 3.8$	445.5	582.4	629.6
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CIT}$	10	13.11	$11.4 \pm 2.6$	444.5	588.0	631.6
$\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPh}_3$	8.04	21.7	$9.6 \pm 2.0$	440.6	580.5	630.6

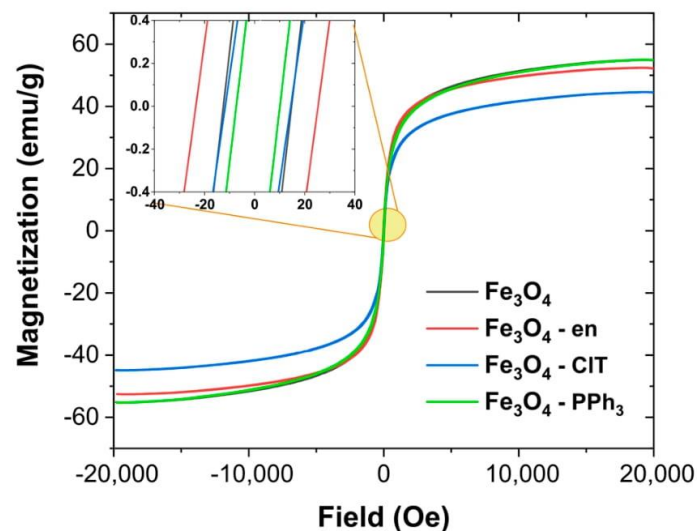
**Figure 2.** Transmission electron microscopy images of magnetite nanoparticles synthesized without (a,e) and with the presence of en (b,f), CIT (c,g), and  $\text{PPh}_3$  (d,h).

The FTIR spectra over a wide range of wavenumbers (left panel in Figure 1b) confirmed that  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs and  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPh}_3$  NPs were pure in the context of the presence of hexadecane and  $\text{PPh}_3$ . Accordingly,  $\text{PPh}_3$  molecules only changed the average crystallite size and intrinsic strain in the synthesis step by interacting with the crystallized nanoparticles without spontaneously functionalizing them. In the case of  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-en}$  NPs and  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CIT}$  NPs, the presence of C–H bonds was confirmed in the FTIR spectra. Therefore, both organic modifiers changed the structure and morphology of nanoparticles and functionalize their surface. Probably negatively charged molecules interacted with iron ions and could not be removed even when washing samples [28]. The narrow range of wavenumbers (right panel in Figure 1b) showed the two characteristic vibrations of Fe–O bonds (marked as  $\nu_1$  and  $\nu_2$ ). These vibrations are also listed in Table 1. For bulk magnetite, the  $\nu_1$  vibrations occurred at much lower wavenumbers (about  $375 \text{ cm}^{-1}$ ); however, for nanoparticles, peak shifts to higher wavenumbers can occur, which is related to the fine size of the particles [29]. The dual nature of the  $\nu_2$  is related to the oxidized surface in which maghemite is formed. For this phase, vibrational mode with the  $T_2$  symmetry occurs, whereas only one vibration mode with  $T_{1u}$  symmetry at  $\pm 600 \text{ cm}^{-1}$  can be observed for pure magnetite nanoparticles [30].

The analysis of TEM images confirmed that all nanoparticles had an ultrafine size; however, their size distribution was broad ( $D_{av}$  in Table 1). This is characteristic of magnetite nanoparticles synthesized by the co-precipitation method. In this method, it is challenging to control the growth of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and synthesize uniform monodisperse nanoparticles. Moreover, as shown in Figure 2, all nanoparticles were strongly agglomerated, and

only the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs had a near-spherical shape. Other samples crystallized into cuboidal forms. Moreover, their surface was strongly disordered, which is consistent with the measurements of intrinsic strain. For the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -en and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PPh<sub>3</sub> nanoparticles,  $\varepsilon$  was the highest, and after analysis of the TEM micrographs, it can be connected primarily with the highly disordered surface.

As presented above, the structural analysis clearly showed that the average crystallite size, shape, and surface functionalization were different for all synthesized samples. Therefore, their magnetic properties should be different. Interestingly, the  $D_{H-W}$  values were similar for all samples (between 8.04 and 11.8 nm). Therefore, the changes in magnetic behavior could be related mainly to differences in the surface of nanoparticles. The recorded VSM curves are shown in Figure 3, and the parameters obtained from the curves, i.e., saturation magnetization ( $M_s$ ), remanence ( $M_r$ ), coercivity ( $H_c$ ), and  $M_r/M_s$  ratio, are summarized in Table 2. It can be noticed that  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PPh<sub>3</sub> NPs had similar magnetic properties, especially the  $M_s$  value. For nanoparticles synthesized using PPh<sub>3</sub>, the  $M_r$  and  $H_c$  values were lower than for nanoparticles synthesized without organic modifiers, which confirmed that PPh<sub>3</sub> plays a crucial role in synthesizing  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs with good superparamagnetic properties. Lower  $M_s$  values were recorded for nanoparticles synthesized in the presence of CIT and en. For  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -CIT NPs,  $H_c$  was much slower than for  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -en NPs, but the  $M_s$  value was only 44.75 emu/g, which is probably related to the presence of a highly oxidized surface.

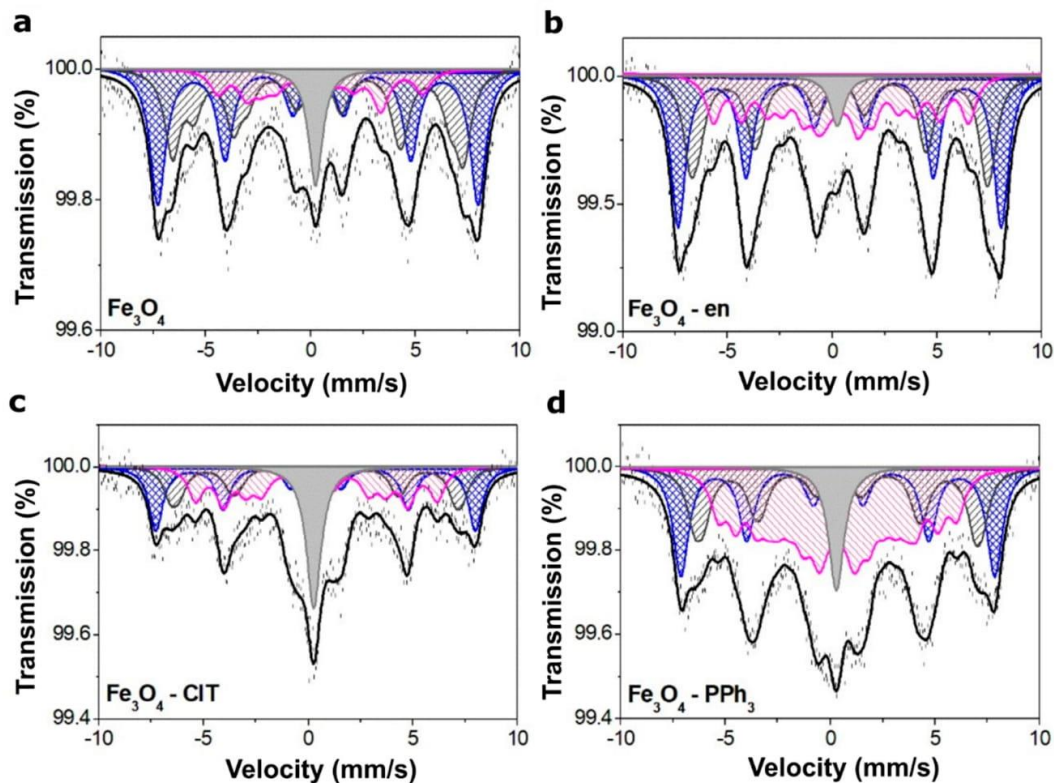


**Figure 3.** Magnetization curves obtained by a vibrating-sample magnetometer. The inset shows the enlarged area near the coercive field.

**Table 2.** Magnetic properties of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs (saturation magnetization ( $M_s$ ), remanence ( $M_r$ ), coercivity ( $H_c$ ), and  $M_r/M_s$  ratio).

Sample	$M_s$ (emu/g)	$M_r$ (emu/g)	$H_c$ (Oe)	$M_r/M_s$ (a.u.)
$\text{Fe}_3\text{O}_4$	55.1	1.4	13.6	$25.2 \times 10^{-3}$
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ -en	52.5	2.1	24.4	$39.4 \times 10^{-3}$
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ -CIT	44.7	1.1	13.1	$23.7 \times 10^{-3}$
$\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PPh <sub>3</sub>	55.2	0.9	8.7	$15.8 \times 10^{-3}$

The analysis of Mössbauer spectra (MS) can provide very useful information on the oxidation of a magnetite surface. The same analysis cannot be performed with the XRD and TEM methods because of minor differences between the maghemite and magnetite unit cell parameters. To confirm the presence of maghemite on the surface of magnetite nanoparticles, the MS at room temperature were recorded for all samples and are presented in Figure 4. These spectra revealed asymmetrical six-line patterns with broad lines and were fitted using five to seven magnetic sextets and one single line. In turn, the obtained hyperfine parameters are summarized in Table 3. The full line widths at half maximum for all components were equal to 0.85 mm/s. The observed broad line width of the sextets confirmed the superparamagnetic size of the magnetite nanoparticles.



**Figure 4.** Mössbauer spectra of magnetite nanoparticles synthesized without (a) and with the presence of different organic modifiers: en (b), CIT (c), and  $\text{PPh}_3$  (d). The contribution of the  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  is displayed in blue, and that of the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  is displayed in dark grey; the sextets connected with the magnetic interaction between nanoparticles are displayed in magenta, and the contribution of superparamagnetic fine particles is displayed in light gray.

Note maghemite is cation-deficient spinel with  $\text{Fe}^{3+}$  on both the octahedral and tetrahedral sites. The contribution from  $\text{Fe}^{3+}$  on both sites of magnetically ordered maghemite led to the MS consisting of two sextets with similar hyperfine magnetic fields, essentially zero quadrupole splitting and isomer shifts characteristic for  $\text{Fe}^{3+}$  in tetrahedral and octahedral coordination. However, room-temperature MS of maghemite appeared as a single sextet (S1), which is evident since the contributions from  $\text{Fe}^{3+}$  ions at both sites of the maghemite spinel structure had close values. Sextets S2 and S3 represented iron ions located in the tetrahedral and octahedral sites in the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  structure, respectively. Broader lines and smaller hyperfine fields can be a result of some non-stoichiometric of the crystals.

**Table 3.** Hyperfine parameters of the synthesized samples (isomer shift ( $I_s$ ), quadrupole splitting ( $Q_s$ ), hyperfine magnetic field ( $H$ ), and relative area ( $A$ )).

Sample	Parameters	Sextets							Single Line
		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	L
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	$I_s$ (mm/s)	0.36	0.34	0.55	0.48	0.18			0.26
	$Q_s$ (mm/)	0.00	0.01	0.00	−0.01	−0.02	-	-	-
	$H$ (T)	47.6	43.2	38.2	30.3	19.9			-
	$A$ (%)	41	25	12	7	7			8
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -en	$I_s$ (mm/s)	0.32	0.26	0.56	0.36	0.34	0.18		0.17
	$Q_s$ (mm/)	0.00	−0.01	0.02	0.00	0.01	0.03	-	-
	$H$ (T)	47.9	43.9	43.0	37.9	29.5	10.4		-
	$A$ (%)	38	19	10	12	10	8		3
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CIT	$I_s$ (mm/s)	0.37	0.25	0.60	0.39	0.36	0.32		0.37
	$Q_s$ (mm/)	0.00	−0.02	0.02	0.03	0.02	−0.01	-	-
	$H$ (T)	47.2	42.8	41.8	35.8	27.3	8.6		-
	$A$ (%)	23	11	9	13	15	12		15
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -PPh <sub>3</sub>	$I_s$ (mm/s)	0.37	0.26	0.60	0.35	0.31	0.29	0.29	0.28
	$Q_s$ (mm/)	0.00	−0.01	0.00	0.01	0.02	−0.02	−0.02	-
	$H$ (T)	46.9	41.8	41.4	35.4	29.9	23.8	9.7	-
	$A$ (%)	27	12	10	10	11	10	12	8

The MS of bulk magnetite is different than for nanoparticles, which is associated with a high contribution from the surface of nanoparticles, which is very important at the nanoscale and cannot be neglected. Furthermore, in the case of nanoparticles, much more sextets can be observed. Some are related to the maghemite formation on the magnetite surface, and others are associated to the external region and the transition layer between the external and internal regions. In the external region, Fe<sup>3+</sup> ions are characterized by different magnetic properties due to the lack of adjacent ions and a new type of bond with organic molecules. Furthermore, Fe<sup>3+</sup> ions are surrounded by two different types of ions in the transition layer from the core and the surface. Consequently, their properties are also different from the ions in the core of the nanoparticles. In all patterns, one can see these sextets marked in Table 3 as S4, S5, S6 and S7. The existence of these sextets has also been confirmed and described recently [11,31].

All spectra also contained a single line (L). As can be seen, the contribution from the L component was the highest for nanoparticles synthesized using CIT and those from Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PPh<sub>3</sub> NPs were the same. This component could arise from the cation vacancies and some superparamagnetic fine particles with no magnetic hyperfine splitting due to a lack of proper magnetic interactions. On the other hand, the analysis of the S1 sextets allowed us to state that the highest content of the oxidized layered had magnetite synthesized without any modifiers and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-en NPs. The lowest contribution from  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was noted for Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CIT and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PPh<sub>3</sub> NPs. However, the high contribution from the single line suggests other non-magnetic particles in the sample synthesized in the presence of CIT.

### 3.2. Dielectric Properties of Magnetite Nanoparticles with Different Sizes, Shapes, and Maghemite Contents

For all the synthesized samples, the dielectric properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles with a core-shell structure were measured as a function of frequency and temperature. The obtained dielectric spectra, i.e., the real and imaginary parts of electric permittivity and the loss tangent, are presented in Figure 5. Complex electric permittivity  $\epsilon^*$  can be expressed as  $\epsilon' + i\epsilon''$ , and the loss factor  $\tan\delta$  can be described as the ratio of  $\epsilon''/\epsilon'$ .  $\epsilon^*$  was

measured by the dielectric spectroscopy indirectly by measuring complex capacitance  $C^*$  and calculated by Equation (1) [32,33]:

$$C^* = \epsilon^* \epsilon_0 A / h, \quad (1)$$

where  $\epsilon_0$  is the vacuum permittivity ( $8.85 \times 10^{-12}$  As/(V·m)),  $A$  is the surface area, and  $h$  is the height of the measured sample.

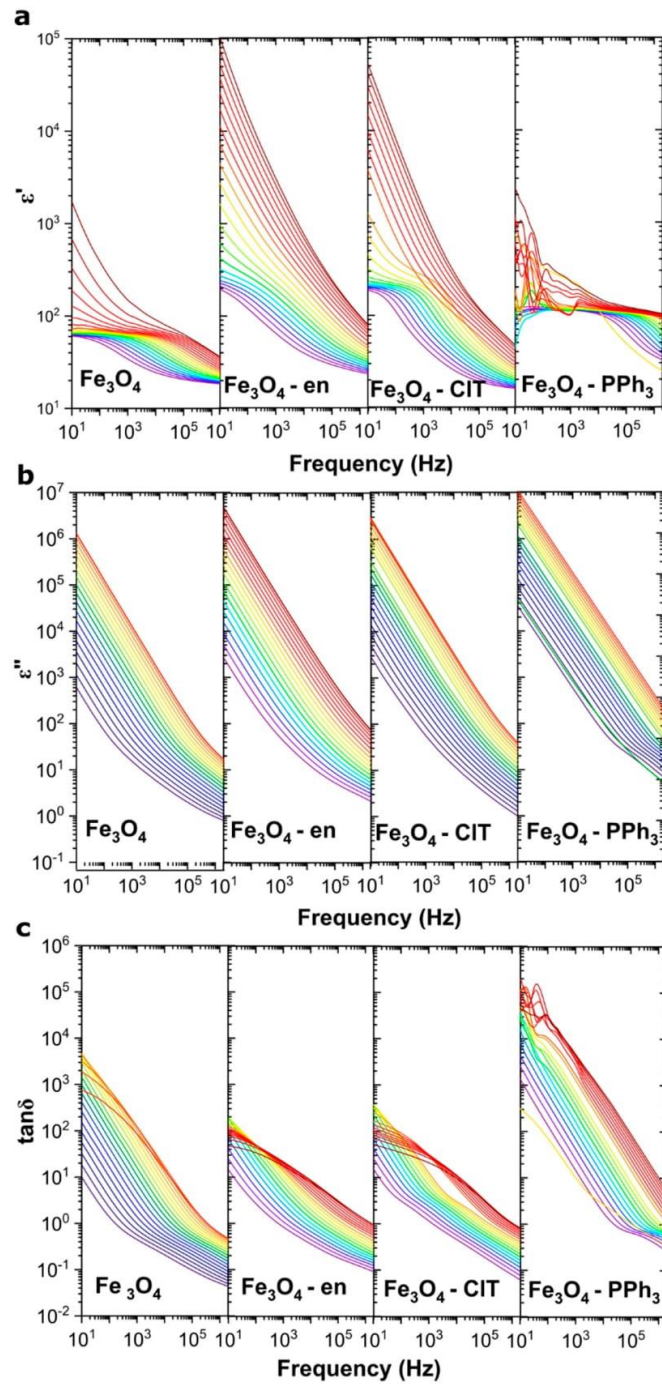
In Figure 5, the electrical permittivity characteristics for various ferrites are shown. At low frequencies (10 Hz) and low temperatures, it is possible to determine the plateau region (in which  $\epsilon'$  was nearly frequency-independent and can be marked as  $\epsilon'_{const}$ ) for magnetite nanoparticles containing high  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content. The  $\epsilon'_{const}$  for Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs was equal to 61, that for Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-en NPs was 192, and that for Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CIT NPs was 185, all of which increased with increasing temperature. For Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PPh<sub>3</sub> NPs, it is impossible to study the low-frequency  $\epsilon'$ , especially in high-temperature regions. It is known, from the structural analysis, that these nanoparticles were cuboidal and had relatively low maghemite content.

The presence of the plateau region and the  $\epsilon'$  dispersion in the high-frequency range is associated with the Maxwell–Wagner polarization, which is characteristic of inhomogeneous samples, such as highly conductive particles covered with a resistive surface. The analysis of only the low-frequency region can allow observing that the polarization phenomenon in these nanoparticles is related to the interfacial polarization [34]. As the temperature rises, much more charge carriers accumulate on the surface of the particles, and this polarization is clearly visible. Interestingly, at high temperatures, the role of the magnetite shape, maghemite content, presence of organic molecules, cations vacancies, and surface disordering is very important. For example, at 353 K and 10 Hz,  $\epsilon'$  for spherically shaped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs was equal to 329, whereas that for cuboidally shaped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-en NPs was 53,409. Accordingly, the accumulation of electrons increased with the introduction of the maghemite layer onto the magnetite surface and by crystallizing nanoparticles into cuboidal particles with a highly disordered surface.

Interestingly, for Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PPh<sub>3</sub> NPs with a low  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content, the possibility of the electrons accumulation on the surface of the particles was negligible. In the low-frequency region, only the fluctuation of  $\epsilon'$  can be observed, which is related to the high mobility of electrons and high conductivity in this sample, which will be discussed later. The question is: why does the change of shape and surface chemical composition increase the  $\epsilon'$  value so drastically? When analyzing this type of nanoparticles, it can be seen that the low-frequency electron transport did not occur from the surface of one nanoparticle to the surface of the second one, but through the disordered  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layer. Accordingly, the accumulation of charge carriers occurred on highly defected, more resistive  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> surfaces containing many different defects such as iron vacancies and dislocations [4,14].

The real part of the permittivity is related to the degree of polarization, while the imaginary one provides information about dielectric losses. The  $\epsilon''(f)$  behavior for a wide temperature range from 173 to 363 K is shown in Figure 5b. As can be seen,  $\epsilon''$  values are similar for all samples; however, in the low-temperature range, much higher values were observed for the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PPh<sub>3</sub> sample. The analysis of dielectric losses can be carried out in the context of the loss tangent, which can represent the energy dissipation in the material under the influence of an applied AC electromagnetic field and for various applications such as supercapacitors should be minimized [35]. In general, increasing the defect density results in higher  $\tan\delta$  values, which have been confirmed in the literature [36]. These defects can be related to the presence of impurities and any imperfections in the crystalline structure.

Interestingly,  $\tan\delta$  did not depend on the maghemite concentration but is closely related to the average crystallite size. Higher dielectric losses were observed for nanoparticles with  $D_{H-W}$  equal to 8.04 nm (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PPh<sub>3</sub>) and the lowest was identified for Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-en NPs with an average crystallite size equal to 11.8 nm. Thus, the storage properties were strongly related to the disordering and oxidation of the magnetite surface and their dissipation properties with their size.



**Figure 5.** Dielectric properties of magnetite nanoparticles with different shapes and oxidized surfaces: real (a) and imaginary (b) parts of permittivity, (c) loss tangents in different temperatures from 173 K (violet line) to 363 K (red line) with  $\Delta T = 10$  K.

### 3.3. Electrical Conductivity of Magnetite Nanoparticles

The electrical conductivity of magnetite nanoparticles with a modified surface and shape was determined based on measurements of complex electrical conductivity and complex dielectric modulus. The electrical conductivity  $\sigma^*$  is related to the electrical permittivity according to Equation (2), and the complex dielectric modulus ( $M^*$ ) is given by Equation (3) [33,37]:

$$\sigma^* = \sigma' - i\sigma'' = i2\pi f\epsilon_0\epsilon^*, \quad (2)$$

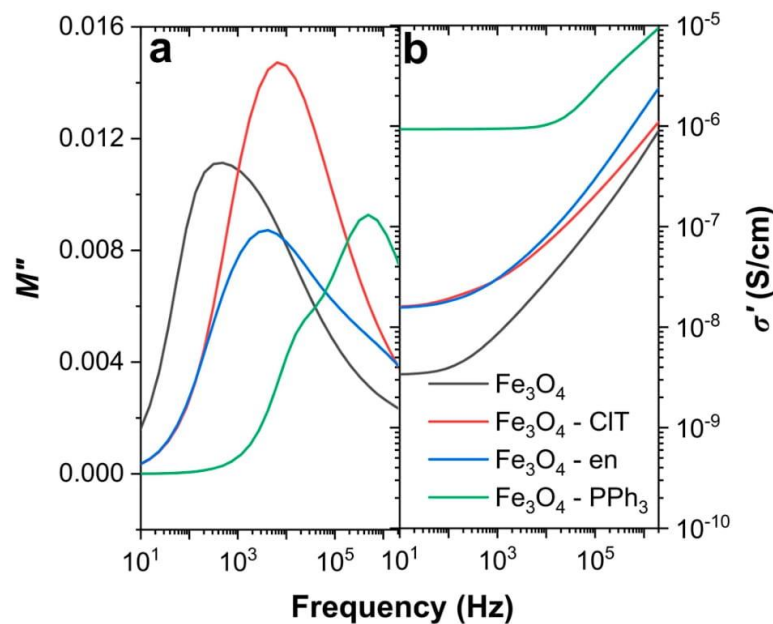
$$M^* = M' - iM'' = 1/\epsilon^*. \quad (3)$$

The analysis of complex electrical conductivity can provide information about the lag in the movements of charge carriers associated with rapid changes of the electric field and information about their movement, type of electrical conductivity mechanism, and even DC conductivity. The complex dielectric modulus can be used to determine the number of electric processes in materials and the relaxation time of the transition between long- and short-range charge carriers motions (especially in heterogeneous systems) [38]. The imaginary part of the dielectric modulus  $M''$ , together with the real part of electrical conductivity  $\sigma'$ , is presented in Figure 6. As can be seen, both  $M''$  and  $\sigma'$  were different for all synthesized nanoparticles. The most visible changes can be observed for the electrical conductivity of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs and  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPh}_3$  NPs. The  $\sigma'$  value at the low-frequency region was a few orders higher for nanoparticles synthesized in the presence of  $\text{PPh}_3$ . These nanoparticles were characterized by the low concentration of the maghemite phase, cuboidal shape, and the surface free from organic modifiers. The low-frequency electrical conductivities of  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-en}$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CIT}$  NPs were similar and higher than that of pure  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs. It is well-known that low-frequency conductivity is closely related to the slow movement of charge carriers through the particle surface and high frequency to the movement of charge carriers in particles. The transition between these processes can be determined based on the analysis of the  $M''$  peak [16]. The presence of an oxidized and disordered surface, organic modifiers, and different shapes drastically change the electrical properties, especially in the low-frequency region, where the surface plays a crucial role in the movement of charge carriers. Accordingly, the oxidized surface of  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-en}$  NPs and the additional presence of non-magnetic ultrafine particles in  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CIT}$  NPs caused a decrease in the electrical conductivity in the low-frequency region compared to in spherically shaped  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPh}_3$  NPs. The conductivity of the pure  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs was the lowest and related to their spherical shape and the highest maghemite content. In addition, the shapes and maximum positions of the  $M''$  peak were different for all nanoparticles and were related to the oxidation and functionalization of their surface. The dual nature of the  $M''$  peak was visible for  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPh}_3$  NPs, for which the content of the maghemite phase was relatively low. According to previous studies [11], the high-frequency peak is related to the movements of electrons in the magnetite, while the visible shoulder to their movements in the maghemite. For cuboidal  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CIT}$  NPs containing especially non-magnetic particles, the dual nature of the peak cannot be observed, but for other samples, the presence of broad peaks was related to the overlapping of these two electrical processes.

The modified universal power law (Equation (4)) was used to determine the mechanism of electrical conductivity that occurs in the magnetite nanoparticles with an oxidized and disordered surface. This model, unlike the universal power law, can be used to fit the real and imaginary parts of a complex conductivity simultaneously [17]:

$$\sigma^* = \sigma_{DC} + A_1\omega^n - iA_2\omega^n, \quad (4)$$

where  $\sigma_{DC}$  is the DC conductivity,  $A_1$  and  $A_2$  preexponential factors, and  $n$  is the exponent, which can be used to determine the electrical conductivity mechanism.

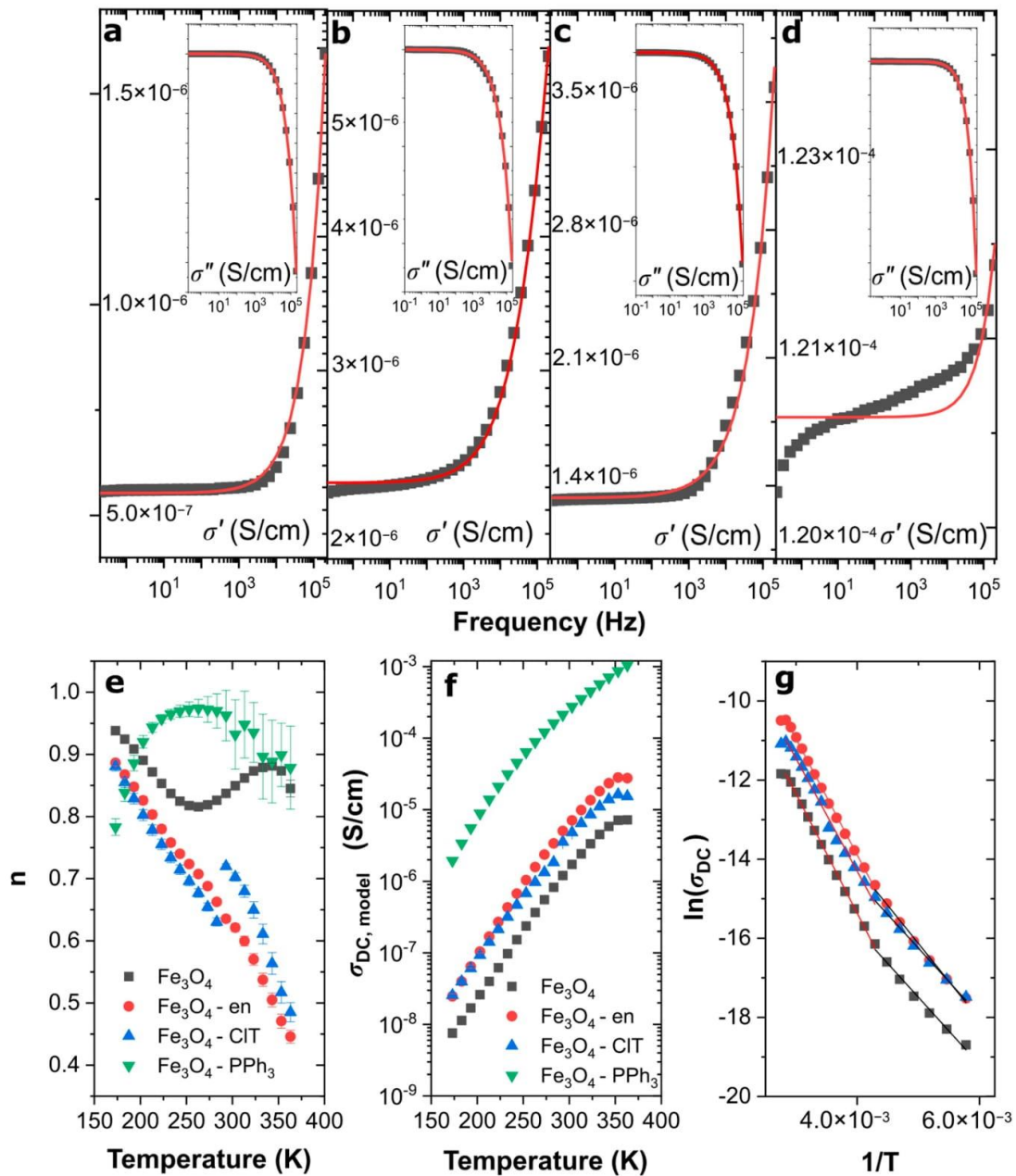


**Figure 6.** Comparison of electric properties of magnetite nanoparticles at a constant temperature equal to 173 K: (a) imaginary part of the dielectric modulus; and (b) real part of the electrical conductivity.

The applicability of this model has recently been validated for magnetite nanoparticles and allowed for a better fit of the theoretical model to the experimental data. The simultaneous fitting of the real and imaginary parts of the electrical conductivity can result in different  $n(T)$  behaviors that can be used to describe the high-frequency behavior. Therefore, this approach should also allow for an accurate and comprehensive analysis of the behavior of the electrons in oxidized magnetite nanoparticles with various shapes. In general, when exponent  $n$  decreases with increasing temperature, the correlated barrier hopping (CBH) can be used to describe their behavior; when exponent  $n$  increases with increasing temperature, non-overlapping small polaron tunneling (NSPT) occurs [16]. In some cases, the non-linear behavior of this exponent can be observed. For example, when  $n$  drops to a minimum value and then increases with increasing temperature, overlapping large polaron tunneling (OLPT) occurs [17]. The quantum mechanical tunneling appears when the  $n$  value equals 0.8, and only slight changes in its value generated by the temperatures can be observed [39]. Additionally, DC electrical conductivity related to the motion of the electrons through the surface of particles in the low-frequency region can be determined from the modified universal power law. In general, this process is highly temperature-dependent, and the activation energy can be estimated based on the Arrhenius law [40].

Figure 7a–d shows the real and imaginary parts of the electrical conductivity at 273 K, along with the theoretical curves obtained from the fitting by Equation (4). As can be seen, the modified universal power law can be successfully used to describe the complex electrical conductivity over the entire frequency range for samples with relatively low electrical conductivity. Only for Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PPh<sub>3</sub> NPs, the applicability of this model is limited. However, despite the fact that the modified universal power law cannot describe the real part of electrical conductivity, the imaginary one was very well described by the proposed model.





**Figure 7.** Electrical conductivity for magnetite nanoparticles with different shapes and oxidized surfaces: fitting of the modified universal power law (red line) to the experimental data (black points) for  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs (a),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -en NPs (b),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -CIT NPs (c), and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -PPh<sub>3</sub> NPs (d). The insets show the imaginary part of the electrical conductivity; (e) the  $n(T)$  behavior in temperature function with marked measurement errors; (f) changes in  $\sigma_{DC}$  value generated by the temperature changes; (g) Arrhenius plots with the fitted curves confirming the existence of two different electrical processes.

The model and experimental data differences are strongly related to the ultrafast electron transport between ultrafine magnetite nanoparticles with low maghemite content and cuboidal shape. When for other samples, there was an accumulation and slow motion

of electrons on the disordered and oxidized surface (which was discussed in the context of electric permittivity) for Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PPh<sub>3</sub> NPs, electrons can be easily transferred through the particles surface to the electrodes, which is manifested in a significant drop in  $\sigma'$  at high temperatures and in a low-frequency region. It is also visible in the difference between the values of the low-frequency conductivity for the analyzed samples. For example,  $\sigma'$  equaled  $1.33 \times 10^{-6}$  S/cm (at 10 Hz) for Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-CIT NPs, whereas  $\sigma'$  for Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PPh<sub>3</sub> NPs was 100 times higher ( $1.02 \times 10^{-4}$  S/cm at 10 Hz). Therefore, the calculation of the  $n(T)$  behavior for Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PPh<sub>3</sub> NPs was burdened with a significant error, especially in the case of high temperatures, which can be observed in Figure 7e. On the other hand, in a low-temperature region, where the mobility of electrons in magnetite was low, the  $n(T)$  behaviors for these particles were characteristic of the NSPT model, which was also theoretically confirmed using DFT + U and hybrid functional calculations [41].

At high temperatures, the ultrafine cuboidal nanoparticles with  $n \approx 1$  should behave similarly to the ideal Debye dielectric dipolar-type crystal. However, the other situation arose in the  $n(T)$  analysis for oxidized samples. While the surface of the oxidized nearly spherical nanoparticles (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs) was free of organic molecules, OLPT occurred. However, correlated barrier hopping occurred when nanoparticles crystallized into cuboidal forms, and organic molecules functionalized their oxidized surfaces (such as CIT and en).

Figure 7f shows the relationship between the DC electrical conductivity obtained from the modified universal power law and temperature. While the  $\sigma_{DC}$  values for spherically shaped and highly oxidized samples can be satisfactorily analyzed, the  $\sigma_{DC}$  for Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PPh<sub>3</sub> NPs was presented only illustratively, because in this type of material, the experimental data did not stay in good agreement with the theoretical model (see Figure 7d). However, with increasing temperature, an increasing tendency of electrical conductivity can be observed for all materials. It is related to the mobility of electrons, which is strongly dependent on temperature. Moreover, it is possible to determine activation energies  $E_a$  of electrons moving through the surface of particles. Accordingly, Figure 7g shows the Arrhenius plots for the oxidized samples. The Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-PPh<sub>3</sub> NPs were not analyzed, because the obtained values had a high error. Interestingly, all analyzed samples were characterized by two different activation energies, in low- (173–233 K) and high- temperature (243–363 K) ranges. The calculated values of  $E_a$  are listed in Table 4. As one can see, the values of both processes were similar for all nanoparticles ( $\Delta E_a$  was not higher than  $\pm 0.02$  eV), because the movement of the charge carriers through the surface occurred in  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and it did not depend on the shape, size, and functionalization. It is well-known that the transport of electrons in magnetite is much easier than in maghemite and is related to the electrons hopping between Fe<sup>3+</sup> and Fe<sup>2+</sup> ions [41]. When the magnetite surface is blocked by other non-magnetic nanoparticles, high disordering, or  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, in which only Fe<sup>3+</sup> and iron vacancies exist, the electron movement becomes slower [4,14,42]. In high-temperature regions, movement of electrons increases; however, negatively charged cation vacancies and thermal vibrations of the lattice structure appear. Accordingly, the energy required for this process is much higher than for the low-energy region, in which conductivity is much lower, and electrons can slowly move through the particle surface.

**Table 4.** Activation energies ( $E_a$ ) of electrical conductivity in low- (173–233 K) and high-temperature (243–363 K) ranges determined from Arrhenius plots.

Sample	$E_{a,low T}$ (eV)	$E_{a,high T}$ (eV)
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.15	0.26
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -en	0.17	0.25
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> -CIT	0.15	0.24

Based on the comprehensive analysis of the structure and properties of magnetite nanoparticles synthesized in a hydrophobic–hydrophilic environment performed above, it can be concluded that there is a possibility to synthesize Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs with determined prop-

erties. For example, when good magnetic properties could characterize the nanoparticles, we can adjust the synthesis conditions to maintain these properties and obtain nanoparticles that are excellent electrically conductive ( $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPh}_3$  NPs) or have a high ability to store charges on their surface ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs). Both samples have similar and high  $M_s$  and low  $H_c$  values; however, the electrical conductivity of spherically shaped  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs can be even 1000 times lower than  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPh}_3$  NPs at low temperature and in a low-frequency range. However, when the magnetite nanoparticles are used as a capacitor,  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-en}$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CIT}$  NPs should be used according to their high  $\epsilon'$  and low  $\tan\delta$  values in wide temperature and frequency ranges [35].

#### 4. Conclusions

The surface modification of magnetite plays a key role in synthesizing nanoparticles with specific properties, such as catalytic activity, biocompatibility, and magnetic and dielectric properties. Herein, the possibility of synthesizing ultrafine ( $9.6 \pm 2.0$ ) cuboidal nanoparticles with a relatively low content of an oxidized layer using  $\text{PPh}_3$  as an organic modifier have been confirmed. For these nanoparticles, the highest electrical conductivity (about 1000 times higher than for spherically shaped nanoparticles) and the best superparamagnetic properties ( $M_s$  equal to 55.2 emu/g and  $H_c$  equal to 8.7 Oe) have been observed. Furthermore, it was confirmed that the transformation of magnetite into maghemite and the copresence of ultrafine non-magnetic nanoparticles caused a decrease in saturation magnetization (44.75 emu/g for the  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CIT}$  NPs). Interestingly, the electric energy storage properties are strictly related to surface disordering and composition. Therefore,  $\epsilon'$  was the highest for  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-en}$  NPs and  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CIT}$  NPs, for which the oxidized layer, surface disordering and presence of non-magnetic particles or cation vacancies were observed.

On the other hand, dielectric losses are not attributed to an oxidized layer and can be connected with the size of particles. The analysis of the electrical conductivity and the imaginary part of the electric modulus confirmed the high impact of the oxidized surface on the electron behavior. In the  $M''$  spectra, a double peak related to the transition between two electric processes has been observed. Moreover, applying the modified universal power law allowed determining the DC conductivity, the activation energy of electron movements through the surface, and the electrical conductivity mechanism. Interestingly, only in the case of  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPh}_3$  NPs, the application of this model was not possible, especially in regions of high temperature. However, the electron behavior and electrical conductivity for  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-PPh}_3$  NPs can be described using non-overlapping small polaron tunneling in a low-temperature range.

In contrast, at higher temperatures, the behavior of this sample is similar to the ideal Debye dielectric dipolar-type crystal. The electrical conductivity mechanism is also different for nanoparticles with variable  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  contents and with a different shape. For  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-en}$  NPs and  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-CIT}$  NPs, the high-frequency electrical conductivity mechanism is related to the CBH model, whereas for  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs it is associated with OLPT model. Accordingly, the presented results can be used to synthesize magnetite nanoparticles with defined magnetic and dielectric properties by modifying the synthesis route. As confirmed, it is simple to prepare  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles with similar magnetic properties, whereas their electrical conductivity can differ by a few orders. Moreover, further research should develop restrictions needed at the synthesis step to obtain materials for chosen applications.

**Author Contributions:** Conceptualization, A.R., D.Ł. and R.B.; formal analysis, M.K.-G.; investigation, A.R., M.K.-G., D.Ł., A.K.-B., P.G., P.W. and M.P.; methodology, M.K.-G., D.Ł. and P.G.; supervision, K.C.-A. and R.B.; validation, M.P.; writing—the original draft, A.R.; writing—review & editing, A.R., K.C.-A., A.K.-B., P.W., M.P. and R.B. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

**Funding:** This work was funded by the Polish Ministry of Science and Higher Education Diamond Grant VII (grant number: 0220/DIA/2018/470) and was supported by the Silesian University of Technology, Poland (grant number: 10/010/BKM21/1053).

**Institutional Review Board Statement:** Not applicable.

**Informed Consent Statement:** Not applicable.

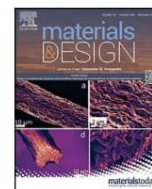
**Data Availability Statement:** The data presented in this study are available on request from the corresponding authors.

**Conflicts of Interest:** The authors declare no conflict of interest. The funders had no role in the design of the study; in the collection, analyses, or interpretation of data; in the writing of the manuscript, or in the decision to publish the results.

## References

- Kumar, R.; Mondal, K.; Panda, P.K.; Kaushik, A.; Abolhassani, R.; Ahuja, R.; Rubahn, H.G.; Mishra, Y.K. Core-shell nanostructures: Perspectives towards drug delivery applications. *J. Mater. Chem. B* **2020**, *8*, 8992–9027. [\[CrossRef\]](#)
- Tan, L.; Wang, F.; Zhang, P.; Suzuki, Y.; Wu, Y.; Chen, J.; Yang, G.; Tsubaki, N. Design of a core-shell catalyst: An effective strategy for suppressing side reactions in syngas for direct selective conversion to light olefins. *Chem. Sci.* **2020**, *11*, 4097–4105. [\[CrossRef\]](#)
- Kumar, N.; Sinha Ray, S. Synthesis and functionalization of nanomaterials. In *Processing of Polymer-Based Nanocomposites*; Springer Series in Materials Science; Sinha Ray, S., Ed.; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2018; Volume 277.
- Natarajan, S.; Harini, K.; Gajula, G.P.; Sarmiento, B.; Neves-Petersen, M.T.; Thiagarajan, V. Multifunctional magnetic iron oxide nanoparticles: Diverse synthetic approaches, surface modifications, cytotoxicity towards biomedical and industrial applications. *BMC Mater.* **2019**, *1*, 2. [\[CrossRef\]](#)
- Majhi, S.M.; Naik, G.K.; Lee, H.J.; Song, H.G.; Lee, C.R.; Lee, I.H.; Yu, Y.T. Au@NiO core-shell nanoparticles as a p-type gas sensor: Novel synthesis, characterization, and their gas sensing properties with sensing mechanism. *Sens. Actuators B Chem.* **2018**, *268*, 223–231. [\[CrossRef\]](#)
- Qu, F.; Liu, J.; Wang, Y.; Wen, S.; Chen, Y.; Li, X.; Ruan, S. Hierarchical Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> core-shell microspheres: Preparation and acetone sensing properties. *Sens. Actuators B Chem.* **2014**, *199*, 346–353. [\[CrossRef\]](#)
- Sappino, C.; Primitivo, L.; De Angelis, M.; Domenici, M.O.; Mastrodonato, A.; Romdan, I.B.; Tatangelo, C.; Suber, L.; Pilloni, L.; Ricelli, A.; et al. Functionalized Magnetic Nanoparticles as Catalysts for Enantioselective Henry Reaction. *ACS Omega* **2019**, *4*, 21809–21817. [\[CrossRef\]](#)
- Ingle, A.P.; Philippini, R.R.; de Souza Melo, Y.C.; da Silva, S.S. Acid-functionalized magnetic nanocatalysts mediated pretreatment of sugarcane straw: An eco-friendly and cost-effective approach. *Cellulose* **2020**, *27*, 7067–7078. [\[CrossRef\]](#)
- Xiong, F.; Hu, K.; Yu, H.; Zhou, L.; Song, L.; Zhang, Y.; Shan, X.; Liu, J.; Gu, N. A Functional Iron Oxide Nanoparticles Modified with PLA-PEG-DG as Tumor-Targeted MRI Contrast Agent. *Pharm. Res.* **2017**, *34*, 1683–1692. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Salem, M.; Xia, Y.; Allan, A.; Rohani, S.; Gillies, E.R. Curcumin-loaded, folic acid-functionalized magnetite particles for targeted drug delivery. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 37521–37532. [\[CrossRef\]](#)
- Radoń, A.; Łoński, S.; Kądziołka-Gaweł, M.; Gebara, P.; Lis, M.; Łukowicz, D.; Babilas, R. Influence of magnetite nanoparticles surface dissolution, stabilization and functionalization by malonic acid on the catalytic activity, magnetic and electrical properties. *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* **2020**, *607*, 125446. [\[CrossRef\]](#)
- Wu, W.; He, Q.; Jiang, C. Magnetic iron oxide nanoparticles: Synthesis and surface functionalization strategies. *Nanoscale Res. Lett.* **2008**, *3*, 397–415. [\[CrossRef\]](#)
- Schwaminger, S.P.; Bauer, D.; Fraga-García, P.; Wagner, F.E.; Berensmeier, S. Oxidation of magnetite nanoparticles: Impact on surface and crystal properties. *CrystEngComm* **2017**, *19*, 246–255. [\[CrossRef\]](#)
- Winsett, J.; Moilanen, A.; Paudel, K.; Kamali, S.; Ding, K.; Cribb, W.; Seifu, D.; Neupane, S. Quantitative determination of magnetite and maghemite in iron oxide nanoparticles using Mössbauer spectroscopy. *SN Appl. Sci.* **2019**, *1*, 1636. [\[CrossRef\]](#)
- Morales, I.; Costo, R.; Mille, N.; da Silva, G.B.; Carrey, J.; Hernando, A.; de la Presa, P. High frequency hysteresis losses on  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: Susceptibility as a magnetic stamp for chain formation. *Nanomaterials* **2018**, *8*, 970. [\[CrossRef\]](#)
- Radoń, A.; Łukowicz, D.; Kremzer, M.; Mikula, J.; Włodarczyk, P. Electrical conduction mechanism and dielectric properties of spherical shaped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by co-precipitation method. *Materials (Basel)* **2018**, *11*, 735. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Radoń, A.; Łukowicz, D.; Włodarczyk, P. Ultraslow electron-phonon scattering and polaron formation in magnetite. *J. Mater.* **2021**, in press.
- Truncik, C.J.S.; Huttema, W.A.; Turner, P.J.; Özcan, S.; Murphy, N.C.; Carrière, P.R.; Thewalt, E.; Morse, K.J.; Koenig, A.J.; Sarrao, J.L.; et al. Nodal quasiparticle dynamics in the heavy fermion superconductor CeCoIn<sub>5</sub> revealed by precision microwave spectroscopy. *Nat. Commun.* **2013**, *4*, 2477. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Kotnala, R.K.; Ahmad, S.; Ahmed, A.S.; Shah, J.; Azam, A. Investigation of structural, dielectric, and magnetic properties of hard and soft mixed ferrite composites. *Proc. J. Appl. Phys.* **2012**, *112*, 054323. [\[CrossRef\]](#)
- Jotania, R.B.; Nandotaria, R.A.; Chauhan, C.C.; Hashim, M.; Singh Meena, S.; Shirsath, S.E. Structural phases and Maxwell-Wagner relaxation in magnetically soft-ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and hard-Sr<sub>2</sub>Cu<sub>2</sub>Fe<sub>12</sub>O<sub>22</sub> nanocomposites. *Ceram. Int.* **2016**, *42*, 2289–2298. [\[CrossRef\]](#)
- Siregar, J.; Septiani, N.L.W.; Abrori, S.A.; Sebayang, K.; Irzaman; Fahmi, M.Z.; Humaidi, S.; Sembiring, T.; Sembiring, K.; Yulianto, B. Review—A Pollutant Gas Sensor Based On Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanostructures: A Review. *J. Electrochem. Soc.* **2021**, *168*, 027510. [\[CrossRef\]](#)

22. Radoń, A.; Hawelek, Ł.; Łukowiec, D.; Kubacki, J.; Włodarczyk, P. Dielectric and electromagnetic interference shielding properties of high entropy (Zn,Fe,Ni,Mg,Cd)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite. *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 20078. [[CrossRef](#)]
23. Radoń, A.; Łukowiec, D.; Włodarczyk, P. Microwave absorption by dextrin-magnetite nanocomposite in frequencies below 2.5 GHz: Role of magnetite content, shape and temperature on magneto-dielectric properties. *Mater. Des.* **2020**, *193*, 108860. [[CrossRef](#)]
24. Debnath, S.; Das, R. Cobalt doping on nickel ferrite nanocrystals enhances the micro-structural and magnetic properties: Shows a correlation between them. *J. Alloys Compd.* **2021**, *852*, 156884. [[CrossRef](#)]
25. Nath, D.; Singh, F.; Das, R. X-ray diffraction analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles- a comparative study. *Mater. Chem. Phys.* **2020**, *239*, 122021. [[CrossRef](#)]
26. Yuan, K.; Lee, S.S.; Cha, W.; Ulvestad, A.; Kim, H.; Abdilla, B.; Sturchio, N.C.; Fenter, P. Oxidation induced strain and defects in magnetite crystals. *Nat. Commun.* **2019**, *10*, 703. [[CrossRef](#)]
27. Sneed, B.T.; Young, A.P.; Tsung, C.K. Building up strain in colloidal metal nanoparticle catalysts. *Nanoscale* **2015**, *7*, 12248–12265. [[CrossRef](#)]
28. Dheyab, M.A.; Aziz, A.A.; Jameel, M.S.; Noqta, O.A.; Khaniabadi, P.M.; Mehrdel, B. Simple rapid stabilization method through citric acid modification for magnetite nanoparticles. *Sci. Rep.* **2020**, *10*, 10793. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
29. Radoń, A.; Drygała, A.; Hawelek, Ł.; Łukowiec, D. Structure and optical properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by co-precipitation method with different organic modifiers. *Mater. Charact.* **2017**, *131*, 148–156. [[CrossRef](#)]
30. Chernyshova, I.V.; Hochella, M.F.; Madden, A.S. Size-dependent structural transformations of hematite nanoparticles. 1. Phase transition. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 1736–1750. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
31. Shipilin, M.A.; Zakharova, I.N.; Shipilin, A.M.; Bachurin, V.I. Mössbauer studies of magnetite nanoparticles. *J. Surf. Investig. X-ray Synchrotron Neutron Tech.* **2014**, *8*, 557–561. [[CrossRef](#)]
32. Bonkerud, J.; Zimmermann, C.; Weiser, P.M.; Vines, L.; Monakhov, E.V. On the permittivity of titanium dioxide. *Sci. Rep.* **2021**, *11*, 12443. [[CrossRef](#)]
33. Woodward, W.H.H. Broadband Dielectric Spectroscopy—A Practical Guide. In *ACS Symposium Series*; American Chemical Society: Washington, DC, USA, 2021.
34. Kooti, M.; Sedeh, A.N.; Gheisari, K.; Figuerola, A. Synthesis, characterization, and performance of nanocomposites containing reduced graphene oxide, polyaniline, and cobalt ferrite. *Phys. B Condens. Matter* **2021**, *612*, 412974. [[CrossRef](#)]
35. Boonlakhorn, J.; Manyam, J.; Kongsuk, S.; Thongbai, P.; Srepusharawoot, P. Enhanced dielectric properties with a significantly reduced loss tangent in (Mg<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup>) co-doped CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> ceramics: DFT and experimental investigations. *RSC Adv.* **2021**, *11*, 25038–25046. [[CrossRef](#)]
36. Hussain, M.; Khan, R.; Khan, T.Z.; Khan, G.; Khattak, S.; Rahman, M.U.; Ali, S.; Iqbal, Z.; Safeen, K. Dielectric and magnetic properties of cobalt doped γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2019**, *30*, 13698–13707. [[CrossRef](#)]
37. Türkay, S.; Tataroğlu, A. Complex dielectric permittivity, electric modulus and electrical conductivity analysis of Au/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-GaAs (MOS) capacitor. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2021**, *31*, 11418–11425. [[CrossRef](#)]
38. Altındal, Ş.; Ulusoy, M.; Özçelik, S.; Azizian-Kalandaragh, Y. On the frequency-dependent complex-dielectric, complex-electric modulus and conductivity in Au/(NiS:PVP)/n-Si structures. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2021**, *32*, 20071–20081. [[CrossRef](#)]
39. Megdiche, M.; Perrin-Pellegrino, C.; Gargouri, M. Conduction mechanism study by overlapping large-polaron tunnelling model in SrNiP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ceramic compound. *J. Alloys Compd.* **2014**, *584*, 209–215. [[CrossRef](#)]
40. Jebli, M.; Rayssi, C.; Dhahri, J.; Ben Henda, M.; Belmabrouk, H.; Bajahzar, A. Structural and morphological studies, and temperature/frequency dependence of electrical conductivity of Ba<sub>0.97</sub>La<sub>0.02</sub>Ti<sub>1-x</sub>Nb<sub>4x/5</sub>O<sub>3</sub> perovskite ceramics. *RSC Adv.* **2021**, *11*, 23664–23678. [[CrossRef](#)]
41. Liu, H.; Di Valentin, C. Band Gap in Magnetite above Verwey Temperature Induced by Symmetry Breaking. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 25736–25742. [[CrossRef](#)]
42. Cuenca, J.A.; Bugler, K.; Taylor, S.; Morgan, D.; Williams, P.; Bauer, J.; Porch, A. Study of the magnetite to maghemite transition using microwave permittivity and permeability measurements. *J. Phys. Condens. Matter* **2016**, *28*, 106002. [[CrossRef](#)]



# Microwave absorption by dextrin-magnetite nanocomposite in frequencies below 2.5 GHz: Role of magnetite content, shape and temperature on magneto-dielectric properties

Adrian Radoń<sup>a,b,\*</sup>, Dariusz Łukowiec<sup>b</sup>, Patryk Włodarczyk<sup>a</sup>

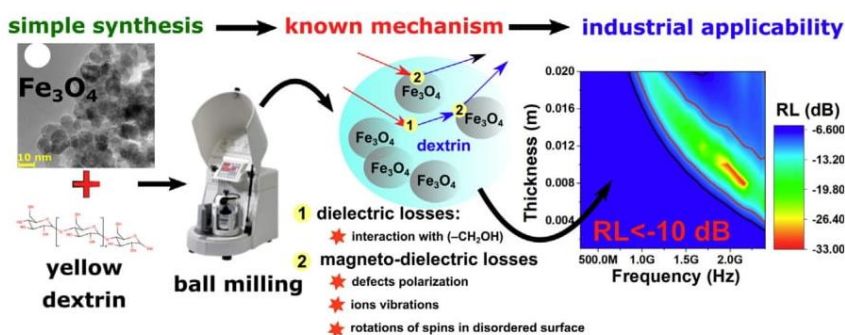
<sup>a</sup> Łukasiewicz Research Network - Institute of Non-Ferrous Metals, Sowinskiego 5 St., 44-100 Gliwice, Poland

<sup>b</sup> Faculty of Mechanical Engineering, Silesian University of Technology, Konarskiego 18 a St., 44-100 Gliwice, Poland

## HIGHLIGHTS

- Dextrin is responsible for broadening the absorption range of magnetite nanoparticles from 0.54 to 0.77 GHz.
- It is possible to prepare a 6 mm composite containing 50 wt. % of spherical shaped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs with RL = -31.8 dB at 1.9 GHz.
- High magneto-dielectric losses in spherical NPs are due to the defects polarization and spins rotation on disordered surface.

## GRAPHICAL ABSTRACT



## ARTICLE INFO

### Article history:

Received 8 April 2020

Received in revised form 3 June 2020

Accepted 4 June 2020

Available online 5 June 2020

### Keywords:

Dextrin

Magnetite nanoparticles

Magneto-dielectric properties

Microwave absorption

## ABSTRACT

The influence of temperature, magnetite shape, and content on the electromagnetic interference shielding properties was determined for dextrin based composites. The absorption properties increase linearly with increasing temperature. The usage of dextrin results in the widening of the absorption frequency region in comparison to the pure magnetite nanoparticles. The composite containing 50 wt% of spherical Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs has RL < -10 dB in the frequency range from 1.59 to 2.36 GHz, whereas magnetite nanoparticles have RL < -10 dB in the narrow frequency range i.e. 1.2–1.74 GHz. The cuboidal nanoparticles have much lower reflection losses, which is associated with the decrease of defects number. The minimum reflection loss for composite with spherical particles is equal to -25 dB for a 12 mm layer, whereas for cuboidal particles aged in NaHCO<sub>3</sub> is equal to -22.5 dB for 20 mm thickness. The lowest one was achieved for cuboidal nanoparticles aged in KOH and was equal to -18.7 dB for 16 mm absorber thickness.

© 2020 The Author(s). Published by Elsevier Ltd. This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

## 1. Introduction

Magnetite nanoparticles are one of the most widely studied nanoparticles. This is related to their superparamagnetic properties and highly reactive surface. The combination of their properties allows

synthesizing multifunctional materials that can be used as catalysts, adsorbents, and drug delivery platforms [1–4]. To improve their applicability, different nanostructures such as core-shell nanoparticles and nanocomposites are synthesized. Additionally, the combination of their dielectric and magnetic properties allows their use as microwave absorbers. These properties can be also modified by manipulation of chemical composition or by changing their shape. The electromagnetic interference (EMI) shielding properties of different ferrites e.g. NiCuZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, and high entropy (Zn,Fe,Ni,Mg,Cd)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> were

\* Corresponding author at: Faculty of Mechanical Engineering, Silesian University of Technology, Konarskiego 18 a St., 44-100 Gliwice, Poland.

E-mail address: [adrianr@imn.gliwice.pl](mailto:adrianr@imn.gliwice.pl) (A. Radoń).

tested [5–7]. Recently, the changes in the absorption of electromagnetic radiation influenced by the shape of magnetite nanoparticles were described for spherical and rod-shaped particles [8].

To improve the absorption properties different nanostructures with graphene oxide, carbon nanotubes, and other oxides were recently developed and tested [9–14]. These nanostructures can be embedded in the different polymer matrix and then used to produce the composites, which can exhibit high flexibility [10] or which can be used in 3D printing technology [15]. Actually, many different polymers such as nitrile butadiene rubber, poly(methyl methacrylate), polyurethane, and a conjugated polymer such as polyaniline and polypyrrole were tested [16–19]. Additionally, carbohydrates such as cellulose, nanocellulose, and other natural materials (banana leaves, rice straw) were tested as potential electromagnetic shielding materials [20,21]. The possibility of usage of yellow dextrin as a microwave absorber was described by Radon and Włodarczyk. They have attributed its good absorbing properties to the high dielectric strength of high-frequency  $\gamma$ -relaxation [22]. Therefore, the combination of the magnetite nanoparticles with carbohydrates, such as dextrin could allow synthesizing biocompatible nanocomposite with high reflection losses.

On the other side, many kinds of researches were focused on the development of electromagnetic interference shielding materials for high frequencies above 10 GHz. In this frequency range, the addition of carbon nanostructures can improve the attenuation of electromagnetic radiation. For example, Shakir et al. confirmed, that the inclusion of 5 wt% of graphene nano platelets results in an increase of attenuation from the 27 dB to 51 dB [23]. Moreover, for these frequencies, the combination of the carbon-based nanostructures with magnetite nanoparticles results also in the improvement of EMI shielding properties [24]. Yu et al. presented, that the pure carbon foams can be used as good EMI absorber with shielding efficiency of about 19 dB. However, the addition of 1.5 wt% of reduced graphene oxide decorated by magnetite nanoparticles can result in an increase in shielding efficiency even to 65 dB. For comparison, the addition of reduced graphene oxide can improve the absorption by only 2 dB [25]. This can be associated with both, magnetic (from the relaxation process) and dielectric losses, especially from defect polarization. The high absorption properties of hybrid  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{C}$  were observed by Gao et al. They presented, that this hybrid structure can be characterized by high reflection loss of about  $-40.68$  dB at 11.44 GHz [26]. The combination of  $\text{La}_{0.8}\text{FeO}_3$  with amorphous carbon and reduced graphene oxide allowed to produce 3.15 mm composite, which can be used as EMI shielding material with effective band 2.72 GHz and a maximum of reflection loss (equal to  $-42.69$  dB) at 8.08 GHz [27]. Also, other ternary heterogeneous structures such as  $\text{TiN}/\text{Ni}/\text{C}$ ,  $\text{MWCNTs}/\text{SiC}$  nanocrystals/amorphous  $\text{SiOC}$ , and  $\text{MWCNT}/\text{TiO}_2/\text{C}$  composites were developed and tested as EMI shielding materials for high-frequencies. It was confirmed, that these ternary composites can be used as absorbers for the high-frequency regions and can be characterized by high absorption properties. For example,  $\text{TiN}/\text{Ni}/\text{C}$  can reach  $-31.5$  dB at 12.4 GHz and broad effective bandwidth with the thickness equal to 1.7 mm [28]. The much higher reflection loss equal to  $-61.8$  dB was obtained for  $\text{MWCNTs}/\text{SiC}$  nanocrystals/amorphous  $\text{SiOC}$  composite containing 9 wt% of  $\text{MWCNTs}$  and matching thickness of 2.19 mm [29]. From the other side, very broad effective bandwidth equal to 3.1 GHz was measured for silicone rubber-based composite containing  $\text{MWCNT}/\text{TiO}_2/\text{C}$  [14]. However, the applicability of these materials in lower frequencies also should be studied and described. For low-frequency region dielectric losses are related to the multiple interfacial polarization and space charge polarization. With increasing frequency range, other processes such as the polarization of structural defects occurs. The magnetic losses are different for the low and high-frequency regions. For frequencies, above few GHz the natural resonance occurs and the magnetic losses are the highest. For the lower frequencies the magnetic losses are attributed to eddy currents losses, domain wall movements and their level can be changed by phase purity, size, and shape of nanoparticles [24,30].

The main goal of the studies was to find the minimal concentration of magnetite nanoparticles, which is required to effectively absorb microwave radiation in low-frequency range 0.3 up to 2.5 GHz. According to that, in our studies, the absorption mechanism of dextrin-based nanocomposites with magnetite nanoparticles was studied and described. To understand the role of magnetite, absorber thickness, temperature, and magnetite shape, the nanocomposites with different content and shapes of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs were measured by broadband dielectric spectroscopy. The amorphous yellow dextrin was chosen as the natural non-toxic composite matrix in connection to previous studies [22].

## 2. Materials and methods

### 2.1. Synthesis of magnetite nanoparticles

To synthesize spherically shaped magnetite nanoparticles 40 mmol of  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  and 20 mmol of  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  were dissolved in 150 ml of deionized (DI) water. The solution was heated up to 328 K in an ultrasonic bath. Separately, in 50 ml of DI water 0.2 mol of NaOH was dissolved. This solution was added dropwise into the solution of iron salts under the sonication process. The formed black precipitant was then collected by vacuum filtration using a qualitative filter paper and washed by water, ethanol, and acetone. After the drying process conducted at 333 K by 1 h, the powder was vacuum packed and used for further research as  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs.

To synthesize cuboidal magnetite nanoparticles the controlled aging was used. For this purpose, the synthesis of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs was conducted according to the procedure described above. Separately, two solutions were prepared: (A) 50 ml of DI with 10 mmol of  $\text{NaHCO}_3$  and (B) 50 ml of DI water with 10 mmol of KOH. Before the filtration process the 35 ml of magnetite nanoparticles dispersion in the post-reaction solution was added into 50 ml of  $\text{NaHCO}_3$  or KOH solution and sonicated for 5 min. Dispersions prepared in this way were then aged by a long time 168 h at a temperature equal to 323 K to be sure that all nanoparticles convert into cuboidal forms. Finally, the black powder was collected by vacuum filtration using qualitative filter paper and washed by water, ethanol and acetone. Obtained samples were dried at 333 K by 1 h, vacuum packed and marked as  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{KOH}$  NPs and  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{NaHCO}_3$  NPs.

### 2.2. Preparation of nanocomposites with yellow dextrin

The amorphous yellow dextrin was obtained by ball milling process at room temperature. The process was conducted using Fritsch Pulverisette 6 with rotation speed equal to 450 rpm, by 8 h in cycles of 5 min milling and 5 min pause to avoid overheating of the material. The preparation of composites was based also on the ball milling process. The composites containing the 10, 25 and 50 wt% of spherical magnetite nanoparticles were prepared using the same ball milling parameters, but with a reduced time equal to 30 min. Additionally, the composites containing 25 wt% of cuboidal nanoparticles ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{KOH}$  NPs and  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{NaHCO}_3$  NPs) were synthesized by the same procedure in order to determine the influence of shape on the magneto-dielectric properties. Afterward, the powder composites were compressed to prepare disks with diameter equal to 10 mm and thickness about 1 mm and toroidal shaped samples (outer diameter equal to 10 mm, inner diameter to 6.7 mm and height equal to 1.5 mm) for magneto-dielectric properties determination.

### 2.3. Materials characterization

The structure and phase purity of magnetite nanoparticles were determined using the X-ray diffraction method (XRD). For this purpose, the samples in the form of powder were measured using X-ray diffractometer Rigaku MiniFlex 600 with a copper tube  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 0.15406$  nm), a tube voltage of 40 kV, and a current of 15 mA, using a D/teX

Ultra silicon strip detector. The morphology and structure of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs before and after the aging process were tested using transmission electron microscopy (TEM). The images in scanning transmission electron microscopy (STEM) and high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) modes, as well as images of selected area electron diffraction (SAED) patterns, were obtained with the transmission electron microscope S/TEM TITAN 80–300. Dielectric permittivity and magnetic permeability measurements were performed using the Concept 81 dielectric spectrometer (Novocontrol, Germany), equipped with Keysight 4991E analyzer and the Novocool temperature control system. Complex dielectric permittivity was measured for compressed samples with a diameter of 10 mm (compression pressure was equal to 30 bar) at high-frequency range ( $3 \cdot 10^8$ – $2.5 \cdot 10^9$  Hz) using Keysight analyzer. High-frequency measurements were carried out in the temperature range from 233 to 333 K ( $\Delta T = 10$  K) to determine the high-frequency dielectric properties and EMI shielding properties. High-frequency complex permeability was measured in the same frequency and temperature range for toroidal samples also prepared by compression with  $p = 30$  bar.

### 3. Results and discussion

The structure and phase purity of synthesized magnetite nanoparticles were examined by X-ray diffraction. The XRD patterns of as-synthesized magnetite nanoparticles ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs), as well as nanoparticles after the aging process in the presence of different modifiers ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - KOH NPs and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  -  $\text{NaHCO}_3$  NPs), are presented in Fig. 1 a. A pure magnetite structure was observed for all samples. Moreover, no visible changes in the intensity of diffraction peaks were observed. To determine the average crystallite size the Halder-Wagner method was applied. In this method the broadening of diffraction peaks is related to the small crystallite size and possible microstrain in the structure [31,32]:

$$\left(\frac{\beta^*}{d}\right)^2 = \frac{1}{D} \frac{\beta^*}{d^2} + \left(\frac{\epsilon}{2}\right)^2 \quad (1)$$

$$\beta^* = \frac{(FWHM)\cos\theta}{\lambda} \quad (2)$$

$$d = \frac{2\sin\theta}{\lambda} \quad (3)$$

where:  $FWHM$  is the full-width at half maximum,  $\lambda$  is the wavelength of X-ray, and  $\theta$  is the diffraction angle. On the assumption that the Lorentzian and Gaussian components of  $\beta^*$  are due to the size and strain, Eq. (3) can be rewritten as:

$$\left(\frac{FWHM}{\tan\theta}\right)^2 = \frac{K\lambda}{D} \frac{FWHM}{\tan\theta\sin\theta} + \left(\frac{\epsilon}{2}\right)^2 \quad (4)$$

where  $K$  is a constant.

The values of average crystallite size and strain can be determined on the basis of the plot of  $(FWHM/\tan\theta)^2$  vs  $FWHM/(\tan\theta\sin\theta)$  as the slope and intercept, respectively (Fig. 1 b). The average crystallite size calculated for magnetite nanoparticles was equal to 9.6 nm, 9.8 nm and 11 nm for  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - KOH NPs and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  -  $\text{NaHCO}_3$  NPs, respectively.

The morphology and structure of as-synthesized  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs were presented in Fig. 2. The HAADF STEM image (Fig. 2a) and the BF-DF STEM image (Fig. 2b) clearly show highly agglomerated magnetite spherical nanoparticles. The SEAD pattern also confirms the presence of polycrystalline magnetite nanoparticles.

In order to determine the possibility of using synthesized by coprecipitation method,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs in the absorption of electromagnetic radiation, magneto-dielectric properties of dextrin-based composites with different magnetite content in a broad frequency range were

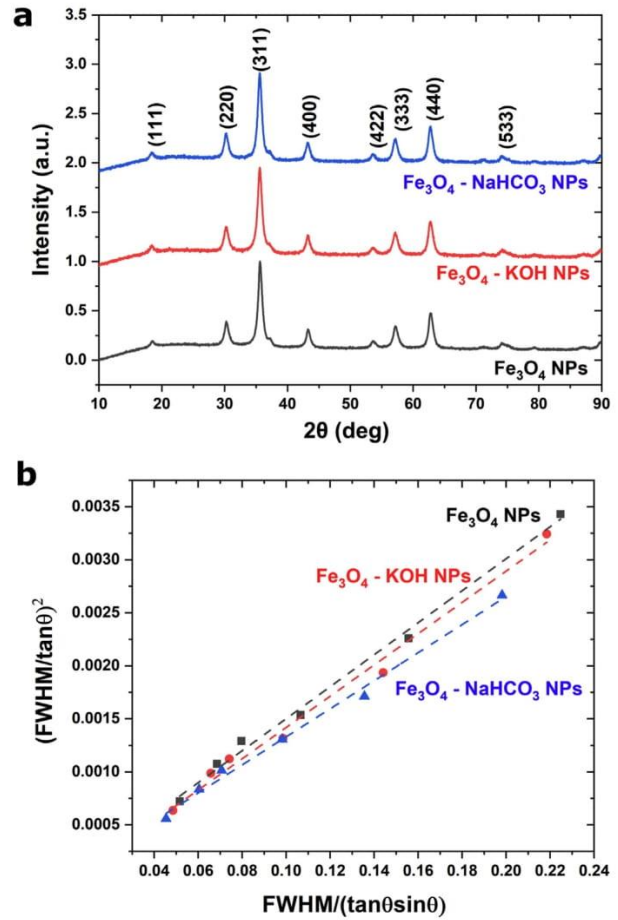
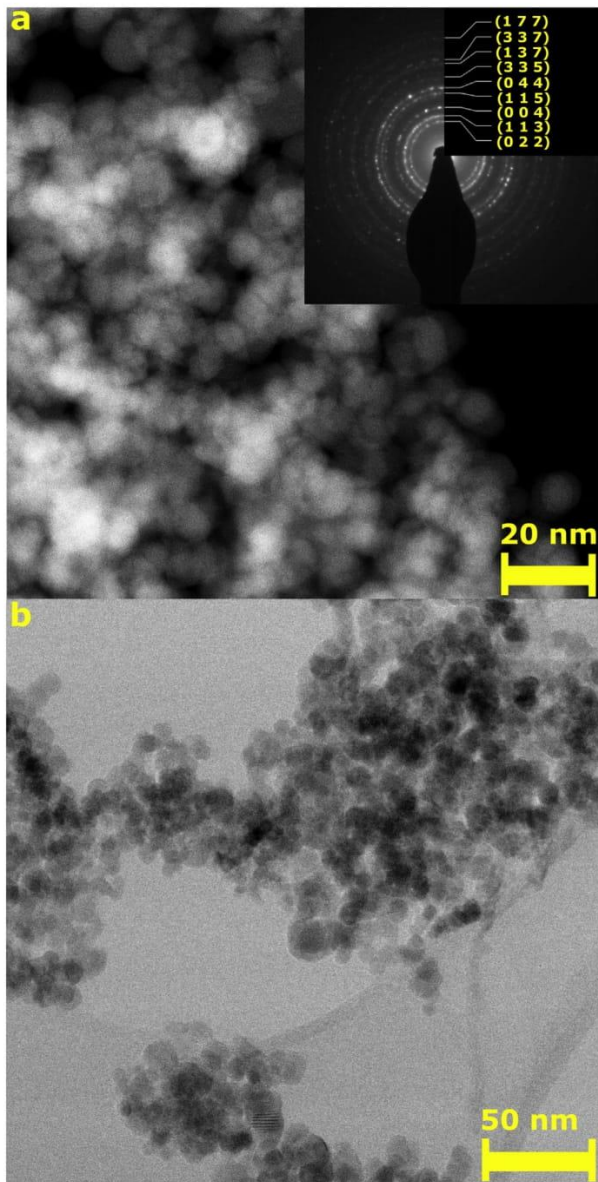


Fig. 1. (a) XRD patterns of as-synthesized magnetite nanoparticles ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs) and magnetite nanoparticles after aging in the presence of KOH ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - KOH NPs) and  $\text{NaHCO}_3$  ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  -  $\text{NaHCO}_3$  NPs); (b) Halder-Wagner plots.

obtained. To this end, the complex permittivity and complex permeability were measured at 273 K and are presented in Fig. 3. It can be seen, that the real part of the dielectric permittivity (Fig. 3 a) increases with the increase of magnetite content. The lowest values are observed for pure dextrin, whereas the highest values for compressed  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs. The values of the imaginary part of permittivity (Fig. 3b) also increase with the increase of magnetite content. It is well known, that the dielectric spectrum of ferrites can be divided into four characteristic regions. The first two are observed for low frequencies and are related to the polarization of grain boundaries and the movement of electrons in the crystal structure. The third, characteristic for high frequencies and/or low temperatures is related to the vibrations of ions confined in cages by potential barriers [7]. The last one, also observed for the high frequencies, is related to the polarization of the structural defects. This polarization process is responsible for the absorption of electromagnetic radiation especially in the GHz region. The positive influence of the defects on the microwave absorption was described not only for ferrites, but also carbon-based nanomaterials such as reduced graphene oxide [9]. This positive effect can be also observed for dextrin-magnetite composites. The changes in the dielectric loss tangent expressed as  $\epsilon''/\epsilon'$  are nonlinear for analyzed composites (Fig. 3c). First of all, the highest dielectric losses at low frequencies (for example 500 MHz) are observed for the composites with low magnetite content. However, with increasing frequencies the dielectric losses are much higher for composite with





**Fig. 2.** (a) HAADF STEM image of spherical  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs, (b) BF-DF STEM image of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs; inset shows the SAED pattern with marked indices characterized for spinel magnetite crystal structure.

50 wt% of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs and for pure magnetite nanoparticles, which can be associated with the domination of polarization of structural defects in highly agglomerated magnetite nanoparticles. In the low-frequency regions the higher dielectric losses observed for composites with low magnetite/dextrin ratio can be related to the presence of the relaxation process in dextrin [22]. On the other hand, the improved absorption properties of dextrin by adding magnetite may be associated with additional magnetic losses. As can be expected, the real  $\mu'$  and imaginary  $\mu''$  parts of complex permeability (Fig. 3 d and e, respectively) increase with increasing concentration of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs. The magnetic loss tangent expressed as  $\mu''/\mu'$  also increases and the highest can be observed for pure, compressed  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs (Fig. 3 f). The complex permeability belongs to two types of magnetizing mechanisms: spin rotation and

domain wall movement, but for frequencies above 100 MHz only rotational component can be analyzed. Moreover, the low value of the real part of permeability and high value of magnetic loss tangent are attributed to the ultrafine structure of magnetite with many boundaries and disordered surface [7,9]. Consequently, the addition of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  improves both dielectric and magnetic losses, which may reflect the high absorption properties of electromagnetic radiation, especially in the high-frequency region (e.g. above 1 GHz).

To determine the influence of magnetite addition and absorber thickness on the microwave absorption properties of dextrin based composites, reflection loss (RL) and percentage reflection loss  $RL(\%)$  were calculated according to the equations [33,34]:

$$RL = 20 \log|\Gamma| \quad (5)$$

$$RL(\%) = 100 - 100 \left( \frac{RL}{1020} \right)^2 \quad (6)$$

$$\Gamma = \frac{\frac{(\mu' - j\mu'')}{(\epsilon' - j\epsilon'')} \tanh\left(\frac{2\pi fd}{c} \sqrt{(\mu' - j\mu'')(\epsilon' - j\epsilon'')}\right) - 1}{\sqrt{\frac{(\mu' - j\mu'')}{(\epsilon' - j\epsilon'')} \tanh\left(\frac{2\pi fd}{c} \sqrt{(\mu' - j\mu'')(\epsilon' - j\epsilon'')}\right)} + 1} \quad (7)$$

where  $\Gamma$  is the reflection coefficient,  $\epsilon'$  and  $\epsilon''$  are the real and imaginary parts of complex electric permittivity,  $\mu'$  and  $\mu''$  are the real and imaginary parts of complex magnetic permeability,  $f$  is the frequency of electromagnetic radiation,  $c$  is the speed of light and  $d$  is the absorber thickness.

The analysis results are presented in Fig. 4. As can be seen, the dextrin can be treated as a good matrix for the composite. Recently, it was confirmed that this organic polymer can absorb microwave radiation, which is related to the  $\gamma$ -relaxation. However, this process is temperature dependent and can be observed in the relatively high-frequency region [22]. For the analyzed region i.e. 0.3–2.4 GHz, the absence of absorption peak can be noticed (Fig. 4a). The absorption of dextrin in this range is low and for composite with a thickness equal to 6 mm it is close to 0 dB in the whole frequency region (Fig. 4f). The addition of 10 wt% of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs changes significantly the absorption properties. The absorption maximum for the analyzed thickness can be observed (Fig. 4b) at 2.24 GHz (RL equal to  $-31.04$  dB). For the high-frequency region (above 1.5 GHz), for samples with a maximum thickness of 11 mm, there are  $RL < -7$  dB as well as  $RL < -10$  dB zones, marked with the black and red contours, respectively. Although the 6 mm absorber has better absorption properties than pure dextrin (Fig. 4f). The composites with 25 and 50 wt% of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs (Fig. 4 c and d) can be characterized by good absorption properties with the presence of absorption peak and the broad absorption region. Moreover, the red line representing the minimum value of RL, for which  $RL(\%)$  is equal to 90% also shifts to the lower frequencies and lower absorber thickness. Accordingly, the composite containing 50 wt% of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs can be successfully used as a good absorber in broad frequency range. As can be seen in Fig. 4e, pure magnetite nanoparticles are also characterized by high absorption properties with few absorption peaks, but the width of the absorption band is much narrower than for composites. The pure dextrin has a relaxation process which is the origin of the high reflection loss ratio in the frequencies in the GHz region. In the case of magnetite, absorption properties originate from ions vibrations in potential barrier cages and from the defects polarization. By combining dextrin with magnetite nanoparticles, the superposition of all RL peaks from both compounds is causing averaging of the RL parameter in the broad range region. This, in turn can be clearly observed in Fig. 4f. The composite containing 50 wt% of magnetite nanoparticles with the thickness equal to 6 mm can be used to absorb microwave radiation in broad frequency range i.e. from 1.59 to 2.36 GHz with the maximum at 1.9 GHz,

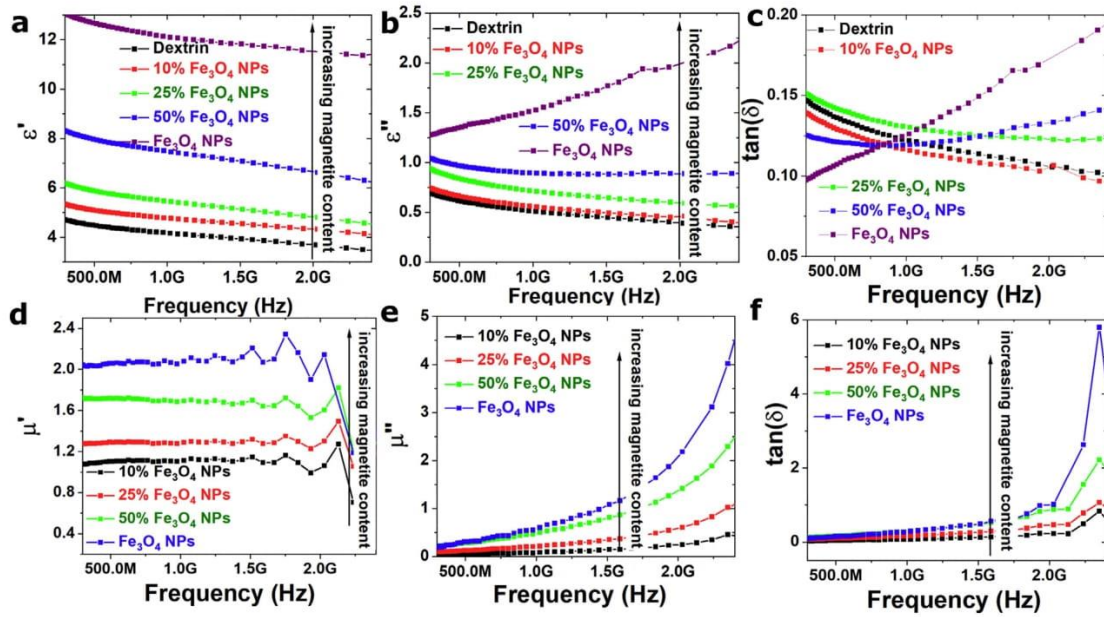


Fig. 3. Magneto-dielectric properties of pure dextrin, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs and dextrin-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs composites with different magnetite content: real (a) and imaginary (b) parts of complex permittivity, dielectric tan(δ) (c), real (d) and imaginary (e) parts of complex permeability, magnetic tan(δ) (f).

for which  $RL = -31.8$  dB. The pure Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs have an absorption peak at lower frequency 1.44 GHz with  $RL$  equal to  $-29.88$  dB and have  $RL < -10$  dB in the frequency range from 1.2 to 1.74 GHz. The pure magnetite nanoparticles have been studied in recent years by different research groups. Jia et al. [35] have shown results of  $RL$  for 6 mm thick samples which can be directly compared to our results. Their magnetite sample exhibits  $RL = -23$  dB at 2 GHz frequency. In comparison, magnetite synthesized in this study has  $RL = -29.88$  dB at 1.44 GHz. Better  $RL$  value has the composite with 50 wt% of magnetite nanoparticles, for which  $RL = -31.8$  dB at 1.9 GHz. The magnetite has an absorption peak

in the 15 GHz region. Therefore, most of its composites were aimed at high frequencies ( $>10$  GHz). According to that, in the literature many results for composites of magnetite with PANI or carbon structures, which improve EMI shielding properties in these frequency regions can be found [25,36–38].

According to the electromagnetic loss model, the high values of  $\epsilon''$  and  $\mu''$  are responsible for the absorption of electromagnetic wave energy. The functional character of electromagnetic parameters versus frequency should not depend on the sample thickness. However as can be seen in Fig. 4 there are peaks observed for certain sample widths in the

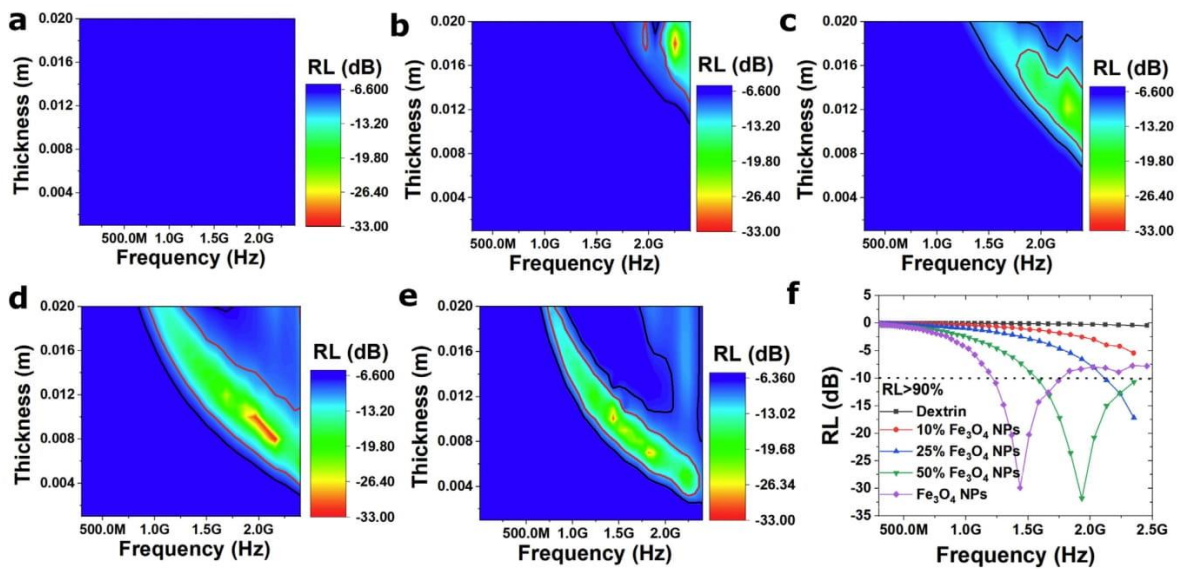


Fig. 4. Influence of absorber thickness on the reflection loss value for pure dextrin (a), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs (e) and dextrin-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs composites with different magnetite content: 10 wt% (b), 25 wt% (c), 50 wt% (d); (f) influence of magnetite content on the  $RL$  calculated for absorber with thickness equal to 6 mm.

*RL* behavior. Moreover, these *RL* peaks shift to lower frequencies with an increase of *d* value. The same changes were observed and described by Wang et al. [38]. Observed phenomena were related to the cancellation process and can be described by quarter-wavelength cancellation. For absorber backed by conducting metal such as copper, the electromagnetic wave can be reflected two times: firstly on the surface of the absorber, secondly on the surface of metal plate. The wave reflected by metal plate interacts with absorber one more time and these two waves cancel at the absorber surface when they are out of phase by  $180^\circ$ . In this case, the best absorber thickness can be determined on the basis of matching thickness criterion:

$$t_m = \frac{nc}{4f_m \sqrt{|\epsilon\mu|}} \quad (n = 1, 3, 5 \dots) \quad (8)$$

where  $t_m$  is the matching thickness and  $f_m$  matching frequency of *RL* peak,  $\epsilon$  and  $\mu$  represent complex permittivity and permeability, respectively.

The calculation of the *RL* value for the absorber with different matching thickness was performed for composite containing 50 wt% of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs and the results were presented in Fig. 5. As can be seen, the highest *RL* value can be obtained for high frequencies and thin

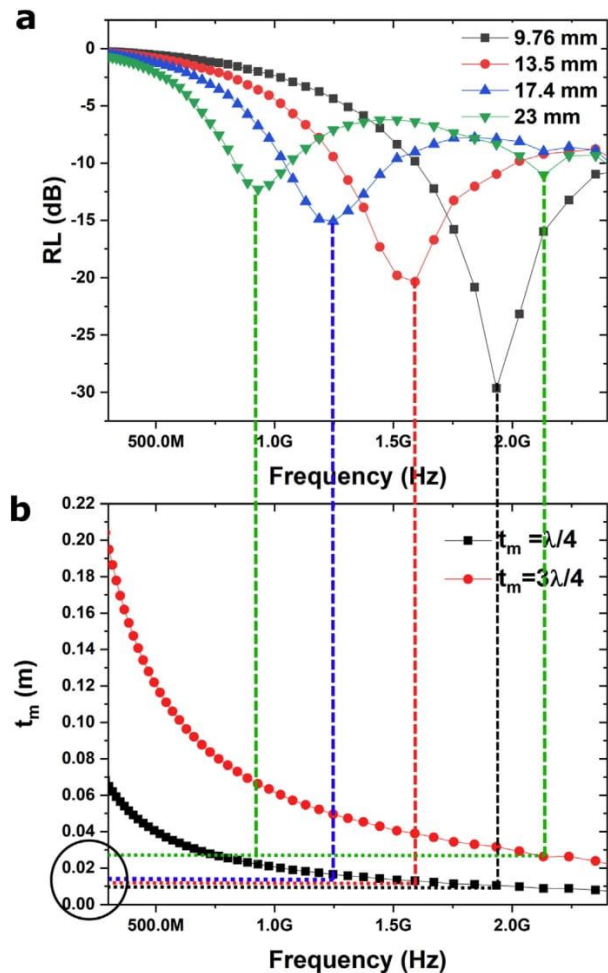


Fig. 5. (a) dependence of *RL* on the frequency at various thicknesses for the composite with 50 wt% of magnetite nanoparticles correlated with (b) dependence of  $\lambda/4$  and  $3\lambda/4$  thickness on frequency.

absorber layers. With increasing absorber thickness the *RL* is much lower, however, according to the quarter-wavelength condition two absorption maxima can occur at low and high frequencies (for  $t_m$  equal to  $\lambda/4$  and  $3\lambda/4$ ).

The absorption properties should be related to the temperature. The influence of temperature on the reflection loss was determined for example for pure dextrin [22] and  $\text{SiO}_2$  based composites with multiwalled carbon nanotubes [39]. The changes in the *RL* are attributed to the temperature dependent magneto-dielectric properties of materials [7]. Accordingly, the complex permittivity and complex permeability as well as magnetic and dielectric tangent loss were measured in a wide temperature range of 233–333 K for a composite with 50 wt% of magnetite nanoparticles. The results are presented in Fig. 6. As can be seen, both,  $\epsilon'$  and  $\epsilon''$  values increase with the increase of temperature (Fig. 6 a and b). Moreover, the  $\tan(\delta)$  increases from 0.077 to 0.22 for 2 GHz (Fig. 6c). This indicates that the dielectric losses are strongly temperature dependent and the highest absorption of electromagnetic radiation should occur at high temperatures.

On the other hand,  $\mu'$  and  $\mu''$  values also increase with the increase of temperature (Fig. 6d and e). However, nonlinear behavior can be observed for magnetic loss tangent (Fig. 6f). For the frequencies below 1.6 GHz the value of  $\tan(\delta)$  increases when the temperature rises from the 233 to 333 K. Above this frequency, the magnetic  $\tan(\delta)$  value decreases with the increase of temperature. This can be related to the fact, that the spin rotation strongly depends both on temperature and frequency. It can be observed, that the value of  $\mu''$  is strongly related to the frequency, however, changes induced by the temperature are much lower than for  $\epsilon''$ . The  $\mu''$  increases its value with frequency until it reaches its maximum at natural resonance frequency limit. For bulk magnetite the frequency value of natural resonance is equal to 1.3 GHz, whereas for nanoparticles it is shifted to higher frequencies (for example up to 5.3 GHz) [40]. Therefore, the peak at  $\mu''(f)$  spectrum cannot be observed in the analyzed frequency range. However typical behavior, in which  $\mu'$  decreases and  $\mu''$  increases can be observed. Temperature induced changes in  $\mu''$  values are low due to the fact that magnetic losses are associated mainly with structural defects and surface anisotropy. The number of them cannot drastically increase in the analyzed temperature range. However, for much higher temperatures significant changes in  $\mu''$  values were observed and described in the literature [9].

The calculated on the basis of magneto-dielectric measurements absorption properties are presented in Fig. 7. It can be observed, that with the increasing temperature useful absorption bandwidth is wider (the area with  $RL < -10$  dB outlined by the red line). Consequently, at higher temperatures the composite with 50 wt% of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs can be used as an absorber of electromagnetic radiation in the wider spectrum of frequencies. For example, when the temperature is equal to 233 K  $RL < -10$  dB occurs above 2.16 GHz, whereas for 333 K even for 1.92 GHz (Fig. 7 b). On the other hand, for the constant frequency, the value of *RL* becomes more negative with the increase of temperature, which also can be observed in Fig. 7a and b. For frequency 1.92 GHz *RL*(%) increases from 78% up to 90% in the analyzed temperature range.

In the literature, the influence of the magnetite shape on the microwave absorption properties in high frequencies was discussed. The influence of the shape of magnetite nanoparticles on the dielectric, magnetic, and microwave absorption properties was described by Jazirehpour and Sayyed Ebrahimi [8]. They noted, that the real part of permittivity is much higher for nanorods than for spherical nanoparticles. Moreover, the shape changes the absorber thickness to the *RL* ratio. As they described, the spherical nanoparticles can produce reflection loss peak equal to  $-40$  dB at 2 GHz with the thickness equal to 8 mm, whereas nanorods can produce the same result with two times less thickness. On the other hand, results presented by these authors indicate that the spherical nanoparticles have more negative and broader *RL* values. These changes are related to the size and shape dependent complex permittivity and permeability [9]. Accordingly, the magneto-

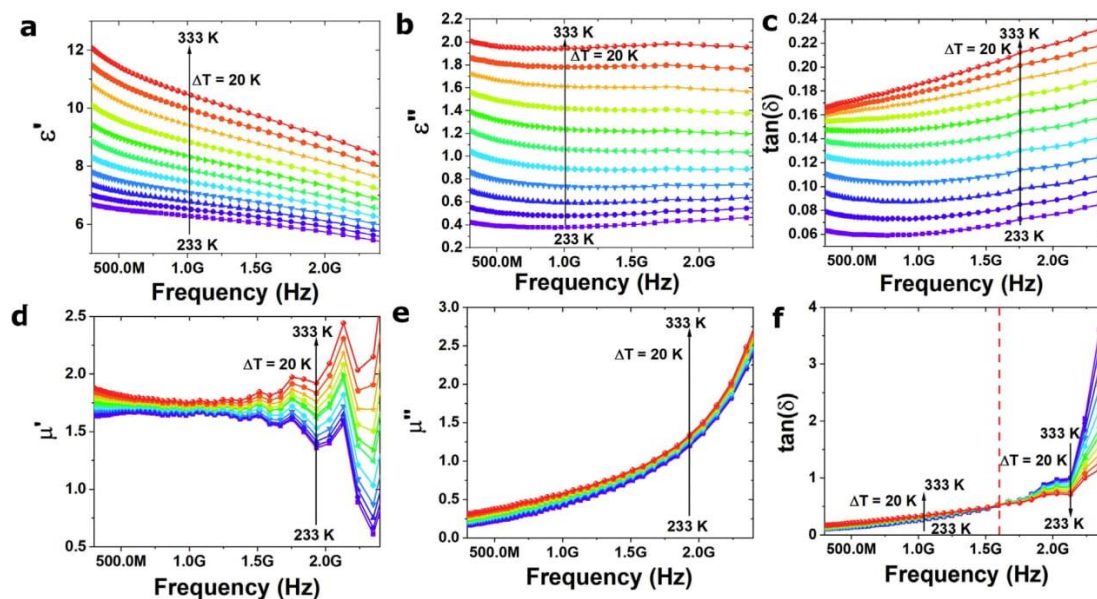


Fig. 6. Influence of temperature on the magneto-dielectric properties of the composite with 50 wt% of magnetite nanoparticles: real (a) and imaginary (b) parts of complex permittivity, dielectric  $\tan(\delta)$  (c), real (d) and imaginary (e) parts of complex permeability, magnetic  $\tan(\delta)$  (f).

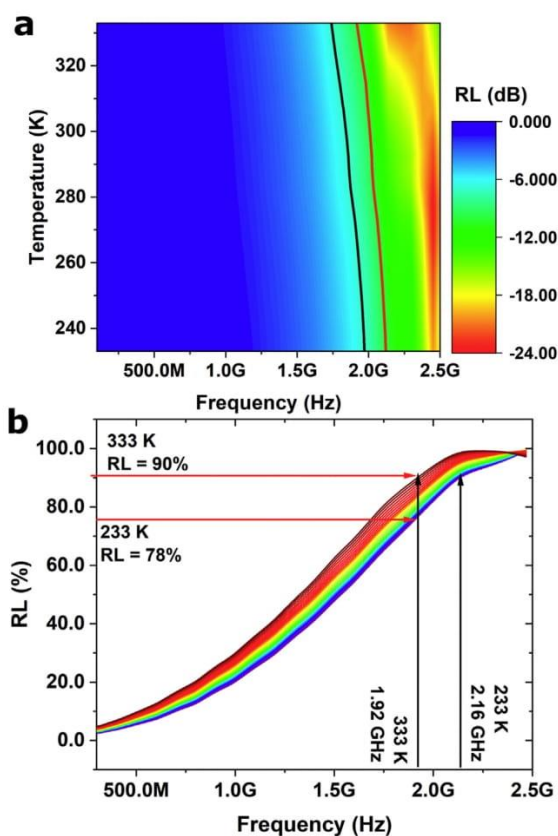
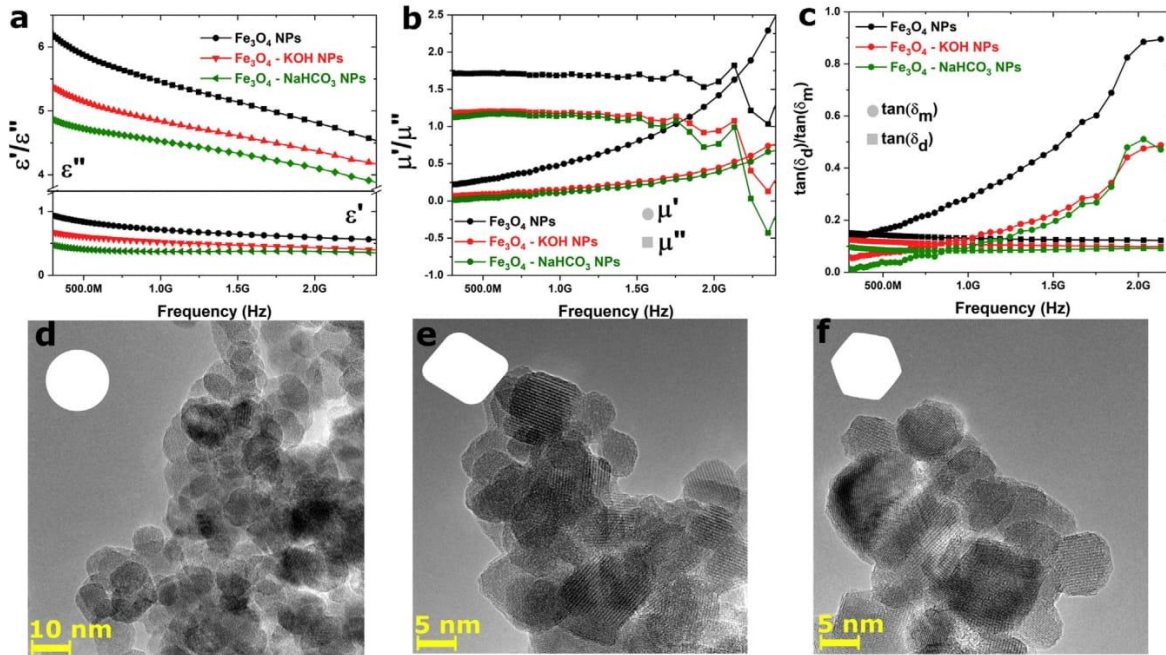


Fig. 7. (a) influence of the temperature on the reflection loss value for composite with 50 wt% of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs calculated for absorber thickness equal to 6 mm; (b) influence of temperature on the  $RL(\%)$ .

dielectric properties of composites containing 25 wt% of magnetite nanoparticles before and after controlled aging were determined and presented in Fig. 8. As can be seen in Fig. 8a the highest  $\epsilon'$  and  $\epsilon''$  are characteristic for as-synthesized  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs. Further crystallization in the presence of KOH and  $\text{NaHCO}_3$  allowed us to prepare composites with much lower values of real and imaginary parts of permittivity. This can be related to the formation of two different types of nanoparticles. Firstly, the growth of spherical ones (Fig. 8d) in the presence of KOH allowed to synthesize cuboidal  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs (Fig. 8e), whereas the addition of  $\text{NaHCO}_3$  resulted in the formation of nanoparticles with hexagonal-like cross sections (Fig. 8f). This controlled crystallization of spherical nanoparticles was described by Roca et al. [41]. They showed, that there is a possibility of synthesis of magnetite nanoparticles with cubic symmetry and different morphology by controlled growth along the [100] and [111] directions. In consequence, observed spherical magnetite nanoparticles can transform into cuboids or other polyhedra under controlled reaction conditions. It is important, that the dielectric loss tangent (Fig. 8c) is also strongly shaped dependent, and the highest tangent value is observed for spherical nanoparticles. In as-synthesized nanoparticles there are many structural defects, especially on the surface, which indicate much higher dielectric losses in the whole frequency range. The differences between  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs aged in KOH and  $\text{NaHCO}_3$  are not so visible. The same tendency can be observed for complex permeability and magnetic loss tangent (Fig. 8c). The highest magnetic losses were observed for spherical nanoparticles. This can be connected with the reorientation of atoms on the surface of nanoparticles under controlled growth. Interestingly also  $\mu'$  value is higher for spherical ones.

On the basis of magneto-dielectric measurements, microwave absorption properties, i.e.  $RL$  and  $RL(\%)$  were calculated and presented in Fig. 9 as a function of absorber thickness. Analysis of complex permittivity and permeability has led to the conclusion that further controlled growth of nanoparticles drastically changes the absorption properties. As can be seen, the wide bandwidth was noted for composite with spherically shaped  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs. Also the minimum reflection loss for this composite is the highest and equal to  $-25$  dB for absorber thickness equal to 12 mm. Composite with  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -KOH NPs in the same frequency

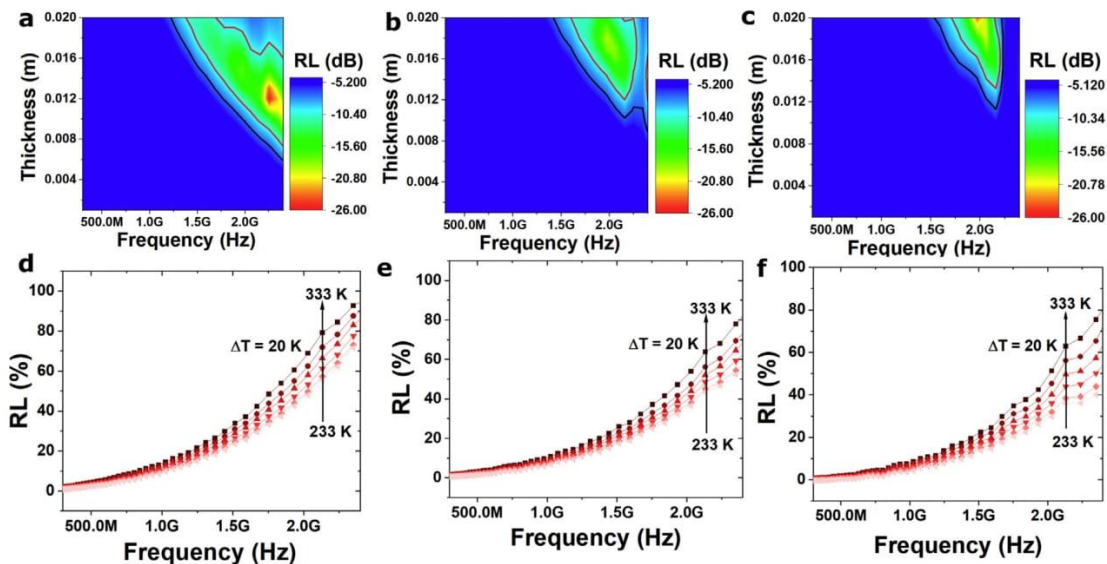


**Fig. 8.** Magneto-dielectric properties of composites containing 25 wt% of magnetite nanoparticles synthesized by the aging of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs in  $\text{KOH}$  and  $\text{NaHCO}_3$ ; (a) real (bottom) and imaginary (top) part of permittivity, (b) real (circles) and imaginary (squares) part of permeability, (c) dielectric  $\tan\delta$  (circles) and magnetic  $\tan\delta$  (squares); (d) TEM image of as-synthesized  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs, (e) TEM image of magnetite nanoparticles synthesized by aging in  $\text{KOH}$ , (f) TEM image of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs synthesized by aging in  $\text{NaHCO}_3$ .

and absorber thickness range was characterized by  $RL_{\min}$  equal to  $-18.7$  dB at 1.9 GHz for 16 mm absorber. For composite with  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{NaHCO}_3$  NPs the  $RL_{\min}$  equal to  $-22.5$  dB was observed at 2 GHz but for absorber thickness equal to 20 mm.

The changes induced by the temperature and type of magnetite nanoparticles can be easily observed in the  $RL(\%)$  plots. Taking into account that  $RL < -7$  dB corresponds to  $RL(\%) > 80\%$  it can be noticed,

that the composite with  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs can absorb microwave radiation in high frequencies even at low temperatures. The composites containing 25 wt% of  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{KOH}$  NPs and  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{NaHCO}_3$  NPs cannot reach this level even at a high temperature equal to 333 K. This behavior may be related to the number of structural defects and spin disorder in nanoparticles. Under controlled growth, the surface recrystallizes and the number of defects decreases, therefore the absorption of microwave



**Fig. 9.** Influence of the absorber thickness on the  $RL$  determined for nanocomposites containing 25 wt% of different magnetite nanoparticles: (a)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs, (b)  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{KOH}$  NPs, (c)  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{NaHCO}_3$  NPs and influence of temperature on the  $RL(\%)$  determined for nanocomposites with (d)  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  NPs, (e)  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{KOH}$  NPs, (f)  $\text{Fe}_3\text{O}_4 - \text{NaHCO}_3$  NPs.

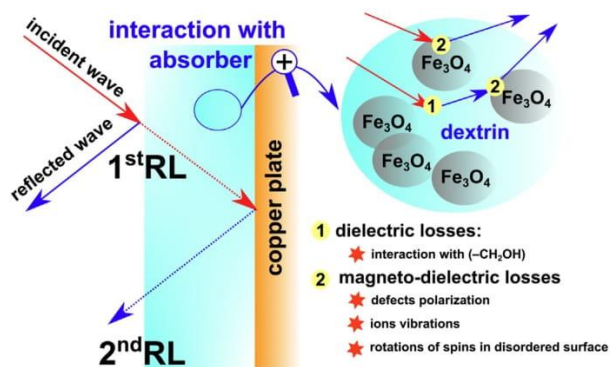


Fig. 10. The schematic representation of microwave absorption by dextrin based nanocomposites with magnetite nanoparticles.

radiation also decreases. According to that, the highest reflection losses were observed for spherical nanoparticles with a highly defected surface. This disordered surface is responsible for high absorbing efficiency (Fig. 10).

#### 4. Conclusions

The organic-inorganic composites were prepared using yellow dextrin and magnetite nanoparticles with a different shape. The growth of spherical nanoparticles into two different cuboidal forms under the controlled aging process was observed. It was confirmed, that this process results in lowering dielectric and magnetic losses. According to that, the microwave absorption properties were much lower for nanocomposites containing Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs aged with the presence of KOH and NaHCO<sub>3</sub>. Moreover, the influence of temperature on reflection losses was measured. The broadening of the absorption range and increasing of RL was observed. For the best composite containing 50 wt% of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs, region in which RL is lower than – 10 dB occurs for frequencies above 2.16 GHz at  $T = 233$  K, whereas at  $T = 333$  K this region shifts to lower frequencies and can be observed even for 1.92 GHz. On the other hand, for the 1.92 GHz, RL(%) is equal to 78% when the temperature is equal to 233 K and increases up to 90% for  $T = 333$  K. The analysis of magnetite content also provides information about role of dextrin in absorption properties. It was observed, that the composite containing 50 wt% of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs can be used as a good microwave absorber. This composite with 6 mm thickness is characterized by RL lower than – 10 dB in the broad frequency range (1.59–2.36 GHz) with absorption maximum equal to RL = –31.8 dB at  $f = 1.9$  GHz. When compared to pure magnetite nanoparticles, this composite has a much broader absorption region. The pure magnetite nanoparticles are only useful in the frequency range from 1.2 to 1.74 GHz and exhibit RL maximum equal to  $R = -29.88$  dB at  $f = 1.44$  GHz.

#### Funding

This work was supported by the Polish Ministry of Science and Higher Education [grant number O220/DIA/2018/470]; and the National Science Centre, Poland [grant number 2016/23/B/ST8/03405].

#### Data availability

The raw/processed data required to reproduce these findings cannot be shared at this time due to technical or time limitations.

#### CRediT authorship contribution statement

**Adrian Radoń:** Conceptualization, Methodology, Investigation, Writing - original draft, Visualization, Supervision. **Dariusz Łukowiec:** Investigation, Writing - review & editing. **Patryk Włodarczyk:** Investigation, Methodology, Formal analysis, Writing - review & editing.

#### Declaration of competing interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

#### References

- [1] H. He, Y. Zhong, X. Liang, W. Tan, J. Zhu, C.Y. Wang, Natural magnetite: an efficient catalyst for the degradation of organic contaminant, *Sci. Rep.* 5 (2015) 10139, <https://doi.org/10.1038/srep10139>.
- [2] A. Moslehi, M. Zarei, Application of magnetic Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as a reusable heterogeneous catalyst in the synthesis of  $\beta$ -lactams containing amino groups, *New J. Chem.* 43 (2019) 12690–12697, <https://doi.org/10.1039/c9nj02759a>.
- [3] F.I. El-Dib, D.E. Mohamed, O.A.A. El-Shamy, M.R. Mishrif, Study the adsorption properties of magnetite nanoparticles in the presence of different synthesized surfactants for heavy metal ions removal, *Egypt. J. Pet.* 29 (2019) 1–7, <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2019.08.004>.
- [4] T. Vangijzegem, D. Stanicki, S. Laurent, Magnetic iron oxide nanoparticles for drug delivery: applications and characteristics, *Expert Opin. Drug Deliv.* 16 (2019) 69–78, <https://doi.org/10.1080/17425247.2019.1554647>.
- [5] P. Raju, J. Shankar, J. Anjaiah, S.R. Murthy, Shielding effectiveness studies of NiCuZn ferrite-polyaniline nanocomposites for EMI suppression applications, *AIP Conf. Proc.* vol. 2162, 2019, p. 020027, <https://doi.org/10.1063/1.5130237>.
- [6] M.M. Ismail, S.N. Rafeeq, J.M.A. Sulaiman, A. Mandal, Electromagnetic interference shielding and microwave absorption properties of cobalt ferrite CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/polyaniline composite, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 124 (2018) 380, <https://doi.org/10.1007/s00339-018-1808-x>.
- [7] A. Radoń, Ł. Hawełek, D. Łukowiec, J. Kubacki, P. Włodarczyk, Dielectric and electromagnetic interference shielding properties of high entropy (Zn,Fe,Ni,Mg,Cd)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite, *Sci. Rep.* 9 (2019) 20078, <https://doi.org/10.1038/s41598-019-56586-6>.
- [8] M. Jazirehpour, S.A. Seyyed Ebrahimi, Effect of aspect ratio on dielectric, magnetic, percolative and microwave absorption properties of magnetite nanoparticles, *J. Alloys Compd.* 638 (2015) 188–196, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.021>.
- [9] V. Shukla, Review of electromagnetic interference shielding materials fabricated by iron ingredients, *Nanoscale Adv* 1 (2019) 1640–1671, <https://doi.org/10.1039/c9na00108e>.
- [10] M. John Prabhakar, S. Julyes Jaishigh, V.R. Arun Prakash, Role of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)-Titania (TiO<sub>2</sub>) hybrid particle on mechanical, thermal and microwave attenuation behaviour of flexible natural rubber composite in X and Ku band frequencies, *Mater. Res. Express.* 7 (2019) 016106, <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab6389>.
- [11] J. Yang, X. Liao, J. Li, G. He, Y. Zhang, W. Tang, G. Wang, G. Li, Light-weight and flexible silicone rubber/MWCNTs/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite foams for efficient electromagnetic interference shielding and microwave absorption, *Compos. Sci. Technol.* 181 (2019), 107670, <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2019.05.027>.
- [12] K. Raagulan, R. Braveenth, L.R. Lee, J. Lee, B.M. Kim, J.J. Moon, S.B. Lee, K.Y. Chai, Fabrication of flexible, lightweight, magnetic mushroom gills and coral-like MWCNT-carbon nanotube nanocomposites for EMI shielding application, *Nanomaterials* 9 (2019) 519, <https://doi.org/10.3390/nano9040519>.
- [13] M. Gholampoor, F. Movassagh-Alanagh, H. Salimkhani, Fabrication of nano-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 3D structure on carbon fibers as a microwave absorber and EMI shielding composite by modified EPD method, *Solid State Sci.* 64 (2017) 51–61, <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2016.12.005>.
- [14] J. Zhao, J. Zhang, L. Wang, S. Lyu, W. Ye, B. Bin Xu, H. Qiu, L. Chen, J. Gu, Fabrication and investigation on ternary heterogeneous MWCNT@TiO<sub>2</sub>-C fillers and their silicone rubber wave-absorbing composites, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 129 (2020) 105714, <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2019.105714>.
- [15] L.G. Ecco, S. Dul, D.P. Schmitz, G.M. de O. Barra, B.G. Soares, L. Fambri, A. Pegoretti, Rapid prototyping of efficient electromagnetic interference shielding polymer composites via fused deposition modeling, *Appl. Sci.* 9 (2018) 37, <https://doi.org/10.3390/app9010037>.
- [16] A.A. Al-Ghamdi, O.A. Al-Hartomy, F. Al-Salamy, A.A. Al-Ghamdi, E.H. El-Mossalamy, A.M. Abdel Daiem, F. El-Tantawy, Novel electromagnetic interference shielding effectiveness in the microwave band of magnetic nitrile butadiene rubber/magnetite nanocomposites, *J. Appl. Polym. Sci.* 125 (2012) 2604–2613, <https://doi.org/10.1002/app.36371>.
- [17] F. Sharif, M. Arjmand, A.A. Moud, U. Sundararaj, E.P.L. Roberts, Segregated hybrid poly(methyl methacrylate)/Graphene/magnetite Nanocomposites for electromagnetic interference shielding, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 9 (2017) 14171–14179, <https://doi.org/10.1021/acsami.6b13986>.
- [18] A.V. Menon, G. Madras, S. Bose, Ultrafast self-healable interfaces in polyurethane nanocomposites designed using Diels-Alder “click” as an efficient microwave

- absorber, ACS Omega 3 (2018) 1137–1146, <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01845>.
- [19] Y. Wang, Y. Du, P. Xu, R. Qiang, X. Han, Recent advances in conjugated polymer-based microwave absorbing materials, *Polymers (Basel)* 9 (2017) 29, <https://doi.org/10.3390/polym9010029>.
- [20] T.W. Lee, S.E. Lee, Y.G. Jeong, Highly effective electromagnetic interference shielding materials based on silver nanowire/cellulose papers, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 13123–13132, <https://doi.org/10.1021/acsami.6b02218>.
- [21] N.F. Nabila Yah, H.A. Rahim, Y.S. Lee, W. Fwen Hoon, M.F. Malek, N.A.H. Zahri, H.H. Zainal, Potential of nanocellulose composite for electromagnetic shielding, *MATEC Web Conf* 140 (2017), 01034, <https://doi.org/10.1051/mateconf/201714001034>.
- [22] A. Radoń, P. Włodarczyk, Influence of water on the dielectric properties, electrical conductivity and microwave absorption properties of amorphous yellow dextrin, *Cellulose* 26 (2019) 2987–2998, <https://doi.org/10.1007/s10570-019-02324-0>.
- [23] M.F. Shakir, A.N. Khan, R. Khan, S. Javed, A. Tariq, M. Azeem, A. Riaz, A. Shafiqat, H.M. Cheema, M.A. Akram, I. Ahmad, R. Jan, EMI shielding properties of polymer blends with inclusion of graphene nano platelets, *Results Phys* 14 (2019), 102365, <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102365>.
- [24] M. Cao, C. Han, X. Wang, M. Zhang, Y. Zhang, J. Shu, H. Yang, X. Fang, J. Yuan, Graphene nanohybrids: excellent electromagnetic properties for the absorbing and shielding of electromagnetic waves, *J. Mater. Chem. C* 6 (2018) 4586–4602, <https://doi.org/10.1039/c7tc05869a>.
- [25] K. Yu, Y. Zeng, G. Wang, X. Luo, T. Li, J. Zhao, K. Qian, C.B. Park, RGO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> hybrid induced ultra-efficient EMI shielding performance of phenolic-based carbon foam, *RSC Adv.* 9 (2019) 20643–20651, <https://doi.org/10.1039/c9ra04244j>.
- [26] Z. Gao, B. Xu, M. Ma, A. Feng, Y. Zhang, X. Liu, Z. Jia, G. Wu, Electrostatic self-assembly synthesis of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> quantum dots (ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@C) and electromagnetic microwave absorption, *Compos. Part B Eng.* 179 (2019), 107417, <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107417>.
- [27] Z. Jia, Z. Gao, A. Feng, Y. Zhang, C. Zhang, G. Nie, K. Wang, G. Wu, Laminated microwave absorbers of A-site cation deficiency perovskite La<sub>0.8</sub>FeO<sub>3</sub> doped at hybrid RGO carbon, *Compos. Part B Eng.* 176 (2019), 107246, <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2019.107246>.
- [28] Y. Zhang, H. Meng, Y. Shi, X. Zhang, C. Liu, Y. Wang, C. Gong, J. Zhang, TiN/Ni/C ternary composites with expanded heterogeneous interfaces for efficient microwave absorption, *Compos. Part B Eng.* 193 (2020), 108028, <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108028>.
- [29] L. Chen, J. Zhao, L. Wang, F. Peng, H. Liu, J. Zhang, J. Gu, Z. Guo, In-situ pyrolyzed polymethylsilsesquioxane multi-walled carbon nanotubes derived ceramic nanocomposites for electromagnetic wave absorption, *Ceram. Int.* 45 (2019), 11764, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.052>.
- [30] J. Prasad, A.K. Singh, K.K. Haldar, M. Tomar, V. Gupta, K. Singh, CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles decorated MoS<sub>2</sub>-reduced graphene oxide nanocomposite for improved microwave absorption and shielding performance, *RSC Adv.* 9 (2019) 21881–21892, <https://doi.org/10.1039/c9ra03465j>.
- [31] N.C. Halder, C.N.J. Wagner, Separation of particle size and lattice strain in integral breadth measurements, *Acta Crystallogr.* 20 (1966) 312–313, <https://doi.org/10.1107/s0365110x66000628>.
- [32] D. Nath, F. Singh, R. Das, X-ray diffraction analysis by Williamson-hall, Halder-Wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles- a comparative study, *Mater. Chem. Phys.* 239 (2020) 122021, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122021>.
- [33] W. Zhang, Y. Xu, L. Yuan, J. Cai, D. Zhang, Microwave absorption and shielding property of composites with FeSiAl and carbonous materials as filler, *J. Mater. Sci. Technol.* 28 (2012) 913–919, [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(12\)60150-9](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(12)60150-9).
- [34] F. Qin, C. Brosseau, A review and analysis of microwave absorption in polymer composites filled with carbonaceous particles, *J. Appl. Phys.* 111 (2012), 061301, <https://doi.org/10.1063/1.3688435>.
- [35] K. Jia, R. Zhao, J. Zhong, X. Liu, Preparation and microwave absorption properties of loose nanoscale Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> spheres, *J. Magn. Magn. Mater.* 322 (2010) 2167–2171, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2010.02.003>.
- [36] B. Belaabed, S. Lamouri, J.L. Wojkiewicz, X-band microwave absorbing properties of epoxy resin composites containing magnetized PANI-coated magnetite, *IEEE Trans. Magn.* 54 (2018) 2900108, <https://doi.org/10.1109/TMAG.2017.2752147>.
- [37] O. Khani, M.Z. Shoushtari, M. Jazirehpour, M.H. Shams, Effect of carbon shell thickness on the microwave absorption of magnetite-carbon core-shell nanoparticles, *Ceram. Int.* 42 (2016) 14548–14556, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.069>.
- [38] T. Wang, R. Han, G. Tan, J. Wei, L. Qiao, F. Li, Reflection loss mechanism of single layer absorber for flake-shaped carbonyl-iron particle composite, *J. Appl. Phys.* 112 (2012), 104903, <https://doi.org/10.1063/1.4767365>.
- [39] B. Wen, M.S. Cao, Z.L. Hou, W.L. Song, L. Zhang, M.M. Lu, H.B. Jin, X.Y. Fang, W.Z. Wang, J. Yuan, Temperature dependent microwave attenuation behavior for carbon-nanotube/silica composites, *Carbon* 65 (2013) 124–139, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.07.110>.
- [40] N.N. Song, H.T. Yang, H.L. Liu, X. Ren, H.F. Ding, X.Q. Zhang, Z.H. Cheng, Exceeding natural resonance frequency limit of monodisperse Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles via superparamagnetic relaxation, *Sci. Rep.* 3 (2013) 3161, <https://doi.org/10.1038/srep03161>.
- [41] A.G. Roca, L. Gutiérrez, H. Gavilán, M.E. Fortes Brollo, S. Veintemillas-Verdaguer, M. del P. Morales, Design strategies for shape-controlled magnetic iron oxide nanoparticles, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 138 (2019) 68–104, <https://doi.org/10.1016/j.addr.2018.12.008>.

## 6. Podsumowanie i wnioski

W ramach niniejszej rozprawy doktorskiej przebadano oraz opisano możliwość zmiany właściwości fizykochemicznych, tj. aktywności katalitycznej, przewodnictwa elektrycznego oraz właściwości dielektrycznych i magnetycznych nanocząstek magnetytu. Jako metody modyfikacji tych właściwości wybrano modyfikacje morfologii, struktury oraz powierzchni nanocząstek  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  poprzez odpowiednio dobrane metody syntezy. W ramach prowadzonych badań opracowano 12 metod chemicznej syntezy (opartej zwłaszcza na reakcji współstrącenia) oraz modyfikacji nanocząstek magnetytu, które doprowadziły do zmiany ich właściwości fizykochemicznych. W celu skorelowania właściwości elektrycznych, magnetycznych oraz aktywności katalitycznej wraz ze zmianami strukturalnymi, zachodzącymi na powierzchni nanocząstek, a także ich morfologią wykonano badania z wykorzystaniem dyfrakcji promieniowania rentgenowskiego, transmisyjnej mikroskopii elektronowej, spektroskopii fourierowskiej w podczerwieni oraz spektroskopii Mössbauera  $^{57}\text{Fe}$ . Właściwości elektryczne przebadano za pomocą szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej w szerokim zakresie częstotliwości oraz temperatury.

Na podstawie uzyskanych wyników potwierdzono postawioną tezę badawczą, że właściwości fizykochemiczne (aktywność katalityczna, przewodnictwo elektryczne oraz właściwości magnetyczne i dielektryczne) nanocząstek ferrytowych zależą nie tylko od ich składu chemicznego i wielkości, ale również od struktury nanocząstek, kształtu, funkcjonalizacji oraz utlenienia ich powierzchni. Zmiany te mogą być kontrolowane na etapie syntezy nanocząstek i definiować ich przyszłe zastosowania. Powyższą tezę badawczą potwierdzono odpowiadając na postawione pytania badawcze.

W pierwszej kolejności, w publikacji *Influence of magnetite nanoparticles surface dissolution, stabilization and functionalization by malonic acid on the catalytic activity, magnetic and electrical properties* wykazano, iż modyfikacja nanocząstek  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  po ich syntezie pozwala zmieniać ich morfologię oraz strukturę. Zaobserwowano, iż zastosowanie obróbki w środowisku redukującym w obecności kwasu malonowego powoduje nie tylko funkcjonalizację powierzchni nanocząstek, ale również skutkuje roztwarzaniem utlenionej powierzchni, co przejawia się zmianą średniej wielkości kryształitów z 12,27 do 11,99 nm, a także zmniejszeniem wielkości aglomeratów z 2384 nm do 240 nm. Tak otrzymane nanocząstki magnetytu charakteryzowały się zwiększoną magnetyzacją nasycenia o 3 emu/g oraz zwiększoną o 2,8 Oe koercją w stosunku do materiału wyjściowego. Największe zmiany zaobserwowano jednak analizując przewodnictwo elektryczne tak zmodyfikowanego



materiału. Wykazano, że roztworzenie utlenionej powierzchni skutkuje zmniejszeniem energii aktywacji ruchu nośników energii elektrycznej oraz zwiększeniem przewodnictwa elektrycznego w zakresie niskich częstotliwości. Potwierdzono również, iż funkcjonalizacja powierzchni nanocząstek wpływa na ich aktywność katalityczną. Pomimo 10-krotnego zmniejszenia wielkości aglomeratów uzyskano nanocząstki, których aktywność katalityczna (wyrażana jako stopień degradacji rodaminu B) w heterogenicznym procesie Fentona wynosiła 35%. W przypadku aglomeratów o wielkości równej 2384 nm stopień degradacji wynosił 86%.

Znacznie wyższą aktywność katalityczną zaobserwowano dla niesferycznych nanocząstek magnetytu, które z powodzeniem zostały użyte w procesach degradacji rodaminu B oraz błękitu metylenowego w środowisku zasadowym. Nanocząstki te o średniej wielkości kryształitów wynoszącej 12,47 nm pozwoliły na usunięcie 99,5% rodaminu B oraz 97% błękitu metylenowego z roztworu reakcyjnego w wyniku wspomaganego światłem UV procesu Fentona. Zsyntezowany katalizator z powodzeniem został również zaimplementowany do degradacji barwnika azowego, w którym to zaobserwowano dwuetapowy proces rozkładu polegający na hydroksylacji cząsteczki, a następnie zerwaniu powstającego wiązania hydrazonowego. Mechanizm tego procesu zaprezentowano razem z wynikami badań aktywności katalitycznej w publikacji *Catalytic activity of non-spherical shaped magnetite nanoparticles in degradation of Sudan I, Rhodamine B and Methylene Blue dyes*.

Powiązanie zmian strukturalnych z właściwościami elektrycznymi nanocząstek magnetytu przedstawione zostało w publikacji *Ultraslow electron-phonon scattering and polaron formation in magnetite*. W publikacji tej wykazano, że możliwa jest zmiana mechanizmu przewodnictwa elektrycznego w nanocząstkach magnetytu poprzez zmianę ich struktury, a także stwierdzono, że odpowiednio dobrana obróbka cieplna pozwala zsyntezować materiał, w którym następuje skokowa zmiana właściwości elektrycznych. Izotermiczne wygrzewanie uprzednio sprasowanych nanocząstek o średniej wielkości  $9,8 \pm 3,8$  nm w temperaturze 873 K przez 2 godziny pozwoliło uzyskać materiał o przewodnictwie elektrycznym większym o kilka rzędów wielkości. Co więcej zmianie uległ również mechanizm transportu elektronów. Zsyntezowany materiał, charakteryzujący się dużą koncentracją defektów strukturalnych, posiadał przewodnictwo elektryczne zbliżone do metalicznego, dla którego opracowano i zweryfikowano nowy model przewodnictwa elektrycznego.

Drugie, postawione w niniejszej rozprawie pytanie badawcze dotyczyło możliwości kontroli kształtu nanocząstek oraz funkcjonalizacji/utlenienia powierzchni na etapie syntezy np. poprzez odpowiednio dobraną temperaturę procesu lub zastosowanie organicznych

modyfikatorów. W przedstawionym cyklu artykułów naukowych wskazano, iż możliwa jest zarówno funkcjonalizacja powierzchni nanocząstek po ich syntezie (kwasem malonowym), jak również modyfikacja stopnia utlenienia powierzchni i ich kształtu. W publikacji *Influence of magnetite nanoparticles shape and spontaneous surface oxidation on the electron transport mechanism* wykazano, iż odpowiednio dobrany modyfikator organiczny na etapie syntezy pozwala otrzymać nanocząstki magentytu o odmiennym udziale warstwy utlenionej – magemitu. Podczas gdy zsyntezowane nanocząstki posiadają kształt kubiczny obecność warstwy utlenionej znacząco zmieniała zarówno właściwości magnetyczne jak i również dielektryczne. Największe stężenie magemitu zaobserwowano w przypadku syntezy prowadzonej bez obecności modyfikatora organicznego oraz przy zastosowaniu etylenodiaminy. Co ciekawe, kubiczne nanocząstki zsyntezowane w obecności trifenylofosfiny posiadały najmniejszy udział warstwy utlenionej, charakteryzowały się najwyższym przewodnictwem elektrycznym ( $1,02 \cdot 10^{-4}$  S/cm przy częstotliwości 10 Hz), a także charakteryzowały się najwyższą wartością magnetyzacji nasycenia (55,2 emu/g).

Odpowiedź na pytanie, czy zmiana kształtu nanocząstek magentytu wpływa na przewodnictwo elektryczne oraz przenikalność magnetyczną i elektryczną udzielono w artykule *Microwave absorption by dextrin-magnetite nanocomposite in frequencies below 2.5 GHz: Role of magnetite content, shape and temperature on magneto-dielectric properties*. Potwierdzono, iż kształt nanocząstek magentytu znacząco zmienia wartość absorpcji promieniowania elektromagnetycznego, zwłaszcza poprzez zmiany w stratach magnetycznych. Wykazano, że nanocząstki sferyczne charakteryzują się dużymi stratami dielektrycznymi oraz magnetycznymi warunkującymi wysoki poziom absorpcji promieniowania elektromagnetycznego w zakresie niskich częstotliwości. Straty te związane są z ich silnie nieuporządkowaną powierzchnią, która ulega przebudowie w wyniku ich wzrostu w cząstki o kształcie kubicznym.

Ostatnie, postawione pytanie badawcze dotyczyło przyszłościowych kierunków rozwoju prowadzonych badań. W niniejszym cyklu artykułów naukowych, a także w przeglądzie piśmiennictwa opisano, iż nanocząstki magentytu badane są pod kątem odmiennych zastosowań, od biomedycznych, poprzez katalityczne aż do wytwarzania nowatorskich materiałów chroniących przed promieniowaniem elektromagnetycznym. Potwierdzono również, iż zmiany strukturalne, w morfologii oraz zachodzące na powierzchni nanocząstek magentytu mogą znacząco zmieniać możliwości aplikacyjne. Ukazano, iż spontaniczna funkcjonalizacja powierzchni kwasem malonowym i roztwarzanie warstwy utlenionej

poprawiają właściwości magnetodielektryczne jednocześnie znacząco zmniejszając aktywność katalityczną nanocząstek. Znacznie lepszym podejściem w celu uzyskania nanomateriału o wysokiej aktywności katalitycznej jest zastosowanie metody syntezy niesferycznych nanocząstek magnetytu. Co więcej zaproponowany nanokatalizator znaleźć może zastosowanie również w procesach hydroksylacji związków azowych, co zaprezentowano na przykładzie barwnika Sudan I. Dodatkowo potwierdzono możliwość zastosowania nanocząstek magnetytu do wytwarzania materiałów o wysokiej zdolności absorpcji promieniowania elektromagnetycznego.

**Na podstawie wyników badań zawartych w niniejszej rozprawie doktorskiej sformułowano następujące wnioski:**

- zastosowanie modyfikatorów organicznych i nieorganicznych na etapie syntezy nanocząstek magnetytu pozwala kontrolować stopień utlenienia powierzchni, kształt, wielkość oraz pośrednio właściwości fizykochemiczne, zwłaszcza właściwości elektryczne i magnetyczne;
- funkcjonalizacja powierzchni nanocząstek magnetytu zmniejsza ich aktywność katalityczną w wyniku blokowania centr aktywnych (jonów żelaza) przez cząsteczki przyłączanych do powierzchni związków organicznych;
- niesferyczne nanocząstki magnetytu mogą być stosowane w procesie Fentona wspomaganego światłem UV nawet w środowisku alkalicznym;
- proces degradacji związków azowych (takich jak Sudan I) jest procesem dwuetapowym polegającym na hydroksylacji cząsteczki, a następnie zerwaniu powstającego wiązania hydrazonowego;
- modyfikacja uniwersalnego prawa relaksacji dielektrycznej przez dopasowanie funkcji w dziedzinie liczb zespolonych umożliwia otrzymanie znacznie lepszego dopasowania modelu do danych eksperymentalnych;
- odpowiednio dobrana cieplna termiczna pozwala zsyntezować materiał charakteryzujący się podwójnym mechanizmem przewodnictwa elektrycznego, w którym to elektrony w zakresie niskich częstotliwości zachowują się jak wirtualny gaz elektronowy, a nośnikiem ładunku elektrycznego w wysokich częstotliwościach (zakres GHz) są polarony;
- wysoka zdolność do absorpcji promieniowania elektromagnetycznego nanocząstek magnetytu związana jest z procesem reorientacji spinów na ich powierzchni, stąd

nanocząstki o znacznym nieuporządkowaniu powierzchni posiadają podwyższone straty magnetyczne.

## 7. Bibliografia

- [1] A. Ali, H. Zafar, M. Zia, I. ul Haq, A.R. Phull, J.S. Ali, A. Hussain, Synthesis, characterization, applications, and challenges of iron oxide nanoparticles, *Nanotechnol. Sci. Appl.* 9 (2016) 49–67. <https://doi.org/10.2147/NSA.S99986>.
- [2] X. Chen, S.S. Mao, Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications and applications, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2891–2959. <https://doi.org/10.1021/cr0500535>.
- [3] P.K. Mishra, H. Mishra, A. Ekielski, S. Talegaonkar, B. Vaidya, Zinc oxide nanoparticles: a promising nanomaterial for biomedical applications, *Drug Discov. Today.* 22 (2017) 1825–1834. <https://doi.org/10.1016/j.drudis.2017.08.006>.
- [4] C. Jiang, Y. Cao, G. Xiao, R. Zhu, Y. Lu, A review on the application of inorganic nanoparticles in chemical surface coatings on metallic substrates, *RSC Adv.* 7 (2017) 7531–7539. <https://doi.org/10.1039/C6RA25841G>.
- [5] F.P. Fato, D.W. Li, L.J. Zhao, K. Qiu, Y.T. Long, Simultaneous Removal of Multiple Heavy Metal Ions from River Water Using Ultrafine Mesoporous Magnetite Nanoparticles, *ACS Omega.* 4 (2019) 7543–7549. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00731>.
- [6] A.H. Rezayan, M. Mosavi, S. Kheirjou, G. Amoabediny, M.S. Ardestani, J. Mohammadnejad, Monodisperse magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) nanoparticles modified with water soluble polymers for the diagnosis of breast cancer by MRI method, *J. Magn. Magn. Mater.* 420 (2016) 210–217. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.07.003>.
- [7] S. Sitthichai, C. Pilapong, T. Thongtem, S. Thongtem, CMC-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as new MRI probes for hepatocellular carcinoma, *Appl. Surf. Sci.* 356 (2015) 972–977. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.140>.
- [8] S. Sharma, K.S. Daya, S. Sharma, M. Singh, Ultra low loss soft magnetic nanoparticles for applications up to S-band, *Appl. Phys. Lett.* 103 (2013) 112402. <https://doi.org/10.1063/1.4820916>.
- [9] Y.D. Kolekar, L. Sanchez, E.J. Rubio, C. V. Ramana, Grain and grain boundary effects on the frequency and temperature dependent dielectric properties of cobalt ferrite-hafnium composites, *Solid State Commun.* 184 (2014) 34–39. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2013.12.003>.
- [10] A. Radoń, D. Łukowiec, M. Kremzer, J. Mikuła, P. Włodarczyk, Electrical conduction mechanism and dielectric properties of spherical shaped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by co-precipitation method, *Materials (Basel).* 11 (2018) 735. <https://doi.org/10.3390/ma11050735>.

- [11] S.G. Kakade, R.C. Kambale, Y.D. Kolekar, C. V. Ramana, Dielectric, electrical transport and magnetic properties of Er<sup>3+</sup> substituted nanocrystalline cobalt ferrite, *J. Phys. Chem. Solids*. 98 (2016) 20-27. <https://doi.org/10.1016/j.jpms.2016.03.015>.
- [12] R.A. Mondal, B.S. Murty, V.R.K. Murthy, Temperature and frequency dependent electrical properties of NiCuZn ferrite with CuO-rich grain boundary segregation, *J. Alloys Compd.* 595 (2014) 206-212. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.01.166>.
- [13] S. Mourdikoudis, R.M. Pallares, N.T.K. Thanh, Characterization techniques for nanoparticles: Comparison and complementarity upon studying nanoparticle properties, *Nanoscale*. 10 (2018) 12871-12934. <https://doi.org/10.1039/c8nr02278j>.
- [14] A. Goyal, S. Kapoor, P. Samuel, V. Kumar, S. Singhal, Facile protocol for reduction of nitroarenes using magnetically recoverable CoM<sub>0.2</sub>Fe<sub>1.8</sub>O<sub>4</sub> (M = Co, Ni, Cu and Zn) ferrite nanocatalysts, *RSC Adv.* 5 (2015) 51347-51363. <https://doi.org/10.1039/c5ra07190a>.
- [15] N. Daffé, M. Sikora, M. Rovezzi, N. Bouldi, V. Gavrilov, S. Neveu, F. Choueikani, P. Ohresser, V. Dupuis, D. Taverna, A. Gloter, M.A. Arrio, P. Saintavit, A. Juhin, Nanoscale Distribution of Magnetic Anisotropies in Bimagnetic Soft Core–Hard Shell MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles, *Adv. Mater. Interfaces*. 4 (2017) 1700599. <https://doi.org/10.1002/admi.201700599>.
- [16] E. Ressouche, Reminder: Magnetic structures description and determination by neutron diffraction, *École Thématique La Société Française La Neutron*. 13 (2014) 02001. <https://doi.org/10.1051/sfn/20141302001>.
- [17] The reflection of X-rays by crystals, *Proc. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. Phys. Character.* 88 (1913) 428-438. <https://doi.org/10.1098/rspa.1913.0040>.
- [18] A.A. Bunaciu, E. gabriela Udriștioiu, H.Y. Aboul-Enein, X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications, *Crit. Rev. Anal. Chem.* 45 (2015) 289-299. <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>.
- [19] D. Nath, F. Singh, R. Das, X-ray diffraction analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles- a comparative study, *Mater. Chem. Phys.* 239 (2020) 122021. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122021>.
- [20] N.C. Halder, C.N.J. Wagner, Separation of particle size and lattice strain in integral breadth measurements, *Acta Crystallogr.* 20 (1966) 312-313. <https://doi.org/10.1107/s0365110x66000628>.
- [21] P.M. Carvalho, M.R. Felício, N.C. Santos, S. Gonçalves, M.M. Domingues, Application of light scattering techniques to nanoparticle characterization and development, *Front. Chem.* 6 (2018) 237. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00237>.

- [22] R.J. Murphy, D. Pristinski, K. Migler, J.F. Douglas, V.M. Prabhu, Dynamic light scattering investigations of nanoparticle aggregation following a light-induced pH jump, *J. Chem. Phys.* 132 (2010) 194903. <https://doi.org/10.1063/1.3425883>.
- [23] J. Lim, S.P. Yeap, H.X. Che, S.C. Low, Characterization of magnetic nanoparticle by dynamic light scattering, *Nanoscale Res. Lett.* 8 (2013) 381. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-381>.
- [24] J. Liu, C. Dai, Y. Hu, Aqueous aggregation behavior of citric acid coated magnetite nanoparticles: Effects of pH, cations, anions, and humic acid, *Environ. Res.* 161 (2018) 49-60. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2017.10.045>.
- [25] A. Radoń, Ł. Hawełek, D. Łukowiec, J. Kubacki, P. Włodarczyk, Dielectric and electromagnetic interference shielding properties of high entropy (Zn,Fe,Ni,Mg,Cd)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite, *Sci. Rep.* 9 (2019) 20078. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-56586-6>.
- [26] G.K. Naik, S.M. Majhi, K.U. Jeong, I.H. Lee, Y.T. Yu, Nitrogen doping on the core-shell structured Au@TiO<sub>2</sub> nanoparticles and its enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light irradiation, *J. Alloys Compd.* 771 (2019) 505-512. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.277>.
- [27] T. Kogure, *Electron Microscopy*, 2nd ed., Elsevier Ltd., 2013 vol.5 275-317. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098259-5.00011-1>.
- [28] S. Li, Y. Chang, Y. Wang, Q. Xu, B. Ge, A review of sample thickness effects on high-resolution transmission electron microscopy imaging, *Micron.* 130 (2020) 102813. <https://doi.org/10.1016/j.micron.2019.102813>.
- [29] S. Sharna, M. Bahri, C. Bouillet, V. Rouchon, A. Lambert, A.S. Gay, D. Chiche, O. Ersen, In situ STEM study on the morphological evolution of copper-based nanoparticles during high-temperature redox reactions, *Nanoscale.* 13 (2021) 9747-9756. <https://doi.org/10.1039/d1nr01648b>.
- [30] R.J. Keyse, A.J. Garratt-Reed, P.J. Goodhew, G.W. Lorimer, *Introduction to Scanning Transmission Electron Microscopy*, 2018. <https://doi.org/10.1201/9780203749890>.
- [31] J.M. Titchmarsh, I.A. Vatter, EDX and EELS Studies of Segregation in STEM, in: *Evaluation of Advanced Semiconductor Materials by Electron Microscopy*, 1989, 111-126. [https://doi.org/10.1007/978-1-4613-0527-9\\_9](https://doi.org/10.1007/978-1-4613-0527-9_9).
- [32] S. Hu, M. Tian, E.L. Ribeiro, G. Duscher, D. Mukherjee, Tandem laser ablation synthesis in solution-galvanic replacement reaction (LASiS-GRR) for the production of PtCo nanoalloys as oxygen reduction electrocatalysts, *J. Power Sources.* 306 (2016) 413-423. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.078>.

- [33] S.D. Findlay, N. Shibata, H. Sawada, E. Okunishi, Y. Kondo, Y. Ikuhara, Dynamics of annular bright field imaging in scanning transmission electron microscopy, *Ultramicroscopy*. 110 (2010) 903-923. <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2010.04.004>.
- [34] C. Toyos-Rodríguez, J. Calleja-García, L. Torres-Sánchez, A. López, A.M. Abu-Dief, A. Costa, L. Elbaile, R.D. Crespo, J.S. Garitaonandia, E. Lastra, J.A. García, F.J. García-Alonso, A Simple and Reliable Synthesis of Superparamagnetic Magnetite Nanoparticles by Thermal Decomposition of  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ , *J. Nanomater.* (2019) 2464010. <https://doi.org/10.1155/2019/2464010>.
- [35] D.D. Suppiah, S.B. Abd Hamid, One step facile synthesis of ferromagnetic magnetite nanoparticles, *J. Magn. Magn. Mater.* 414 (2016) 204-208. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2016.04.072>.
- [36] M. Ahmadzadeh, C. Romero, J. McCloy, Magnetic analysis of commercial hematite, magnetite, and their mixtures, *AIP Adv.* 8 (2018) 056807. <https://doi.org/10.1063/1.5006474>.
- [37] A.O. Adeyeye, G. Shimon, Growth and Characterization of Magnetic Thin Film and Nanostructures, in: *Handbook of Surface Science*, 1st ed., Elsevier B.V., 2015, vol.5, 1-41. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-62634-9.00001-1>.
- [38] R.L. Mössbauer, Kernresonanzfluoreszenz von Gammastrahlung in  $\text{Ir}^{191}$ , *Zeitschrift Für Phys.* 151 (1958) 124–143. <https://doi.org/10.1007/BF01344210>.
- [39] I. Obodovskiy, The Mossbauer Effect, in: *Radiation Fundamentals, Applications, Risks, and Safety* (2019) 303–311. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-63979-0.00021-5>.
- [40] M.A. Shipilin, I.N. Zakharova, A.M. Shipilin, V.I. Bachurin, Mössbauer studies of magnetite nanoparticles, *J. Surf. Investig. X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.* 8 (2014) 557–561. <https://doi.org/10.1134/s1027451014030343>.
- [41] C.L. Bianchi, R. Djellabi, A. Ponti, G.S. Patience, E. Falletta, Experimental methods in chemical engineering: Mössbauer spectroscopy, *Can. J. Chem. Eng.* 99 (2021) 2105. <https://doi.org/10.1002/cjce.24216>.
- [42] E. Korin, N. Froumin, S. Cohen, Surface Analysis of Nanocomplexes by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), *ACS Biomater. Sci. Eng.* 3 (2017) 882–889. <https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.7b00040>.
- [43] D.N.G. Krishna, J. Philip, Review on surface-characterization applications of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS): Recent developments and challenges, *Appl. Surf. Sci. Adv.* 12 (2022) 100332. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2022.100332>.
- [44] D. Titus, E. James Jebaseelan Samuel, S.M. Roopan, Nanoparticle characterization techniques, in: *Green Synthesis, Characterization and Applications of Nanoparticles Micro and Nano*

- Technologies, Elsevier Inc., 2018, 303-319. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102579-6.00012-5>.
- [45] R.A. Bini, R.F.C. Marques, F.J. Santos, J.A. Chaker, M. Jafelicci, Synthesis and functionalization of magnetite nanoparticles with different amino-functional alkoxysilanes, *J. Magn. Magn. Mater.* 324 (2012) 534-539. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2011.08.035>.
- [46] X. Wang, L. Zhang, Kinetic study of hydroxyl radical formation in a continuous hydroxyl generation system, *RSC Adv.* 8 (2018) 40632-40638. <https://doi.org/10.1039/C8RA08511K>.
- [47] P. Gupta, A. Lakes, T. Dziubla, Chapter One. A Free Radical Primer, in: *Oxidative Stress and Biomaterials*, 2016, 1-33.
- [48] B.A. Southworth, B.M. Voelker, Hydroxyl Radical Production via the Photo-Fenton Reaction in the Presence of Fulvic Acid, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 1130–1136. <https://doi.org/10.1021/es0207571>.
- [49] L. Liang, L. Cheng, Y. Zhang, Q. Wang, Q. Wu, Y. Xue, X. Meng, Efficiency and mechanisms of rhodamine B degradation in Fenton-like systems based on zero-valent iron, *RSC Adv.* 10 (2020) 28509-28515. <https://doi.org/10.1039/d0ra03125a>.
- [50] T. Maezono, M. Tokumura, M. Sekine, Y. Kawase, Hydroxyl radical concentration profile in photo-Fenton oxidation process: Generation and consumption of hydroxyl radicals during the discoloration of azo-dye Orange II, *Chemosphere.* 82 (2011) 1422-1430. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2010.11.052>.
- [51] M. Noorjahan, V. Durga Kumari, M. Subrahmanyam, L. Panda, Immobilized Fe(III)-HY: An efficient and stable photo-Fenton catalyst, *Appl. Catal. B Environ.* 57 (2005) 291-298. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.11.006>.
- [52] Y. Mizuta, T. Masumizu, M. Kohno, A. Mori, L. Packer, Kinetic analysis of the Fenton reaction by ESR-spin trapping, *Biochem. Mol. Biol. Int.* 43 (1997) 1107-1120. <https://doi.org/10.1080/15216549700204931>.
- [53] B. Ozbey Unal, Z. Bilici, N. Ugur, Z. Isik, E. Harputlu, N. Dizge, K. Ocakoglu, Adsorption and Fenton oxidation of azo dyes by magnetite nanoparticles deposited on a glass substrate, *J. Water Process Eng.* 32 (2019) 100897. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2019.100897>.
- [54] B.G.H. Briton, L. Duclaux, Y. Richardson, K.B. Yao, L. Reinert, Y. Soneda, Effectiveness of the dispersion of iron nanoparticles within micropores and mesopores of activated carbon for Rhodamine B removal in wastewater by the heterogeneous Fenton process, *Appl. Water Sci.* 9 (2019) 166. <https://doi.org/10.1007/s13201-019-1047-0>.
- [55] L.Y. Novoselova, Nanoscale magnetite: New synthesis approach, structure and properties, *Appl. Surf. Sci.* 539 (2021) 148275. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.148275>.



- [56] X. Batlle, C. Moya, M. Escoda-Torroella, Ò. Iglesias, A. Fraile Rodríguez, A. Labarta, Magnetic nanoparticles: From the nanostructure to the physical properties, *J. Magn. Magn. Mater.* 543 (2022) 168594. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168594>.
- [57] E. Baldini, C.A. Belvin, M. Rodriguez-Vega, I.O. Ozel, D. Legut, A. Kozłowski, A.M. Oleś, K. Parlinski, P. Piekarczyk, J. Lorenzana, G.A. Fiete, N. Gedik, Discovery of the soft electronic modes of the trimeron order in magnetite, *Nat. Phys.* 16 (2020) 541–545. <https://doi.org/10.1038/s41567-020-0823-y>.
- [58] D.P. Kozlenko, L.S. Dubrovinsky, S.E. Kichanov, E. V. Lukin, V. Cerantola, A.I. Chumakov, B.N. Savenko, Magnetic and electronic properties of magnetite across the high pressure anomaly, *Sci. Rep.* 9 (2019) 4464. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-41184-3>.
- [59] S. Raghuvanshi, F. Mazaleyrat, S.N. Kane,  $Mg_{1-x}Zn_xFe_2O_4$  nanoparticles: Interplay between cation distribution and magnetic properties, *AIP Adv.* 8 (2018) 047804. <https://doi.org/10.1063/1.4994015>.
- [60] S.M. Ismail, S. Labib, S.S. Attallah, Preparation and characterization of nano-cadmium ferrite, *J. Ceram.* 167 (2013) 128-134. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2014.06.008>.
- [61] E.J.W. Verwey, P.W. Haayman, Electronic conductivity and transition point of magnetite (“ $Fe_3O_4$ ”), *Physica.* 8 (1941) 979-987. [https://doi.org/10.1016/S0031-8914\(41\)80005-6](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(41)80005-6).
- [62] R. Aragan, D.J. Buttrey, J.P. Shepherd, J.M. Honig, Influence of nonstoichiometry on the Verwey transition, *Phys. Rev. B.* 31 (1985) 430-436. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.31.430>.
- [63] Ö. Özdemir, D.J. Dunlop, B.M. Moskowitz, The effect of oxidation on the Verwey transition in magnetite, *Geophys. Res. Lett.* 20 (1993) 1671-1674. <https://doi.org/10.1029/93GL01483>.
- [64] M.L. Néel, Propriétés magnétiques des ferrites ; ferrimagnétisme et antiferromagnétisme, *Ann. Phys. (Paris).* 12 (1948) 137–198. <https://doi.org/10.1051/anphys/194812030137>.
- [65] D. Levy, R. Giustetto, A. Hoser, Structure of magnetite ( $Fe_3O_4$ ) above the Curie temperature: A cation ordering study, *Phys. Chem. Miner.* 39 (2012) 169–176. <https://doi.org/10.1007/s00269-011-0472-x>.
- [66] J. Noh, O.I. Osman, S.G. Aziz, P. Winget, J.L. Brédas, A density functional theory investigation of the electronic structure and spin moments of magnetite, *Sci. Technol. Adv. Mater.* 15 (2014) 044202. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/15/4/044202>.
- [67] E.A. Kwizera, E. Chaffin, X. Shen, J. Chen, Q. Zou, Z. Wu, Z. Gai, S. Bhana, R. Oconnor, L. Wang, H. Adhikari, S.R. Mishra, Y. Wang, X. Huang, Size- and Shape-Controlled Synthesis and Properties of Magnetic-Plasmonic Core-Shell Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016) 10530–10546. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b00875>.

- [68] X. Liu, K. Cao, Y. Chen, Y. Ma, Q. Zhang, D. Zeng, X. Liu, L. Sen Wang, D.L. Peng, Shape-dependent magnetic and microwave absorption properties of iron oxide nanocrystals, *Mater. Chem. Phys.* 192 (2017) 339–348. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.02.012>.
- [69] C.H. Ho, C.P. Tsai, C.C. Chung, C.Y. Tsai, F.R. Chen, H.J. Lin, C.H. Lai, Shape-controlled growth and shape-dependent cation site occupancy of monodisperse Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, *Chem. Mater.* 23 (2011) 1753–1760. <https://doi.org/10.1021/cm102758u>.
- [70] H. Khurshid, W. Li, S. Chandra, M.-H. Phan, G.C. Hadjipanayis, P. Mukherjee, H. Srikanth, Mechanism and controlled growth of shape and size variant core/shell FeO/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles, *Nanoscale*. 5 (2013) 7942. <https://doi.org/10.1039/c3nr02596a>.
- [71] Z. Huang, K. Wu, Q.H. Yu, Y.Y. Wang, J. Xing, T.L. Xia, Facile synthesis of size tunable Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles in bisolvent system, *Chem. Phys. Lett.* 664 (2016) 219–225. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.10.036>.
- [72] M. Jazirehpour, S.A. Seyyed Ebrahimi, Effect of aspect ratio on dielectric, magnetic, percolative and microwave absorption properties of magnetite nanoparticles, *J. Alloys Compd.* 638 (2015) 188–196. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.021>.
- [73] S.A. Majetich, T. Wen, O.T. Mefford, Magnetic nanoparticles, *MRS Bull.* 38 (2013) 899–903. <https://doi.org/10.1557/mrs.2013.230>.
- [74] A.G. Roca, L. Gutiérrez, H. Gavilán, M.E. Fortes Brollo, S. Veintemillas-Verdaguer, M. del P. Morales, Design strategies for shape-controlled magnetic iron oxide nanoparticles, *Adv. Drug Deliv. Rev.* 138 (2019) 68–104. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2018.12.008>.
- [75] A. Radoń, A. Drygała, Ł. Hawełek, D. Łukowiec, Structure and optical properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by co-precipitation method with different organic modifiers, *Mater. Charact.* 131 (2017) 148–156. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHAR.2017.06.034>.
- [76] M.A. Dheyab, A.A. Aziz, M.S. Jameel, O.A. Noqta, P.M. Khaniabadi, B. Mehrdel, Simple rapid stabilization method through citric acid modification for magnetite nanoparticles, *Sci. Rep.* 10 (2020) 10793. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-67869-8>.
- [77] M.C. Mascolo, Y. Pei, T.A. Ring, Room Temperature Co-Precipitation Synthesis of Magnetite Nanoparticles in a Large pH Window with Different Bases, *Materials (Basel)*. 6 (2013) 5549–5567. <https://doi.org/10.3390/ma6125549>.
- [78] J. Wan, W. Cai, X. Meng, E. Liu, Monodisperse water-soluble magnetite nanoparticles prepared by polyol process for high-performance magnetic resonance imaging, *Chem. Commun.* (2007) 5004–5006. <https://doi.org/10.1039/b712795b>.

- [79] D. Maity, P. Chandrasekharan, F. si-Shen, J.M. Xue, J. Ding, Polyol-based synthesis of hydrophilic magnetite nanoparticles, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 09B310. <https://doi.org/10.1063/1.3355898>.
- [80] R. Hachani, M. Lowdell, M. Birchall, A. Hervault, D. Mertz, S. Begin-Colin, N.T.B.D.K. Thanh, Polyol synthesis, functionalisation, and biocompatibility studies of superparamagnetic iron oxide nanoparticles as potential MRI contrast agents, *Nanoscale*. 8 (2016) 3278-3287. <https://doi.org/10.1039/c5nr03867g>.
- [81] A. Rajan, N.K. Sahu, Hydrophobic-to-Hydrophilic Transition of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanorods for Magnetically Induced Hyperthermia, *ACS Appl. Nano Mater.* 4 (2021) 4642–4653. <https://doi.org/10.1021/acsnm.1c00274>.
- [82] H. Wang, T.B. Shrestha, M.T. Basel, M. Pyle, Y. Toledo, A. Konecny, P. Thapa, M. Ikenberry, K.L. Hohn, V. Chikan, D.L. Troyer, S.H. Bossmann, Hexagonal magnetite nanoprisms: Preparation, characterization and cellular uptake, *J. Mater. Chem. B*. 3 (2015) 4647-4653. <https://doi.org/10.1039/c5tb00340g>.
- [83] C. De Montferrand, L. Hu, I. Milosevic, V. Russier, D. Bonnin, L. Motte, A. Brioude, Y. Lalatonne, Iron oxide nanoparticles with sizes, shapes and compositions resulting in different magnetization signatures as potential labels for multiparametric detection, *Acta Biomater.* 9 (2013) 6150-6157. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.11.025>.
- [84] A. Fraile Rodríguez, C. Moya, M. Escoda-Torroella, A. Romero, A. Labarta, X. Batlle, Probing the variability in oxidation states of magnetite nanoparticles by single-particle spectroscopy, *J. Mater. Chem. C*. 6 (2018) 875-882. <https://doi.org/10.1039/c7tc03010j>.
- [85] V.M. Lenart, R. de Fátima Turchiello, M.P. Calatayud, G.F. Goya, S.L. Gómez, Synthesis of Magnetite Nanoparticles of Different Size and Shape by Interplay of Two Different Surfactants, *Brazilian J. Phys.* 49 (2019) 829–835. <https://doi.org/10.1007/s13538-019-00714-0>.
- [86] A. Spoială, C.I. Ilie, L.N. Crăciun, D. Ficai, A. Ficai, E. Andronescu, Magnetite-Silica Core/Shell Nanostructures: From Surface Functionalization towards Biomedical Applications—A Review, *Appl. Sci.* 11 (2021) 11075. <https://doi.org/10.3390/app112211075>.
- [87] K. Faaliyan, H. Abdoos, E. Borhani, S.S.S. Afghahi, Magnetite-silica nanoparticles with core-shell structure: single-step synthesis, characterization and magnetic behavior, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 88 (2018) 609–617. <https://doi.org/10.1007/s10971-018-4847-z>.
- [88] S.C. Pang, S.Y. Kho, S.F. Chin, Fabrication of magnetite/silica/Titania core-shell nanoparticles, *J. Nanomater.* (2012) 427310. <https://doi.org/10.1155/2012/427310>.
- [89] F. Qu, J. Liu, Y. Wang, S. Wen, Y. Chen, X. Li, S. Ruan, Hierarchical Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> core-shell microspheres: Preparation and acetone sensing properties, *Sensors Actuators, B Chem.* 199 (2014) 346-353. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2014.04.003>.

- [90] J. Liu, G. Liu, C. Yuan, L. Chen, X. Tian, M. Fang, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> micro/nanostructures and their heterogeneous efficient Fenton-like visible-light photocatalysis process, *New J. Chem.* 42 (2018) 3736-3747. <https://doi.org/10.1039/c7nj04548d>.
- [91] L. Zhang, H. ping Shao, H. Zheng, T. Lin, Z. meng Guo, Synthesis and characterization of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> magnetic composite nanoparticles by a one-pot process, *Int. J. Miner. Metall. Mater.* 23 (2016) 1112–1118. <https://doi.org/10.1007/s12613-016-1329-6>.
- [92] C.C. Chang, L. Zhao, M.K. Wu, Magnetodielectric study in SiO<sub>2</sub>-coated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticle compacts, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 094105. <https://doi.org/10.1063/1.3504030>.
- [93] X. Sun, G. Ma, X. Lv, M. Sui, H. Li, F. Wu, J. Wang, Controllable fabrication of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZnO core-shell nanocomposites and their electromagnetic wave absorption performance in the 2-18 GHz frequency range, *Materials (Basel)*. 11 (2018) 780. <https://doi.org/10.3390/ma11050780>.
- [94] J. Liu, X. Zeng, Electrical conductivity and magnetic properties of core-shell silver-coated magnetite composite nanoparticles, *J. Mater. Res.* 27 (2012) 1853–1858. <https://doi.org/10.1557/jmr.2012.150>.
- [95] F. Bourgeois, P. Gergaud, H. Renevier, C. Leclere, G. Feuillet, Low temperature oxidation mechanisms of nanocrystalline magnetite thin film, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 013510. <https://doi.org/10.1063/1.4772714>.
- [96] R. Frison, G. Cernuto, A. Cervellino, O. Zaharko, G.M. Colonna, A. Guagliardi, N. Masciocchi, Magnetite-maghemite nanoparticles in the 5-15 nm range: Correlating the core-shell composition and the surface structure to the magnetic properties. A total scattering study., *Chem. Mater.* 25 (2013) 4820–4827. <https://doi.org/10.1021/cm403360f>.
- [97] S.P. Schwaminger, D. Bauer, P. Fraga-García, F.E. Wagner, S. Berensmeier, Oxidation of magnetite nanoparticles: impact on surface and crystal properties, *CrystEngComm*. 19 (2017) 246-255. <https://doi.org/10.1039/c6ce02421a>.
- [98] H. Sharifi Dehsari, V. Ksenofontov, A. Möller, G. Jakob, K. Asadi, Determining Magnetite/Maghemite Composition and Core-Shell Nanostructure from Magnetization Curve for Iron Oxide Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*. 122 (2018) 28292–28301. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b06927>.
- [99] J.A. Cuenca, K. Bugler, S. Taylor, D. Morgan, P. Williams, J. Bauer, A. Porch, Study of the magnetite to maghemite transition using microwave permittivity and permeability measurements, *J. Phys. Condens. Matter*. 28 (2016) 106002. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/10/106002>.
- [100] M.H. Phan, J. Alonso, H. Khurshid, P. Lampen-Kelley, S. Chandra, K.S. Repa, Z. Nemati, R. Das, Ó. Iglesias, H. Srikanth, Exchange bias effects in iron oxide-based nanoparticle systems, *Nanomaterials*. 6 (2016) 221. <https://doi.org/10.3390/nano6110221>.

- [101] X. Zhang, Y. Li, M. Wei, C. Liu, J. Yang, Cetuximab-modified silica nanoparticle loaded with ICG for tumor-targeted combinational therapy of breast cancer, *Drug Deliv.* 26 (2019) 129-136. <https://doi.org/10.1080/10717544.2018.1564403>.
- [102] M. Jeon, G. Lin, Z.R. Stephen, F.L. Kato, M. Zhang, Paclitaxel-Loaded Iron Oxide Nanoparticles for Targeted Breast Cancer Therapy, *Adv. Ther.* 2 (2019) 1900081. <https://doi.org/10.1002/adtp.201900081>.
- [103] T. Sadhukha, S. Prabha, Encapsulation in nanoparticles improves anti-cancer efficacy of carboplatin, *AAPS PharmSciTech.* 15 (2014) 1029–1038. <https://doi.org/10.1208/s12249-014-0139-2>.
- [104] M.J. Mitchell, M.M. Billingsley, R.M. Haley, M.E. Wechsler, N.A. Peppas, R. Langer, Engineering precision nanoparticles for drug delivery, *Nat. Rev. Drug Discov.* 20 (2021) 101–124. <https://doi.org/10.1038/s41573-020-0090-8>.
- [105] C. Boyer, M.R. Whittaker, V. Bulmus, J. Liu, T.P. Davis, The design and utility of polymer-stabilized iron-oxide nanoparticles for nanomedicine applications, *NPG Asia Mater.* 2 (2010) 23–30. <https://doi.org/10.1038/asiamat.2010.6>.
- [106] G. Wang, D. Zhao, Y. Ma, Z. Zhang, H. Che, J. Mu, X. Zhang, Z. Zhang, Synthesis and characterization of polymer-coated manganese ferrite nanoparticles as controlled drug delivery, *Appl. Surf. Sci.* 428 (2018) 258-263. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.096>.
- [107] C. Sappino, L. Primitivo, M. De Angelis, M.O. Domenici, A. Mastrodonato, I. Ben Romdan, C. Tatangelo, L. Suber, L. Pilloni, A. Ricelli, G. Righi, Functionalized Magnetic Nanoparticles as Catalysts for Enantioselective Henry Reaction, *ACS Omega.* 4 (2019) 21809–21817. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b02683>.
- [108] A.P. Ingle, R.R. Philippini, Y.C. de Souza Melo, S.S. da Silva, Acid-functionalized magnetic nanocatalysts mediated pretreatment of sugarcane straw: an eco-friendly and cost-effective approach, *Cellulose.* 27 (2020) 7067–7078. <https://doi.org/10.1007/s10570-020-03262-y>.
- [109] T.J. Daou, J.M. Grenèche, G. Pourroy, S. Buathong, A. Derory, C. Ulhaq-Bouillet, B. Donnio, D. Guillon, S. Begin-Colin, Coupling agent effect on magnetic properties of functionalized magnetite-based nanoparticles, *Chem. Mater.* 20 (2008) 5869–5875. <https://doi.org/10.1021/cm801405n>.
- [110] C.R. Vestal, Z.J. Zhang, Effects of surface coordination chemistry on the magnetic properties of  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  spinel ferrite nanoparticles, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 9828–9833. <https://doi.org/10.1021/ja035474n>.
- [111] C. Aoopngan, J. Nonkumwong, S. Phumying, W. Promjantuek, S. Maensiri, P. Noisa, S. Pinitsoontorn, S. Ananta, L. Srisombat, Amine-Functionalized and Hydroxyl-Functionalized

- Magnesium Ferrite Nanoparticles for Congo Red Adsorption, *ACS Appl. Nano Mater.* 2 (2019) 5329–5341. <https://doi.org/10.1021/acsanm.9b01305>.
- [112] A.B. Salunkhe, V.M. Khot, N.D. Thorat, M.R. Phadatare, C.I. Sathish, D.S. Dhawale, S.H. Pawar, Polyvinyl alcohol functionalized cobalt ferrite nanoparticles for biomedical applications, *Appl. Surf. Sci.* 264 (2013) 598-604. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.10.073>.
- [113] M. Sharifi, A. Hasan, N.M.Q. Nanakali, A. Salihi, F.A. Qadir, H.A. Muhammad, M.S. Shekha, F.M. Aziz, K.M. Amen, F. Najafi, H. Yousefi-Manesh, M. Falahati, Combined chemo-magnetic field-photothermal breast cancer therapy based on porous magnetite nanospheres, *Sci. Rep.* 10 (2020) 5925. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-62429-6>.
- [114] M.M. Dutta, H. Talukdar, P. Phukan, CuI incorporated cobalt ferrite nanoparticles as a magnetically separable catalyst for oxidative amidation reaction, *Dalt. Trans.* 48 (2019) 16041-16052. <https://doi.org/10.1039/c9dt03440d>.
- [115] S. Liyanaarachchi, C. Padumadasa, G. Priyadarshana, F.C.R. Hernandez, A. Dilhari, O. Sahin, S. Lakshika, G. Wijesinghe, M. Weerasekera, V. Karunaratne, Z. Wang, A. Meiyazhagan, N. Kottegoda, P.M. Ajayan, Magnetite-Functionalized Plumbagin for Therapeutic Applications, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 9 (2021) 1361–1372. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c08194>.
- [116] F.K. Damghani, S.A. Pourmousavi, H. Kiyani, Sulfonic Acid-Functionalized Magnetic Nanoparticles as an Efficient Catalyst for the Synthesis of Benzo[4, 5]imidazo[1, 2-a]pyrimidine Derivatives, 2-Aminobenzothiazolomethylnaphthols and 1-Amidoalkyl-2-naphthols, *Curr. Org. Synth.* 16 (2019) 1040 - 1054. <https://doi.org/10.2174/1570179416666190725101422>.
- [117] D. Yang, K. Wei, Q. Liu, Y. Yang, X. Guo, H. Rong, M.L. Cheng, G. Wang, Folic acid-functionalized magnetic ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> hollow microsphere core/mesoporous silica shell composite particles: Synthesis and application in drug release, *Mater. Sci. Eng. C.* 33 (2013) 2879-2884. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2013.03.006>.
- [118] T. Gong, Z. Dong, Y. Fu, T. Gong, L. Deng, Z. Zhang, Hyaluronic acid modified doxorubicin loaded Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles effectively inhibit breast cancer metastasis, *J. Mater. Chem. B.* 7 (2019) 5861-5872. <https://doi.org/10.1039/c9tb01250h>.
- [119] N. Güy, Papain Immobilization on NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Magnetic Nanoparticles Functionalized with Gallic Acid and Microwave Assisted Digestion of Bovine Serum Albumin, *Celal Bayar Üniversitesi Fen Bilim. Derg.* 14 (2018) 449 - 454. <https://doi.org/10.18466/cbayarfbe.453636>.
- [120] B.D. Kevadiya, A.N. Bade, C. Woldstad, B.J. Edagwa, J.E.M. McMillan, B.R. Sajja, M.D. Boska, H.E. Gendelman, Development of europium doped core-shell silica cobalt ferrite functionalized nanoparticles for magnetic resonance imaging, *Acta Biomater.* 49 (2017) 507-520. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2016.11.071>.

- [121] H. Song, F. Quan, Z. Yu, M. Zheng, Y. Ma, H. Xiao, F. Ding, Carboplatin prodrug conjugated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles for magnetically targeted drug delivery in ovarian cancer cells, *J. Mater. Chem. B*. 7 (2019) 433-442. <https://doi.org/10.1039/c8tb02574f>.
- [122] M. Vasilakaki, N. Ntallis, N. Yaacoub, G. Muscas, D. Peddis, K.N. Trohidou, Optimising the magnetic performance of Co ferrite nanoparticles: Via organic ligand capping, *Nanoscale*. 10 (2018) 21244-21253. <https://doi.org/10.1039/c8nr04566f>.
- [123] B. Lesiak, N. Rangam, P. Jiricek, I. Gordeev, J. Tóth, L. Kövér, M. Mohai, P. Borowicz, Surface Study of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Functionalized With Biocompatible Adsorbed Molecules, *Front. Chem.* 7 (2019) 642. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00642>.
- [124] K. Brymora, F. Calvayrac, Ligand effects on the electronic structure and magnetism of magnetite surfaces, (2012) 1–9. <http://arxiv.org/abs/1205.1842>.
- [125] V. Di Noto, V.E. Negro, S. Lavina, Broadband dielectric Spectroscopy and conductivity mechanism of Nation 117 and Nafion/[ZrO<sub>2</sub>] hybrid inorganic-organic membranes, in: *Fuel Cell Chemistry and Operation*, ACS Symp. Ser., 2010, 97-111. <https://doi.org/10.1021/bk-2010-1040.ch007>.
- [126] V. Di Noto, M. Vittadello, K. Yoshida, S. Lavina, E. Negro, T. Furukawa, Broadband dielectric and conductivity spectroscopy of Li-ion conducting three-dimensional hybrid inorganic-organic networks as polymer electrolytes based on poly(ethylene glycol) 400, Zr and Al nodes, *Electrochim. Acta* 57 (2011) 192-200. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.04.095>.
- [127] S. Schrödle, W. Wachter, R. Buchner, G. Hefter, Scandium sulfate complexation in aqueous solution by dielectric relaxation spectroscopy, *Inorg. Chem.* 47 (2008) 8619–8628. <https://doi.org/10.1021/ic702396r>.
- [128] S. Krohns, P. Lunkenheimer, S.G. Ebbinghaus, A. Loidl, Broadband dielectric spectroscopy on single-crystalline and ceramic CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, *Appl. Phys. Lett.* 91 (2007) 022910. <https://doi.org/10.1063/1.2757098>.
- [129] S.F. Chérif, A. Chérif, W. Dridi, M.F. Zid, Ac conductivity, electric modulus analysis, dielectric behavior and Bond Valence Sum analysis of Na<sub>3</sub>Nb<sub>4</sub>As<sub>3</sub>O<sub>19</sub> compound, *Arab. J. Chem.* 13 (2020) 5627-5638. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2020.04.003>.
- [130] V.F. Lvovich, Impedance spectroscopy: Applications to electrochemical and dielectric phenomena, 2015. <https://doi.org/10.1002/9781118164075>.
- [131] M. Coşkun, A.O. Polat, F.M. Coşkun, Z. Durmuş, C.M. Çağlar, A. Türüt, The electrical modulus and other dielectric properties by the impedance spectroscopy of LaCrO<sub>3</sub> and LaCr<sub>0.90</sub>Ir<sub>0.10</sub>O<sub>3</sub> perovskites, *RSC Adv.* 8 (2018) 4634-4648. <https://doi.org/10.1039/c7ra13261a>.

- [132] K. Bindu, K.M. Ajith, H.S. Nagaraja, Influence of cations on the dielectric properties of spinel structured nanoferrites, *Mater. Res. Express.* 6 (2019) 045011. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaf90e>.
- [133] M. Dressel, M. Scheffler, Verifying the Drude response, *Ann. Der Phys.* 518 (2006) 480-497. <https://doi.org/10.1002/andp.200510198>.
- [134] M. Scheffler, M. Dressel, M. Jourdan, H. Adrian, Extremely slow Drude relaxation of correlated electrons, *Nature.* 438 (2005) 1135–1137. <https://doi.org/10.1038/nature04232>.
- [135] A. Dhahri, E. Dhahri, E.K. Hlil, Electrical conductivity and dielectric behaviour of nanocrystalline  $\text{La}_{0.6}\text{Gd}_{0.1}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{0.75}\text{Si}_{0.25}\text{O}_3$ , *RSC Adv.* 8 (2018) 9103-9111. <https://doi.org/10.1039/c8ra00037a>.
- [136] J.L. Ndeugueu, M. Aniya, On the power law behavior of the A.C. conductivity in Li ion conducting perovskites, in: *J. Phys. Soc. Japan.* 79 (2010) 72-75. <https://doi.org/10.1143/jpsjs.79sa.72>.
- [137] L. Essaleh, S. Amhil, S.M. Wasim, G. Marín, E. Choukri, L. Hajji, Theoretical and experimental study of AC electrical conduction mechanism in the low temperature range of p-CuIn<sub>3</sub>Se<sub>5</sub>, *Phys. E Low-Dimensional Syst. Nanostructures.* 99 (2018) 37-42. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2018.01.012>.
- [138] A. Hunt, Approximate power-law conductivity in the multiple-hopping regime, *J. Non. Cryst. Solids.* 183 (1995) 109-121. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(94\)00556-7](https://doi.org/10.1016/0022-3093(94)00556-7).
- [139] A. Saini, P. Kumar, B. Ravelo, S. Lallechere, A. Thakur, P. Thakur, Magneto-dielectric properties of doped ferrite based nanosized ceramics over very high frequency range, *Eng. Sci. Technol. an Int. J.* 19 (2016) 911-916. <https://doi.org/10.1016/j.jestch.2015.12.008>.
- [140] R. Lebourgeois, C. Le Fur, M. Labeyrie, M. Paté, J.P. Ganne, Permeability mechanisms in high frequency polycrystalline ferrites, *J. Magn. Magn. Mater.* 160 (1996) 329-332. [https://doi.org/10.1016/0304-8853\(96\)00217-X](https://doi.org/10.1016/0304-8853(96)00217-X).
- [141] C. DeArmitt, Magnetite, in: *Polym. Polym. Compos. A Ref. Ser.*, 2016, 1-13. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-37179-0\\_34-2](https://doi.org/10.1007/978-3-642-37179-0_34-2).
- [142] R. Parker, C.J. Tinsley, Electrical conduction in magnetite, *Phys. Status Solidi.* 33 (1976) 189-194. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210330119>.
- [143] M. Rostami, M. Afshari, M. Moradi, Bulk and surface half-metallicity of CsS in CsCl structure: A density functional theory study, *J. Alloys Compd.* 575 (2013) 301-308. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.05.171>.
- [144] J.M.D. Coey, M. Venkatesan, ChemInform Abstract: Half-Metallic Ferromagnetism. Example of CrO<sub>2</sub>., *ChemInform.* 33 (2010) 243-243. <https://doi.org/10.1002/chin.200241243>.



- [145] R. Arras, B. Warot-Fonrose, L. Calmels, Electronic structure near cationic defects in magnetite, *J. Phys. Condens. Matter.* 25 (2013) 256002. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/25/256002>.
- [146] T. Muramatsu, L. V. Gasparov, H. Berger, R.J. Hemley, V. V. Struzhkin, Electrical resistance of single-crystal magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) under quasi-hydrostatic pressures up to 100 GPa, *J. Appl. Phys.* 119 (2016) 135903. <https://doi.org/10.1063/1.4945388>.
- [147] M. Kobayashi, Y. Akishige, E. Sawaguchi, Dielectric and Conducting Properties of Single Crystal of Magnetite below the Verwey Point, *J. Phys. Soc. Japan.* 55 (1986) 4044-4052. <https://doi.org/10.1143/JPSJ.55.4044>.
- [148] A. Aslam, A.U. Rehman, N. Amin, M. Ajaz un Nabi, Q. ul ain Abdullah, N.A. Morley, M.I. Arshad, H.T. Ali, M. Yusuf, Z. Latif, K. Mehmood, Lanthanum doped  $\text{Zn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{La}_x\text{Fe}_{2-x}\text{O}_4$  spinel ferrites synthesized via co-precipitation route to evaluate structural, vibrational, electrical, optical, dielectric, and thermoelectric properties, *J. Phys. Chem. Solids.* 154 (2021) 110080. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2021.110080>.
- [149] S.A. Mazen, A.S. Nawara, N.I. Abu-Elsaad, Investigation of dielectric behavior in  $\text{Ni}_{0.7-x}\text{Zn}_{0.3}\text{M}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$  ( $\text{M}=\text{Mn}/\text{Co}/\text{Cu}$ ) ferrites by impedance spectroscopy, *Ceram. Int.* 47 (2021) 9856-9865. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.127>.
- [150] A. Franco, H.V.S. Pessoni, T.E.P. Alves, Enhanced dielectric permittivity on yttrium doped cobalt ferrite nanoparticles, *Mater. Lett.* 208 (2017) 115-117. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.04.101>.
- [151] A. Bahadur, A. Saeed, M. Shoaib, S. Iqbal, M.I. Bashir, M. Waqas, M.N. Hussain, N. Abbas, Eco-friendly synthesis of magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nanoparticles with tunable size: Dielectric, magnetic, thermal and optical studies, *Mater. Chem. Phys.* 198 (2017) 229-235. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.05.061>.
- [152] Z. Šimša, Optical properties of charge carriers in magnetite and Mn ferrites, *Phys. Status Solidi.* 96 (1979) 581-587. <https://doi.org/10.1002/pssb.2220960211>.
- [153] A. Radoń, D. Łukowiec, M. Kremzer, J. Miķuła, P. Włodarczyk, Electrical conduction mechanism and dielectric properties of spherical shaped  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles synthesized by co-precipitation method, *Materials (Basel).* 11 (2018) 735. <https://doi.org/10.3390/ma11050735>.
- [154] S. Verma, J. Chand, M. Singh, Structural and electrical properties of  $\text{Al}^{3+}$  ions doped nanocrystalline  $\text{Mg}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.3}\text{Al}_y\text{Fe}_{2-y}\text{O}_4$  ferrites synthesized by citrate precursor method, *J. Alloys Compd.* 587 (2014) 763-770. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.10.258>.
- [155] M. Khairy, M. Mousa, Synthesis and Electrical Properties of Gamma-Irradiated and Unirradiated Nano-Magnetite, *International Journal of Engineering and Innovative Technology.* 4 (2014) 208-214.

- [156] M. Jadav, S.P. Bhatnagar, Particle Size Controlled Magnetic Loss in Magnetite Nanoparticles in RF-Microwave Region, *IEEE Trans. Magn.* 56 (2020) 2800208. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2020.2990769>.
- [157] F.J. Douglas, D.A. MacLaren, N. Maclean, I. Andreu, F.J. Kettles, F. Tuna, C.C. Berry, M. Castro, M. Murrie, Gadolinium-doped magnetite nanoparticles from a single-source precursor, *RSC Adv.* 6 (2016) 74500–74505. <https://doi.org/10.1039/C6RA18095G>.
- [158] T.M. Thi, N.T.H. Trang, N.T. Van Anh, Effects of Mn, Cu doping concentration to the properties of magnetic nanoparticles and arsenic adsorption capacity in wastewater, *Appl. Surf. Sci.* 340 (2015) 166–172. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.02.132>.
- [159] V. Jeseentharani, M. George, B. Jeyaraj, A. Dayalan, K.S. Nagaraja, Synthesis of metal ferrite ( $MFe_2O_4$ ,  $M = Co, Cu, Mg, Ni, Zn$ ) nanoparticles as humidity sensor materials, *J. Exp. Nanosci.* 8 (2013) 358–370. <https://doi.org/10.1080/17458080.2012.690893>.
- [160] H. Moradmard, S. Farjami Shayesteh, P. Tohidi, Z. Abbas, M. Khaleghi, Structural, magnetic and dielectric properties of magnesium doped nickel ferrite nanoparticles, *J. Alloys Compd.* 650 (2015) 116–122. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.07.269>.
- [161] G. Aravind, M. Raghasudha, D. Ravinder, Electrical transport properties of nano crystalline Li–Ni ferrites, *J. Mater.* 1 (2015) 348–356. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2015.09.003>.
- [162] Y. Köseoğlu, Structural, magnetic, electrical and dielectric properties of  $Mn_xNi_{1-x}Fe_2O_4$  spinel nanoferrites prepared by PEG assisted hydrothermal method, *Ceram. Int.* 39 (2013) 4221–4230. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.11.004>.
- [163] M.T. Farid, I. Ahmad, M. Kanwal, I. Ali, Effect of praseodymium ions on manganese based spinel ferrites, *Chinese J. Phys.* 55 (2017) 813–824. <https://doi.org/10.1016/j.cjph.2017.02.011>.
- [164] P. Saha, R. Rakshit, M. Alam, K. Mandal, Magnetic and Electronic Properties of Zn -Doped  $Fe_3O_4$  Hollow Nanospheres, *Phys. Rev. Appl.* 11 (2019) 024059. <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.11.024059>.
- [165] N. Kumari, V. Kumar, S.K. Singh, Synthesis, structural and dielectric properties of  $Cr^{3+}$  substituted  $Fe_3O_4$  nano-particles, *Ceram. Int.* 8 (2014) 12199–12205. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.04.061>.
- [166] A. Saini, A. Thakur, P. Thakur, Effective Permeability and Miniaturization Estimation of Ferrite-loaded Microstrip Patch Antenna, *J. Electron. Mater.* 45 (2016) 4162–4170. <https://doi.org/10.1007/s11664-016-4634-y>.
- [167] F. Farzami, K. Forooghi, M. Norooziarab, Miniaturization of a microstrip antenna using a compact and thin magneto-dielectric substrate, *IEEE Antennas Wirel. Propag. Lett.* 10 (2011) 1540 - 1542. <https://doi.org/10.1109/LAWP.2011.2181968>.

- [168] R.C. Hansen, M. Burke, Antennas with magneto-dielectrics, *Microw. Opt. Technol. Lett.* 26 (2000) 75-78. [https://doi.org/10.1002/1098-2760\(20000720\)26:2<75::AID-MOP3>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/1098-2760(20000720)26:2<75::AID-MOP3>3.0.CO;2-W).
- [169] R. Garg, P. Bhartia, I. Bahl, A. Ittipiboon, *Microstrip antenna design handbook*, 2001.
- [170] A. Saini, K. Rana, A. Thakur, P. Thakur, J.L. Mattei, P. Queffelec, Low loss composite nano ferrite with matching permittivity and permeability in UHF band, *Mater. Res. Bull.* 76 (2016) 94-99. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.12.002>.
- [171] V. Shukla, Review of electromagnetic interference shielding materials fabricated by iron ingredients, *Nanoscale Adv.* 1 (2019) 1640-1671. <https://doi.org/10.1039/c9na00108e>.
- [172] W. Zhang, Y. Xu, L. Yuan, J. Cai, D. Zhang, Microwave Absorption and Shielding Property of Composites with FeSiAl and Carbonous Materials as Filler, *J. Mater. Sci. Technol.* 28 (2012) 913–919. [https://doi.org/10.1016/S1005-0302\(12\)60150-9](https://doi.org/10.1016/S1005-0302(12)60150-9).
- [173] F. Qin, C. Brosseau, A review and analysis of microwave absorption in polymer composites filled with carbonaceous particles, *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 061301. <https://doi.org/10.1063/1.3688435>.
- [174] S. Sharma, T. Basu, A. Shahee, K. Singh, N.P. Lalla, E. V. Sampathkumaran, Complex dielectric and impedance behavior of magnetoelectric Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>, *J. Alloys Compd.* 663 (2016) 289-294. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.12.090>.
- [175] Z. Tang, S. Hu, D. Yao, Z. Li, Z. Liu, X. Guo, B. Lu, J. Fan, X.G. Tang, S.G. Lu, J. Gao, Enhanced energy-storage density and temperature stability of Pb<sub>0.89</sub>La<sub>0.06</sub>Sr<sub>0.05</sub>(Zr<sub>0.95</sub>Ti<sub>0.05</sub>)O<sub>3</sub> anti-ferroelectric thin film capacitor, *J. Mater.* 8 (2022) 239-246. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2020.12.012>.
- [176] S. Türkay, A. Tataroğlu, Complex dielectric permittivity, electric modulus and electrical conductivity analysis of Au/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/p-GaAs (MOS) capacitor, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 32 (2021) 11418–11425. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-05349-z>.
- [177] A. Radoń, D. Łukowiec, P. Włodarczyk, Ultraslow electron-phonon scattering and polaron formation in magnetite, *J. Mater.* 8 (2022) 150-155. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2021.04.008>.
- [178] A. Radoń, S. Łoński, M. Kądziołka-Gaweł, P. Gębara, M. Lis, D. Łukowiec, R. Babilas, Influence of magnetite nanoparticles surface dissolution, stabilization and functionalization by malonic acid on the catalytic activity, magnetic and electrical properties, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 607 (2020) 125446. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125446>.
- [179] A. Radoń, S. Łoński, T. Warski, R. Babilas, T. Tański, M. Dudziak, D. Łukowiec, Catalytic activity of non-spherical shaped magnetite nanoparticles in degradation of Sudan I, Rhodamine

B and Methylene Blue dyes, *Appl. Surf. Sci.* 487 (2019) 1018-1025.  
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.05.091>.

- [180] A. Radoń, D. Łukowiec, P. Włodarczyk, Microwave absorption by dextrin-magnetite nanocomposite in frequencies below 2.5 GHz: Role of magnetite content, shape and temperature on magneto-dielectric properties, *Mater. Des.* 193 (2020) 108860.  
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108860>.

## 8. Streszczenie

Nanocząstki  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  z uwagi na ich właściwości magnetyczne, elektryczne, wysoce rozwiniętą powierzchnię właściwą i biokompatybilność stanowią zainteresowanie naukowców od wielu lat. Z uwagi na fakt, iż wielkość, kształt oraz powierzchnia nanocząstek definiują ich właściwości dotychczas opracowano wiele metod syntezy nanocząstek magnetytu charakteryzujących się zróżnicowanym kształtem, od sferycznego, poprzez kubiczny aż do struktur samoorganizujących się pod wpływem np. pola magnetycznego. Wpływ kształtu, wielkości oraz modyfikacji powierzchni nanocząstek  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  opisany został w specjalistycznej literaturze zwłaszcza pod kątem ich zastosowania w medycynie oraz w katalizie. W literaturze znaleźć można informacje dotyczące m.in. wpływu utlenienia, funkcjonalizacji oraz formowania się struktur typu *core-shell* na właściwości magnetyczne. W przypadku opisu właściwości dielektrycznych i elektrycznych modyfikacje te nie zostały dotychczas dobrze zbadane i opisane (zwłaszcza w szerokim zakresie częstotliwości, temperatury, a przede wszystkim w nanoskali).

W związku z powyższym w niniejszej rozprawie doktorskiej sformułowano tezę badawczą, iż właściwości fizykochemiczne (aktywność katalityczna, przewodnictwo elektryczne oraz właściwości magnetyczne i dielektryczne) nanocząstek ferrytowych zależą nie tylko od ich składu chemicznego i wielkości, ale również od struktury nanocząstek, kształtu, funkcjonalizacji oraz utlenienia ich powierzchni. Zmiany te mogą być kontrolowane na etapie syntezy nanocząstek i definiować ich przyszłe zastosowania. W celu potwierdzenia tej tezy, sformułowano pytania badawcze, na które odpowiedzi zostały przedstawione w zaprezentowanym spójnym tematycznie cyklu artykułów opublikowanych w międzynarodowych, recenzowanych czasopismach naukowych. Zaprezentowany cykl stanowią wybrane prace opublikowane w czasopismach o sumarycznym współczynniku wpływu *Impact Factor (IF)* równym 31,049 (średni *IF* przypadający na jedną publikację wynosi 6,210) oraz sumarycznej liczbie punktów MEiN 630. Publikacje te przedstawiają badania nad strukturą, kształtem, utlenieniem oraz funkcjonalizacją powierzchni magnetytu oraz ich wpływem na właściwości dielektryczne, przewodnictwo elektryczne oraz właściwości magnetyczne i aktywność katalityczną.

W publikacji „*Ultraslow electron-phonon scattering and polaron formation in magnetite*” opisano wpływ modyfikacji struktury nanocząstek magnetytu w wyniku ich izotermicznego wygrzewania na przewodnictwo elektryczne. Bazując na otrzymanych danych eksperymentalnych przedstawiony został nowy model zachowania się elektronów

w wysoce przewodzącym magnetycie. Zgodnie z nim, w zakresie niskich częstotliwości elektrony zachowują się w takim materiale jak wirtualny gaz elektronowy, podczas gdy w częstotliwościach na poziomie GHz następuje rozpraszanie elektronów na fononach indukowanych termicznie. Interakcja ta generuje polarony, które następnie tworzą duże polarony odpowiedzialne za wysokoczęstotliwościowe przewodnictwo elektryczne w takim materiale.

Wpływ selektywnego roztwarzania utlenionej powierzchni magnetytu oraz funkcjonalizacji za pomocą kwasu malonowego na właściwości elektryczne oraz katalityczne  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  przedstawiono w publikacji „*Influence of magnetite nanoparticles surface dissolution, stabilization and functionalization by malonic acid on the catalytic activity, magnetic and electrical properties*”. Zaprezentowano, iż metoda ta pozwala otrzymać nanocząstki magnetytu charakteryzujące się zwiększoną wartością przewodnictwa elektrycznego w porównaniu do nanocząstek niemodyfikowanych. Jednocześnie wykazano, iż badane nanocząstki, pomimo mniejszej wielkości aglomeratów charakteryzują się znacznie niższą aktywnością katalityczną, co z kolei powiązано z funkcjonalizacją powierzchni za pomocą kwasu malonowego. Rozszerzenie powyższych badań stanowi publikacja „*Influence of Magnetite Nanoparticles Shape and Spontaneous Surface Oxidation on the Electron Transport Mechanism*”, w której z kolei opisano wpływ modyfikatorów organicznych na proces wzrostu i utleniania powierzchni  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Wyniki skorelowano z pomiarami właściwości dielektrycznych oraz magnetycznych, wskazując możliwe aplikacje nanocząstek magnetytu. Potwierdzono, m.in., iż zastosowanie trifenylofosfiny pozwala zsyntezować nanocząstki magnetytu o magnetyzacji nasycenia na poziomie 55,2 emu/g i przewodnictwie elektrycznym 1000-krotnie wyższym, niż w przypadku syntezy bez zastosowania modyfikatora organicznego.

Podwyższenie aktywności katalitycznej zaobserwowano i opisano dla nanocząstek o kształcie niesferycznym w publikacji „*Catalytic activity of non-spherical shaped magnetite nanoparticles in degradation of Sudan I, Rhodamine B and Methylene Blue dyes*”. W pracy przedstawiono metodę syntezy niesferycznych nanocząstek magnetytu oraz określono ich aktywność katalityczną w procesie degradacji dwóch barwników – rodaminy B oraz błękitu metylenowego. Potwierdzono możliwość aplikacji nanomagnetytu w procesach degradacji barwników w zakresie wysokich wartości pH. Dotychczas procesy te prowadzone były zazwyczaj w środowisku kwaśnym, z uwagi na aktywację powierzchni nanocząstek magnetytu przy wartościach pH poniżej 4. Dodatkowo w publikacji zaproponowano po raz pierwszy mechanizm hydroksylacji i degradacji barwnika Sudan I należącego do grupy barwników azowych z wykorzystaniem procesu Fentona oraz procesu wspomaganego światłem UV.

Nieliniowe zmiany obserwowane na widmach UV-Vis połączono z tworzeniem się produktów przejściowych i występowaniem efektu hiperchromowego.

Wpływ kształtu nanocząstek magnetytu na ich właściwości magnetodielektryczne oraz absorpcję promieniowania mikrofalowego opisano w publikacji „*Microwave absorption by dextrin-magnetite nanocomposite in frequencies below 2.5 GHz: Role of magnetite content, shape and temperature on magneto-dielectric properties*”. Zmiany na powierzchni nanocząstek magnetytu podczas ich powolnego procesu wzrostu w formy kubiczne znacząco obniżyły możliwość absorpcji promieniowania elektromagnetycznego. W przypadku nanocząstek sferycznych ich powierzchnia bogata jest w defekty strukturalne, co skutkuje zwiększeniem strat w szerokim zakresie częstotliwości. Dodatkowo reorientacja atomów na powierzchni takich nanocząstek zmienia również uporządkowanie spinów na powierzchni nanocząstek, co również zmniejsza straty magnetyczne w formach kubicznych.

Podsumowując, przeprowadzone badania jednoznacznie potwierdziły postawioną tezę, wskazując, że właściwości fizykochemiczne (aktywność katalityczna, właściwości magnetyczne i dielektryczne oraz przewodnictwo elektryczne) nanocząstek ferrytowych zależą od ich struktury, kształtu, funkcjonalizacji oraz utleniania powierzchni. Przedstawione publikacje naukowe wskazują, iż odpowiednio zmodyfikowana metoda syntezy, obróbka chemiczna i cieplna pozwalają kontrolować właściwości nanocząstek magnetytu. Zaprezentowano również, iż na etapie syntezy istnieje możliwość modyfikacji właściwości magnetycznych, dielektrycznych oraz przewodnictwa elektrycznego poprzez funkcjonalizację ich powierzchni, syntezę nanocząstek o zróżnicowanym kształcie oraz stopniu utlenienia. Dodatkowo przedstawiono, że zmiany w kształcie, wielkości oraz zachodzące na powierzchni nanocząstek nie tylko zmieniają ich podstawowe właściwości fizykochemiczne (niejednokrotnie w sposób drastyczny), lecz również, każda z tych modyfikacji ma znaczący wpływ na przyszłościowe zastosowanie (jako absorbery promieniowania elektromagnetycznego, kondensatory oraz katalizatory).

## 9. Abstract

$\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles have been extensively studied for many years due to their magnetic and electrical properties, surface area, and biocompatibility. Because the size, shape, and surface of nanoparticles define their properties, many methods have been developed to synthesize magnetite nanoparticles characterized by various shapes, from spherical, through cubic, to structures self-organizing under the influence of, for example, a magnetic field. The influence of the shape, size, and surface modification of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles has been described in the specialist literature, especially in their use in medicine and catalysis. The literature includes information on the influence of oxidation, functionalization, and formation of core-shell structures on magnetic properties. In the case of describing the dielectric and electrical properties, these modifications have not been well studied and described so far (especially in a wide range of frequencies, temperatures, and, above all, in the nanoscale).

In connection with the above, a research thesis was formulated in this dissertation entitled “Modification of the physicochemical properties of magnetite nanoparticles using a selected method of changing their structure, shape and surface”, stating that physicochemical properties (catalytic activity, electrical conductivity, magnetic and dielectric properties) of ferrite nanoparticles depend not only on their chemical composition and size but also on the structure of the nanoparticles, their shape, functionalization, and surface oxidation. These changes can be controlled at the stage of nanoparticle synthesis and may define their future applications. In order to confirm the research thesis, research questions were formulated, the answers to which were presented in the thematically coherent series of articles published in international, peer-reviewed scientific journals. The presented cycle consists of selected papers published in journals with a total Impact Factor (IF) of 31.049 (the average IF per publication is 6.210) and a total number of MEiN points of 630. These publications present research on the structure, shape, oxidation, and functionalization of the magnetite surface and their influence on dielectric properties, electrical conductivity, magnetic properties, and catalytic activity.

The publication "Ultraslow electron-phonon scattering and polaron formation in magnetite" describes the effect of modifying the structure of magnetite nanoparticles by their isothermal annealing on electrical conductivity. Based on the obtained experimental data, a new model for describing the behavior of electrons in highly conductive magnetite was presented. According to it, in the low-frequency range, electrons behave in such a material as a virtual electron gas, while in the GHz frequency range, electrons-phonons scattering occurs. This interaction



generates polarons, which form large polarons responsible for high-frequency electrical conductivity in such material.

The influence of selective dissolution of the oxidized surface of magnetite and its functionalization by malonic acid on the electrical and catalytic properties of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  is presented in the publication "Influence of magnetite nanoparticles surface dissolution, stabilization and functionalization by malonic acid on the catalytic activity, magnetic and electrical properties". It was shown that this method allows obtaining magnetite nanoparticles characterized by an increased value of electrical conductivity in comparison to unmodified nanoparticles. At the same time, it was shown that the tested nanoparticles, despite the smaller size of agglomerates, are characterized by much lower catalytic activity, which was associated with surface functionalization with malonic acid. An extension of the above research was presented in the publication "Influence of Magnetite Nanoparticles Shape and Spontaneous Surface Oxidation on the Electron Transport Mechanism", which describes the effect of organic modifiers on the growth and oxidation of the  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  surface. The results were correlated with dielectric and magnetic properties measurements, indicating possible applications of magnetite nanoparticles. It was confirmed, among others, that the use of triphenylphosphine allows the synthesis of magnetite nanoparticles with saturation magnetization of 55.2 emu/g and electrical conductivity 1000 times higher than in the case of synthesis without the use of an organic modifier.

Increased catalytic activity was observed and described for non-spherical shaped nanoparticles in the publication "Catalytic activity of non-spherical shaped magnetite nanoparticles in degradation of Sudan I, Rhodamine B and Methylene Blue dyes". The paper presented a synthesis method of non-spherical shaped magnetite nanoparticles and determined their catalytic activity in the degradation process of rhodamine B and methylene blue dyes. The possibility of nanomagnetite application in the processes of dye degradation in the high pH range was confirmed. Until now, these processes were usually carried out in an acidic environment due to the activation of the surface of magnetite nanoparticles at pH values below 4. Additionally, the publication proposed for the first time the mechanism of hydroxylation and degradation of Sudan I dye belonging to the group of azo dyes using the Fenton process and the light-assisted process UV. The non-linear changes observed in the UV-Vis spectra were linked to the formation of intermediate products and the occurrence of the hyperchromic effect.

The influence of the shape of magnetite nanoparticles on their magnetodielectric properties and absorption of microwave radiation is described in the publication "Microwave absorption by dextrin-magnetite nanocomposite in frequencies below 2.5 GHz: Role of magnetite content, shape and temperature on magneto-dielectric properties". Changes on the surface of magnetite

nanoparticles during their slow growth into cubic forms significantly reduced the possibility of absorbing electromagnetic radiation. In the case of spherical nanoparticles, their surface is rich in structural defects, which results in increased losses in a wide frequency range. In addition, the reorientation of atoms on the surface of such nanoparticles also changes the ordering of spins on the surface of nanoparticles, reducing magnetic losses in cubic forms.

In conclusion, the research confirmed the thesis, indicating that ferrite nanoparticles' physicochemical properties (catalytic activity, magnetic and dielectric properties, and electrical conductivity) depend on their structure, shape, functionalization, and surface oxidation. The presented scientific publications indicate that an adequately modified method of synthesis, chemical, and thermal treatment allows controlling the properties of magnetite nanoparticles. It was also shown that at the synthesis stage, it is possible to modify the magnetodielectric properties and electrical conductivity by functionalizing their surface and synthesis nanoparticles of various shapes and degrees of oxidation. Moreover, it was shown that all changes in the shape, size, and surface of nanoparticles not only change their basic physicochemical properties (often in a drastic way) but also each of these modifications has a significant impact on future applications (as electromagnetic interference shielding materials, capacitors or catalysts).

## 10. Oświadczenia współautorów

mgr inż. Adrian Radoń  
Politechnika Śląska  
Wydział Mechaniczny Technologiczny  
Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

Gliwice, 09.05.2023 r.

### OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że mój wkład procentowy w poniższych publikacjach stanowi odpowiednio:

- [1] Radoń A., Łukowiec D., Włodarczyk P. *Ultraslow electron-phonon scattering and polaron formation in magnetite*. Journal of Materiomics 2022, 8, 150-155 - **70%**
- [2] Radoń A., Łoński S., Kądziołka-Gaweł M., Gębara P., Lis M., Łukowiec D., Babilas R. *Influence of magnetite nanoparticles surface dissolution, stabilization and functionalization by malonic acid on the catalytic activity, magnetic and electrical properties*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2020, 607, 125446 - **30%**
- [3] Radoń A., Łoński S., Warski T., Babilas R., Tański T., Dudziak M., Łukowiec D. *Catalytic activity of non-spherical shaped magnetite nanoparticles in degradation of Sudan I, Rhodamine B and Methylene Blue dyes*. Applied Surface Science 2019, 487, 1018-1025 - **50%**
- [4] Radoń A., Kądziołka-Gaweł M., Łukowiec D., Gębara P., Cesarz-Andraczke K., Kolano-Burian A., Włodarczyk P., Polak M., Babilas R. *Influence of magnetite nanoparticles shape and spontaneous surface oxidation on the electron transport mechanism*. Materials (Basel) 2021, 14, 5241 - **55%**
- [5] Radoń A., Łukowiec D., Włodarczyk P. *Microwave absorption by dextrin-magnetite nanocomposite in frequencies below 2.5 GHz: Role of magnetite content, shape and temperature on magneto-dielectric properties*. Materials & Design 2020, 193, 108860 - **75%**

Mój udział polegał odpowiednio na:

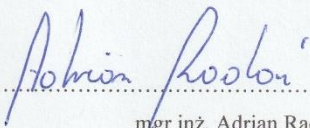
[1]: syntezie nanocząstek magnetytu, analizie struktury zsyntezowanych nanocząstek przy użyciu metody XRD oraz TEM, przeprowadzeniu obróbki cieplnej, badaniu właściwości dielektrycznych, współtworzeniu nowego modelu przewodnictwa, napisaniu oryginalnej wersji manuskryptu wraz z analizą i dyskusją wyników badań;

[2]: syntezie nanocząstek magnetytu, przeprowadzeniu procesu obróbki cieplno-chemicznej, badaniu i analizie właściwości dielektrycznych, przeprowadzeniu badań z zastosowaniem metody FTIR oraz XRD, analizie właściwości magnetycznych i strukturalnych, a także współprzeprowadzeniu badań aktywności katalitycznej oraz napisaniu oryginalnej wersji manuskryptu;

[3] analizie struktury nanocząstek magnetytu przy użyciu metody XRD oraz TEM, współprzeprowadzeniu badań aktywności katalitycznej, opracowaniu mechanizmu hydroksylacji i degradacji barwnika Sudan I, napisaniu oryginalnej wersji manuskryptu wraz z analizą i dyskusją wyników badań;

[4] syntezie nanocząstek magnetytu, analizie struktury zsyntezowanych nanocząstek przy użyciu metody XRD, TEM oraz FTIR, badaniu właściwości dielektrycznych, napisaniu oryginalnej wersji manuskryptu wraz z analizą i dyskusją wyników badań;

[5] syntezie nanocząstek magnetytu oraz nanokompozytów z dekstryną, analizie struktury zsyntezowanych nanocząstek przy użyciu metody XRD oraz TEM, badaniu właściwości dielektrycznych oraz absorpcji promieniowania elektromagnetycznego, opracowaniu mechanizmu interakcji promieniowania elektromagnetycznego z kompozytami oraz napisaniu oryginalnej wersji manuskryptu wraz z analizą i dyskusją wyników badań;

  
.....  
mgr inż. Adrian Radoń

dr hab. inż. Rafał Babilas, prof. PŚ  
Politechnika Śląska  
Wydział Mechaniczny Technologiczny  
Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

Gliwice, 09.05.2023 r.

### OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że mój wkład procentowy w poniższych publikacjach wyniósł odpowiednio:

[2] Radoń A., Łoński S., Kądziołka-Gaweł M., Gębara P., Lis M., Łukowiec D., Babilas R. *Influence of magnetite nanoparticles surface dissolution, stabilization and functionalization by malonic acid on the catalytic activity, magnetic and electrical properties*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2020, 607, 125446 - **15%**

[3] Radoń A., Łoński S., Warski T., Babilas R., Tański T., Dudziak M., Łukowiec D. *Catalytic activity of non-spherical shaped magnetite nanoparticles in degradation of Sudan I, Rhodamine B and Methylene Blue dyes*. Applied Surface Science 2019, 487, 1018-1025 - **10%**

[4] Radoń A., Kądziołka-Gaweł M., Łukowiec D., Gębara P., Cesarz-Andrączke K., Kolano-Burian A., Włodarczyk P., Polak M., Babilas R. *Influence of magnetite nanoparticles shape and spontaneous surface oxidation on the electron transport mechanism*. Materials (Basel) 2021, 14, 5241 - **10%**

Mój udział polegał na współpracowaniu planu badań, konsultacji wyników badań, korekcie manuskryptów i nadzorze merytorycznych.

Jednocześnie oświadczam, że zostałem poinformowany o wykorzystaniu wyżej wymienionych publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Adriana Radonia pt. „*Kształtowanie właściwości fizykochemicznych nanocząstek magnetytu za pomocą wybranych metod modyfikacji ich struktury, kształtu i powierzchni*”.

Rafał Babilas

dr hab. inż. Rafał Babilas, prof. PŚ

dr inż. Katarzyna Cesarz-Andraczke  
Politechnika Śląska  
Wydział Mechaniczny Technologiczny  
Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

Gliwice, 09.05.2023 r.

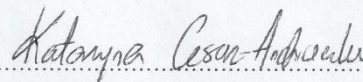
#### OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że mój wkład procentowy w publikacji

[4] Radoń A., Kądziołka-Gaweł M., Łukowiec D., Gębara P., Cesarz-Andraczke K., Kolano-Burian A., Włodarczyk P., Polak M., Babilas R. *Influence of magnetite nanoparticles shape and spontaneous surface oxidation on the electron transport mechanism*. *Materials (Basel)* 2021, 14, 5241 wyniósł **5%**.

Mój udział polegał na współtworzeniu koncepcji badań oraz korekcie manuskryptu.

Jednocześnie oświadczam, że zostałam poinformowana o wykorzystaniu wyżej wymienionej publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Adriana Radonia pt. „*Kształtowanie właściwości fizykochemicznych nanocząstek magnetytu za pomocą wybranych metod modyfikacji ich struktury, kształtu i powierzchni*”.



dr inż. Katarzyna Cesarz-Andraczke

prof. dr hab. inż. Mariusz Dudziak  
Politechnika Śląska  
Wydział Inżynierii Środowiska i Energetyki  
Katedra Inżynierii Wody i Ścieków

Gliwice, 09.05.2023 r.

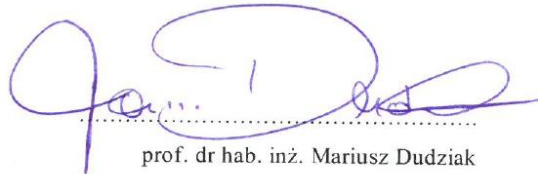
### OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że mój wkład procentowy w publikacji

[3] Radoń A., Łoński S., Warski T., Babilas R., Tański T., Dudziak M., Łukowiec D. *Catalytic activity of non-spherical shaped magnetite nanoparticles in degradation of Sudan I, Rhodamine B and Methylene Blue dyes*. Applied Surface Science 2019, 487, 1018-1025 wyniósł **5%**.

mój udział polegał na konsultacji analizy wyników dotyczących badań katalitycznych i korekcie manuskryptu.

Jednocześnie oświadczam, że zostałem poinformowany o wykorzystaniu wyżej wymienionej publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Adriana Radonia pt. „Kształtowanie właściwości fizykochemicznych nanocząstek magnetytu za pomocą wybranych metod modyfikacji ich struktury, kształtu i powierzchni”.



prof. dr hab. inż. Mariusz Dudziak

dr hab. Aleksandra Kolano-Burian  
Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych  
Centrum Materiałów Funkcjonalnych

Gliwice, 09.05.2023 r.

#### OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że mój wkład procentowy w publikacji

[4] Radoń A., Kądziołka-Gaweł M., Łukowiec D., Gębara P., Cesarz-Andraczke K., Kolano-Burian A., Włodarczyk P., Polak M., Babilas R. *Influence of magnetite nanoparticles shape and spontaneous surface oxidation on the electron transport mechanism*. Materials (Basel) 2021, 14, 5241 wyniósł **5%**.

Mój udział polegał na konsultacji wyników badań właściwości magnetycznych oraz korekcie manuskryptu.

Jednocześnie oświadczam, że zostałam poinformowana o wykorzystaniu wyżej wymienionej publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Adriana Radonia pt. „*Kształtowanie właściwości fizykochemicznych nanocząstek magnetytu za pomocą wybranych metod modyfikacji ich struktury, kształtu i powierzchni*”.



.....  
dr hab. Aleksandra Kolano-Burian



mgr inż. Sylwester Łoński  
Politechnika Śląska w Gliwicach  
Szkoła Doktorów

Gliwice, 09.05.2023 r.

### OŚWIADCZENIE

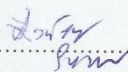
Oświadczam, że mój wkład procentowy w poniższych publikacjach wyniósł odpowiednio:

[2] Radoń A., Łoński S., Kądziołka-Gaweł M., Gębara P., Lis M., Łukowiec D., Babilas R. *Influence of magnetite nanoparticles surface dissolution, stabilization and functionalization by malonic acid on the catalytic activity, magnetic and electrical properties*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2020, 607, 125446 - **30%**

[3] Radoń A., Łoński S., Warski T., Babilas R., Tański T., Dudziak M., Łukowiec D. *Catalytic activity of non-spherical shaped magnetite nanoparticles in degradation of Sudan I, Rhodamine B and Methylene Blue dyes*. Applied Surface Science 2019, 487, 1018-1025 - **15%**

Mój udział w polegał na współprzeprowadzeniu eksperymentów dotyczących badań aktywności katalitycznej na przykładzie katalitycznej reakcji Fentona, analizie wyników katalitycznych oraz współprzygotowaniu manuskryptów.

Jednocześnie oświadczam, że zostałem poinformowany o wykorzystaniu wyżej wymienionych publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Adriana Radonia pt. „Kształtowanie właściwości fizykochemicznych nanocząstek magnetytu za pomocą wybranych metod modyfikacji ich struktury, kształtu i powierzchni”.

  
.....  
mgr inż. Sylwester Łoński

dr inż. Dariusz Łukowiec  
Politechnika Śląska  
Wydział Mechaniczny Technologiczny  
Laboratorium Badania Materiałów

Gliwice, 09.05.2023 r.

### OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że mój wkład procentowy w poniższych publikacjach wyniósł odpowiednio:

- [1] Radoń A., Łukowiec D., Włodarczyk P. *Ultraslow electron-phonon scattering and polaron formation in magnetite*. Journal of Materiomics 2022, 8, 150-155 - **10%**
- [2] Radoń A., Łoński S., Kądziołka-Gaweł M., Gębara P., Lis M., Łukowiec D., Babilas R. *Influence of magnetite nanoparticles surface dissolution, stabilization and functionalization by malonic acid on the catalytic activity, magnetic and electrical properties*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2020, 607, 125446 - **10%**
- [3] Radoń A., Łoński S., Warski T., Babilas R., Tański T., Dudziak M., Łukowiec D. *Catalytic activity of non-spherical shaped magnetite nanoparticles in degradation of Sudan I, Rhodamine B and Methylene Blue dyes*. Applied Surface Science 2019, 487, 1018-1025 - **10%**
- [4] Radoń A., Kądziołka-Gaweł M., Łukowiec D., Gębara P., Cesarz-Andrzejko K., Kolano-Burian A., Włodarczyk P., Polak M., Babilas R. *Influence of magnetite nanoparticles shape and spontaneous surface oxidation on the electron transport mechanism*. Materials (Basel) 2021, 14, 5241- **5%**
- [5] Radoń A., Łukowiec D., Włodarczyk P. *Microwave absorption by dextrin-magnetite nanocomposite in frequencies below 2.5 GHz: Role of magnetite content, shape and temperature on magneto-dielectric properties*. Materials & Design 2020, 193, 108860 - **10%**

Mój udział polegał na wykonaniu zdjęć z wykorzystaniem transmisyjnego mikroskopu elektronowego oraz współprzygotowaniu manuskryptów.

Jednocześnie oświadczam, że zostałem poinformowany o wykorzystaniu wyżej wymienionych publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Adriana Radonia pt. „*Kształtowanie właściwości fizykochemicznych nanocząstek magnetytu za pomocą wybranych metod modyfikacji ich struktury, kształtu i powierzchni*”.



dr inż. Dariusz Łukowiec

dr hab. inż. Piotr Gębara prof. PCz  
Politechnika Częstochowska  
Wydział Inżynierii Produkcji i Technologii Materiałów  
Katedra Fizyki

Gliwice, 09.05.2023 r.

#### OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że mój wkład procentowy w poniższych publikacjach wyniósł odpowiednio:

[2] Radoń A., Łoński S., Kądziołka-Gaweł M., Gębara P., Lis M., Łukowiec D., Babilas R. *Influence of magnetite nanoparticles surface dissolution, stabilization and functionalization by malonic acid on the catalytic activity, magnetic and electrical properties*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2020, 607, 125446 - 5%

[4] Radoń A., Kądziołka-Gaweł M., Łukowiec D., Gębara P., Cesarz-Andraczke K., Kolano-Burian A., Włodarczyk P., Polak M., Babilas R. *Influence of magnetite nanoparticles shape and spontaneous surface oxidation on the electron transport mechanism*. Materials (Basel) 2021, 14, 5241- 5%

Mój udział polegał na wykonaniu pomiarów magnetycznych z wykorzystaniem metody VSM oraz korekcie manuskryptów.

Jednocześnie oświadczam, że zostałem poinformowany o wykorzystaniu wyżej wymienionych publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Adriana Radonia pt. „*Kształtowanie właściwości fizykochemicznych nanocząstek magnetytu za pomocą wybranych metod modyfikacji ich struktury, kształtu i powierzchni*”.

..........  
dr hab. inż. Piotr Gębara prof. PCz

dr inż. Marcin Polak  
Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych  
Centrum Materiałów Funkcjonalnych

Gliwice, 09.05.2023 r.

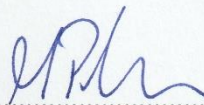
### OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że mój wkład procentowy w publikacji

[4] Radoń A., Kądziołka-Gaweł M., Łukowiec D., Gębara P., Cesarz-Andraczke K., Kolano-Burian A., Włodarczyk P., Polak M., Babilas R. *Influence of magnetite nanoparticles shape and spontaneous surface oxidation on the electron transport mechanism*. Materials (Basel) 2021, 14, 5241 wyniósł 5%.

Mój udział polegał na konsultacji wyników badań właściwości magnetycznych oraz korekcie manuskryptu.

Jednocześnie oświadczam, że zostałem poinformowany o wykorzystaniu wyżej wymienionej publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Adriana Radonia pt. „*Kształtowanie właściwości fizykochemicznych nanocząstek magnetytu za pomocą wybranych metod modyfikacji ich struktury, kształtu i powierzchni*”.



.....  
dr inż. Marcin Polak

dr Mariola Kądziołka-Gaweł  
Uniwersytet Śląski w Katowicach  
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych  
Instytut Fizyki im. Augusta Chełkowskiego

Gliwice, 09.05.2023 r.

### OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że mój wkład procentowy w poniższych publikacjach wyniósł odpowiednio:

[2] Radoń A., Łoński S., Kądziołka-Gaweł M., Gębara P., Lis M., Łukowiec D., Babilas R. *Influence of magnetite nanoparticles surface dissolution, stabilization and functionalization by malonic acid on the catalytic activity, magnetic and electrical properties*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2020, 607, 125446 - 5%

[4] Radoń A., Kądziołka-Gaweł M., Łukowiec D., Gębara P., Cesarz-Andraczke K., Kolano-Burian A., Włodarczyk P., Polak M., Babilas R. *Influence of magnetite nanoparticles shape and spontaneous surface oxidation on the electron transport mechanism*. *Materials (Basel)* 2021, 14, 5241- 5%

Mój udział polegał na wykonaniu pomiarów widm mössbauerowskich oraz analizie otrzymanych wyników.

Jednocześnie oświadczam, że zostałam poinformowana o wykorzystaniu wyżej wymienionych publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Adriana Radonia pt. „Kształtowanie właściwości fizykochemicznych nanocząstek magnetytu za pomocą wybranych metod modyfikacji ich struktury, kształtu i powierzchni”.

Mariola Kądziołka-Gaweł

dr Mariola Kądziołka-Gaweł

dr hab. inż. Tomasz Tański, prof. PŚ.  
Politechnika Śląska  
Wydział Mechaniczny Technologiczny  
Katedra Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych

Gliwice, 09.05.2023 r.

### OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że mój wkład procentowy w publikacji

[3] Radoń A., Łoński S., Warski T., Babilas R., Tański T., Dudziak M., Łukowiec D. *Catalytic activity of non-spherical shaped magnetite nanoparticles in degradation of Sudan I, Rhodamine B and Methylene Blue dyes*. Applied Surface Science 2019, 487, 1018-1025 wyniósł **5%**.

mój udział polegał na konsultacji wyników dotyczących badań strukturalnych i korekcie manuskryptu.

Jednocześnie oświadczam, że zostałem poinformowany o wykorzystaniu wyżej wymienionej publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Adriana Radonia pt. „*Kształtowanie właściwości fizykochemicznych nanocząstek magnetytu za pomocą wybranych metod modyfikacji ich struktury, kształtu i powierzchni*”.



dr hab. inż. Tomasz Tański, prof. PŚ.

dr Patryk Włodarczyk  
Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych  
Centrum Materiałów Funkcjonalnych

Gliwice, 09.05.2023 r.

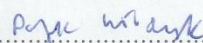
### OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że mój wkład procentowy w poniższych publikacjach wyniósł odpowiednio:

- [1] Radoń A., Łukowiec D., Włodarczyk P. *Ultraslow electron-phonon scattering and polaron formation in magnetite*. Journal of Materiomics 2022, 8, 150-155 - **20%**
- [4] Radoń A., Kądziołka-Gaweł M., Łukowiec D., Gębara P., Cesarz-Andraczke K., Kolano-Burian A., Włodarczyk P., Polak M., Babilas R. *Influence of magnetite nanoparticles shape and spontaneous surface oxidation on the electron transport mechanism*. Materials (Basel) 2021, 14, 5241 - **5%**
- [5] Radoń A., Łukowiec D., Włodarczyk P. *Microwave absorption by dextrin-magnetite nanocomposite in frequencies below 2.5 GHz: Role of magnetite content, shape and temperature on magneto-dielectric properties*. Materials & Design 2020, 193, 108860 - **15 %**

Mój udział polegał na analizie poprawności interpretacji wyników pomiarów z zastosowaniem szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej, a w przypadku publikacji [1] opracowaniem wraz z mgr inż. Adrianem Radoniem nowego modelu przewodnictwa.

Jednocześnie oświadczam, że zostałem poinformowany o wykorzystaniu wyżej wymienionych publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Adriana Radonia pt. „Kształtowanie właściwości fizykochemicznych nanocząstek magnetytu za pomocą wybranych metod modyfikacji ich struktury, kształtu i powierzchni”.



dr Patryk Włodarczyk

mgr inż. Tymon Warski  
Politechnika Śląska w Gliwicach  
Szkoła Doktorów

Gliwice, 09.05.2023 r.

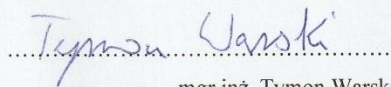
### OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że mój wkład procentowy w publikacji

[3] Radoń A., Łoński S., Warski T., Babilas R., Tański T., Dudziak M., Łukowiec D. *Catalytic activity of non-spherical shaped magnetite nanoparticles in degradation of Sudan I, Rhodamine B and Methylene Blue dyes*. Applied Surface Science 2019, 487, 1018-1025 wyniósł **5%**

mój udział polegał na syntezie niesferycznych nanocząstek magnetytu oraz współprzygotowaniu manuskryptu.

Jednocześnie oświadczam, że zostałem poinformowany o wykorzystaniu wyżej wymienionej publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Adriana Radonia pt. „*Kształtowanie właściwości fizykochemicznych nanocząstek magnetytu za pomocą wybranych metod modyfikacji ich struktury, kształtu i powierzchni*”.



mgr inż. Tymon Warski



mgr inż. Mateusz Lis  
Politechnika Śląska  
Wydział Mechaniczny Technologiczny  
Laboratorium Badania Materiałów

Gliwice, 09.05.2023 r.

### OŚWIADCZENIE

Oświadczam, że mój wkład procentowy w publikacji

[2] Radoń A., Łoński S., Kądziołka-Gaweł M., Gębara P., Lis M., Łukowiec D., Babilas R. *Influence of magnetite nanoparticles surface dissolution, stabilization and functionalization by malonic acid on the catalytic activity, magnetic and electrical properties*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 2020, 607, 125446 wyniósł **5%**

Mój udział polegał na wykonaniu pomiarów z wykorzystaniem metody *Dynamic Light Scattering*.

Jednocześnie oświadczam, że zostałem poinformowany o wykorzystaniu wyżej wymienionej publikacji w rozprawie doktorskiej mgr inż. Adriana Radonia pt. „*Kształtowanie właściwości fizykochemicznych nanocząstek magnetytu za pomocą wybranych metod modyfikacji ich struktury, kształtu i powierzchni*”.

  
.....  
mgr inż. Mateusz Lis

## 11. Dorobek naukowy

### 11.1. Publikacje

1. R. Babilas, A. Radoń, P. Gębara, *Structure and magnetic properties of Fe-B-Si-Zr metallic glasses*, Acta Physica Polonica A. (2017) 131, 726–728
2. A. Radoń, A. Drygała, Ł. Hawełek, D. Łukowiec, *Structure and optical properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by co-precipitation method with different organic modifiers*, Materials Characterization (2017) 131, 148–156
3. R. Babilas, A. Bajorek, A. Radoń, R. Nowosielski, *Corrosion study of resorbable Ca<sub>60</sub>Mg<sub>15</sub>Zn<sub>25</sub> bulk metallic glasses in physiological fluids*, Progress in Natural Science: Materials International (2017) 27, 627–634
4. A. Radoń, D. Łukowiec, *Structure of nanographite synthesised by electrochemical oxidation and exfoliation of polycrystalline graphite*, Micro & Nano Letters (2017) 12, 955–959
5. A. Radoń, D. Łukowiec, *Silver nanoparticles synthesized by UV-irradiation method using chloramine T as modifier: structure, formation mechanism and catalytic activity*, CrystEngComm (2018) 20, 7130–7136
6. A. Radoń, P. Włodarczyk, D. Łukowiec, *Structure, temperature and frequency dependent electrical conductivity of oxidized and reduced electrochemically exfoliated graphite*, Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures (2018) 99, 82–90
7. A. Radoń, D. Łukowiec, M. Kremzer, J. Mikuła, P. Włodarczyk, *Electrical conduction mechanism and dielectric properties of spherical shaped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles synthesized by co-precipitation method*, Materials (Basel) (2018) 11, 735
8. A. Radoń, P. Włodarczyk, Ł. Hawełek, M. Kądziołka-Gaweł, P. Gębara, R. Nowosielski, R. Babilas, *Thermodynamic approach for determining chemical composition of Fe-Co*

*based amorphous alloys with high thermal stability and glass forming ability*, Journal of Alloys and Compounds (2018) 763, 141–152

9. A. Radoń, D. Łukowiec, *The structure and formation mechanism of FeS<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>/S<sub>8</sub> nanocomposite synthesized using spherical shaped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles as the precursor*, International Journal of Materials Research (2019) 110, 1–7
10. A. Radoń, P. Włodarczyk, *Influence of water on the dielectric properties, electrical conductivity and microwave absorption properties of amorphous yellow dextrin*, Cellulose (2019) 26, 2987–2998
11. A. Radoń, P. Włodarczyk, A. Drygała, D. Łukowiec, *Electrical properties of epoxy nanocomposites containing Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles deposited on the surface of electrochemically exfoliated and oxidized graphite*, Applied Surface Science (2018) 474, 66–77
12. A. Radoń, S. Łoński, T. Warski, R. Babilas, T. Tański, M. Dudziak, D. Łukowiec, *Catalytic activity of non-spherical shaped magnetite nanoparticles in degradation of Sudan I, Rhodamine B and Methylene Blue dyes*, Applied Surface Science (2019) 487, 1018–1025
13. A. Radoń, Ł. Hawełek, D. Łukowiec, J. Kubacki, P. Włodarczyk, *Dielectric and electromagnetic interference shielding properties of high entropy (Zn,Fe,Ni,Mg,Cd)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite*, Scientific Reports (2019) 9, 20078
14. M. Polak, Ł. Hawełek, A. Radoń, P. Włodarczyk, P. Zackiewicz, A. Kolano-Burian, *Effect of Silicon Substitution for Boron on Structural and Magnetic Properties of Melt-Spun Fe<sub>79.3</sub>Co<sub>2</sub>Cu<sub>0.5</sub>Mo<sub>0.2</sub>Si<sub>x</sub>B<sub>18-x</sub> (x = 5–9) Alloys*, Acta Physica Polonica A (2020) 137, 882–885
15. Ł. Hawełek, T. Warski, P. Włodarczyk, M. Polak, P. Zackiewicz, A. Radoń, A. Wojcik, A. Kolano-Burian, *Effect of Co Substitution on Crystallization and Magnetic Behavior of Fe<sub>85.45-x</sub>Co<sub>x</sub>Cu<sub>0.55</sub>B<sub>14</sub> Metallic Glass*, Materials (Basel) (2020) 13, 919
16. A. Radoń, R. Babilas, P. Włodarczyk, P. Zackiewicz, D. Łukowiec, M. Polak, M. Kądziołka-Gaweł, A. Kolano-Burian, Ł. Hawełek, *Influence of copper addition and heat*

- treatment parameters on nanocrystallization process of Fe-Co-Mo-B-Si amorphous ribbons with high saturation magnetization about 1.6 T*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials (2020) 496, 165951
17. T. Warski, P. Włodarczyk, M. Polak, P. Zackiewicz, A. Radoń, A. Wójcik, M. Szlezynger, A. Kolano-Burian, Ł. Hawełek, *Influence of Cu content on structure and magnetic properties in  $Fe_{86-x}Cu_xB_{14}$  alloys*, Materials (Basel) (2020) 13, 1451
18. A. Kania, P. Nolbrzak, A. Radoń, A. Niemiec-Cyganek, R. Babilas, *Effect of the thickness of  $TiO_2$  films on the structure and corrosion behavior of Mg-based alloys*, Materials (Basel) (2020) 13, 1065
19. D. Łukowiec, A. Radoń, *Self-organization of silver nanoparticles during synthesis of Ag–Au nanoalloy by UV irradiation method*, Journal of Materials Science (2020) 55, 2796–2801
20. M. Drzazga, G. Benke, M. Ciszewski, M. Knapik, A. Radoń, S. Kozłowicz, K. Goc, P. Kowalik, K. Leszczyńska-Sejda, *Recovery of germanium from sulphate solutions containing indium and tin using cementation with zinc powder*, Minerals (2020) 10, 358
21. R. Babilas, W. Łoński, P. Boryło, M. Kądziołka-Gaweł, P. Gębara, A. Radoń, *The influence of cooling rate, chromium and silicon addition on the structure and properties of AlCoCrFeNiSi high entropy alloys*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials (2020) 502, 166492
22. R. Babilas, A. Bajorek, M. Spilka, A. Radoń, W. Łoński, *Structure and corrosion resistance of Al–Cu–Fe alloys*, Progress in Natural Science: Materials International (2020) 30, 393–401
23. A. Radoń, D. Łukowiec, P. Włodarczyk, *Microwave absorption by dextrin-magnetite nanocomposite in frequencies below 2.5 GHz: Role of magnetite content, shape and temperature on magneto-dielectric properties*, Materials & Design (2020) 193, 108860

24. R. Babilas, W. Łoński, K. Młynarek, A. Bajorek, A. Radoń, *Relationship Between the Thermodynamic Parameters, Structure, and Anticorrosion Properties of Al-Zr-Ni-Fe-Y Alloys*, Metallurgical and Materials Transactions A (2020) 51, 4215–4227
25. A. Radoń, J. Kubacki, M. Kądziołka-Gaweł, P. Gębara, Ł. Hawełek, S. Topolska, D. Łukowiec, *Structure and magnetic properties of ultrafine superparamagnetic Sn-doped magnetite nanoparticles synthesized by glycol assisted co-precipitation method*, Journal of Physics and Chemistry of Solids (2020) 145, 109530
26. Ł. Hawełek, M. Polak, P. Włodarczyk, P. Zackiewicz, A. Radoń, D. Łukowiec, M. Hreczka, A. Kolano-Burian, *Influence of Co substitution for Fe on magnetic properties and crystal structure of soft magnetic  $Fe_{81.3}Mo_{0.2}Cu_{0.5}Si_4B_{14}$  alloy*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials (2020) 512, 166681
27. A. Radoń, D. Łukowiec, P. Włodarczyk, *Broadband dielectric spectroscopy for monitoring temperature-dependent chloride ion motion in BiOCl plates*, Scientific Reports (2020) 10, 22094
28. A. Radoń, S. Łoński, M. Kądziołka-Gaweł, P. Gębara, M. Lis, D. Łukowiec, R. Babilas, *Influence of magnetite nanoparticles surface dissolution, stabilization and functionalization by malonic acid on the catalytic activity, magnetic and electrical properties*, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects (2020) 607, 125446
29. D. Łukowiec, T. Wasiak, D. Janas, E. Drzymała, J. Depciuch, T. Tarnawski, J. Kubacki, S. Waclawek, A. Radoń, *Pd decorated Co–Ni nanowires as a highly efficient catalyst for direct ethanol fuel cells*, International Journal of Hydrogen Energy (2021) 47, 41279–41293
30. T. Warski, A. Radoń, P. Zackiewicz, P. Włodarczyk, M. Polak, A. Wójcik, W. Maziarz, A. Kolano-Burian, Ł. Hawełek, *Influence of Cu content on structure, thermal stability and magnetic properties in  $Fe_{72-x}Ni_8Nb_4Cu_xSi_2B_{14}$  alloys*, Materials (Basel) (2021) 14, 726
31. R. Babilas, M. Spilka, K. Młynarek, W. Łoński, D. Łukowiec, A. Radoń, M. Kądziołka-Gaweł, P. Gębara, *Glass-forming ability and corrosion resistance of  $Al_{88}Y_{8-x}Fe_{4+x}$  ( $x = 0, 1, 2$  at.%) alloys*, Materials (Basel) (2021) 14, 1581

32. R. Babilas, K. Młynarek, W. Łoński, M. Lis, D. Łukowiec, M. Kądziołka-Gaweł, T. Warski, A. Radoń, *Analysis of thermodynamic parameters for designing quasicrystalline Al-Ni-Fe alloys with enhanced corrosion resistance*, Journal of Alloys and Compounds (2021) 868, 159241
33. A. Radoń, M. Kądziołka-Gaweł, D. Łukowiec, P. Gębara, K. Cesarz-Andraczke, A. Kolano-Burian, P. Włodarczyk, M. Polak, R. Babilas, *Influence of magnetite nanoparticles shape and spontaneous surface oxidation on the electron transport mechanism*, Materials (Basel) (2021) 14, 5241
34. Ł. Hawełek, T. Warski, A. Radoń, A. Pilśniak, W. Maziarz, M. Szlezzynger, M. Kądziołka-Gaweł, A. Kolano-Burian, *Structure and magnetic properties of thermodynamically predicted rapidly quenched  $Fe_{85-x}Cu_xB_{15}$  alloys*, Materials (Basel) (2021) 14, 7807
35. A. Radoń, D. Łukowiec, P. Włodarczyk, *Ultraslow electron-phonon scattering and polaron formation in magnetite*, Journal of Materiomics (2022), 8, 150-155
36. K. Młynarek-Żak, A. Wierzbicka-Miernik, M. Kądziołka-Gaweł, T. Czeppe, A. Radoń, R. Babilas, *Electrochemical characterization of rapidly solidified Al-(Cr,Cu,Ni,Y,Zr)-Fe alloys*, Electrochimica Acta (2022) 409, 139836
37. D. Łukowiec, J. Kubacki, P. Kałużyński, M. Procek, S. Waclawek, A. Radoń, *Formation and role in gas sensing properties of spherical and hollow silver nanoparticles deposited on the surface of electrochemically exfoliated graphite*, Applied Surface Science (2022) 580, 152316
38. W. Łoński, M. Spilka, M. Kądziołka-Gaweł, P. Gębara, A. Radoń, T. Warski, K. Młynarek-Żak, R. Babilas, *The effect of cooling rate on the structure and selected properties of  $AlCoCrFeNiSi_x$  ( $x = 0; 0.25; 0.5; 0.75$ ) high entropy alloys*, Journal of Alloys and Compounds (2022) 905, 164074
39. R. Babilas, K. Młynarek-Żak, W. Łoński, D. Łukowiec, M. Lis, M. Kądziołka-Gaweł, T. Warski, A. Radoń, *Influence of Fe, Cr, and Cu addition on the microstructure, hardness,*

*and anticorrosion properties of Al–Ni–Y alloys*, Archives of Civil and Mechanical Engineering (2022) 22, 82

40. A. Włodarczyk, S. Gorgoń, A. Radoń, K. Bajdak-Rusinek, *Magnetite Nanoparticles in Magnetic Hyperthermia and Cancer Therapies: Challenges and Perspectives*, Nanomaterials (2022) 12, 1807
41. M. Spilka, W. Łoński, A. Radoń, R. Babilas, *Preparation and selected properties of  $Al_{88}Y_{8-x}Fe_{4+x}$  ( $x = 0, 1, 2$  at. %) Alloys in bulk form*, Metalurgija (2022) 61, 797-800
42. T. Warski, J. Kubacki, D. Łukowiec, R. Babilas, P. Włodarczyk, Ł. Hawełek, M. Polak, B. Józwik, M. Kowalczyk, A. Kolano-Burian, A. Radoń, *Magnetodielectric and low-frequency microwave absorption properties of entropy stabilised ferrites and 3D printed composites*, Composites Part B: Engineering (2022) 243, 110126
43. A. Kolano-Burian, M. Kowalczyk, A. Grabias, A. Radoń, P. Błyskun, T. Warski, M. Karpiński, Ł. Hawełek, T. Kulik, *The influence of ultra-rapid annealing on nanocrystallization and magnetic properties of  $Fe_{76-x}Ni_{10}B_{14}Cu_x$  alloys*, Journal of Alloys and Compounds (2022) 921, 165943
44. R. Babilas, K. Młynarek-Żak, W. Łoński, D. Łukowiec, T. Warski, A. Radoń, *Study of crystallization mechanism of Al-based amorphous alloys by in-situ high temperature X-ray diffraction method*, Scientific Reports (2022) 12, 5733
45. D. Szyba, R. Kubina, K. Młynarek-Żak, A. Radoń, A. Kania, R. Babilas, *Evaluation of the biocompatibility and corrosion activity of resorbable  $CaMgZnYbBAu$  alloys*, Scientific Reports (2022) 12, 21007
46. W. Łoński, M. Spilka, M. Kądziołka-Gawel, P. Gębara, A. Radoń, T. Warski, S. Łoński, K. Barbusiński, K. Młynarek-Żak, R. Babilas, *Microstructure, magnetic properties, corrosion resistance and catalytic activity of dual-phase  $AlCoNiFeTi$  and  $AlCoNiFeTiSi$  high entropy alloys*, Journal of Alloys and Compounds (2023) 934, 167827

## 11.2. Zgłoszenia patentowe

1. Zgłoszenie patentowe: „*Sposób wytwarzania litych kompozytów magnetycznych z warstwą izolacyjną do zastosowań w elektrotechnice*” numer zgłoszenia: P.434860; twórcy wynalazku: A. Radoń, M. Polak, Ł. Hawełek, A. Kolano-Burian, zgłaszający: Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych; data przyjęcia zgłoszenia przez UPRP: 31.07.2020 r.,
2. Zgłoszenie patentowe: „*Sposób wytwarzania kompozytowego materiału termoplastycznego o właściwościach magnetycznie miękkich przeznaczonego do druku 3D*” numer zgłoszenia: P.434927; twórcy wynalazku: M. Polak, A. Radoń, Ł. Hawełek, A. Kolano-Burian, zgłaszający: Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych; data przyjęcia zgłoszenia przez UPRP: 06.08.2020 r.
3. Zgłoszenie patentowe: „*Sposób wytwarzania litych magnetycznych materiałów kompozytowych do zastosowań na rdzenie z rozproszoną szczeliną*”, numer zgłoszenia: P.435644, twórcy wynalazku: Ł. Hawełek, M. Polak, A. Radoń, T. Warski, P. Zackiewicz, M. Steczkowska-Kempka, A. Kolano-Burian, zgłaszający: Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych, data przyjęcia zgłoszenia przez UPRP: 09.10.2020 r.,
4. Zgłoszenie patentowe: „*Sposób wytwarzania wysokoindukcyjnego metalicznego kompozytu magnetycznie miękkiego o podwyższonej odporności na utlenianie*”, numer zgłoszenia: P.436318, twórcy wynalazku: Ł. Hawełek, M. Polak, A. Radoń, T. Warski, P. Zackiewicz, M. Steczkowska-Kempka, A. Kolano-Burian, zgłaszający: Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych, data przyjęcia zgłoszenia przez UPRP: 18.12.2020 r.,
5. Zgłoszenie patentowe: „*Sposób wytwarzania materiału kompozytowego termoplastycznego wykazującego magnetyczny efekt pamięci kształtu przeznaczonego do druku 3D*”, numer zgłoszenia: P.443662, twórcy wynalazku: Ł. Hawełek, M. Polak, A. Radoń, T. Warski, A. Kolano-Burian, A. Wójcik, R. Chulist, W. Maziarz, zgłaszający: Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych, Instytut Metalurgii i Inżynierii Materiałowej im. Aleksandra Krupkowskiego Polskiej Akademii Nauk. data przyjęcia zgłoszenia przez UPRP: 31.01.2023 r.



### 11.3. Udzielone patenty

1. Patent „*Sposób wytwarzania materiału kompozytowego mieszaniny polimerów termoplastycznych o własnościach magnetycznie miękkich przeznaczonego do druku 3D*”, numer zgłoszenia: P.435645, twórcy wynalazku: Ł. Hawełek, M. Polak, A. Radoń, T. Warski, M. Steczkowska-Kempka, A. Kolano-Burian, zgłaszający: Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych, data przyjęcia zgłoszenia przez UPRP: 09.10.2020 r., data udzielenia patentu przez UPRP: 07.09.2022 r.
2. Patent „*Sposób wytwarzania kompozytowego materiału termoplastycznego do druku 3D elementów o wysokiej absorpcji promieniowania elektromagnetycznego w szerokim zakresie temperatur*”, numer zgłoszenia: P.435922, twórcy wynalazku: A. Radoń, M. Polak, P. Włodarczyk, A. Kolano-Burian, zgłaszający: Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych, data przyjęcia zgłoszenia przez UPRP: 06.11.2020 r., data udzielenia patentu przez UPRP: 17.01.2023 r.
3. Patent „*Sposób wytwarzania kompozytu do druku 3D o wypełnieniu z proszku magnetycznie miękkiego i osnowie mieszaniny polimerów termoplastycznych*”, numer zgłoszenia: P.436317, twórcy wynalazku: Ł. Hawełek, M. Polak, A. Radoń, T. Warski, P. Zackiewicz, M. Steczkowska-Kempka, A. Kolano-Burian, zgłaszający: Sieć Badawcza Łukasiewicz – Instytut Metali Nieżelaznych, data przyjęcia zgłoszenia przez UPRP: 18.12.2020 r., data udzielenia patentu przez UPRP: 17.01.2023 r.

### 11.4. Wystąpienia na konferencjach naukowych

1. 5<sup>th</sup> International Conference on Recent Trends in Structural Materials (COMAT 2018), 14 – 16 listopada 2018 r., Pilzno, Czechy; temat wystąpienia: „*Influence of Copper Addition on Nanocrystallization Process of Fe-Co-Mo-B-Si Amorphous Alloys with High Saturation Magnetization above 1.55 T*” (poster)
2. NanoWorld Conference (NWC) Paris 2019, 4 – 6 marca 2019 r., Paryż, Francja; temat wystąpienia: „*Catalytic activity of electrochemically exfoliated graphite decorated with silver nanoparticles synthesized by UV-irradiation method*” (poster)

3. 6<sup>th</sup> International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials (HYMA2019), 11 – 15 marca 2019 r., Sitges, Hiszpania; temat wystąpienia: „*Application of magnetite nanoparticles synthesized by low cost co-precipitation method in the degradation of chemical dyes*” (poster)
4. 4<sup>th</sup> International Conference on Nanomaterials, Nanodevices, Fabrication and Characterization (ICNNFC'19), 14 – 16 kwietnia 2019 r., Rzym, Włochy; temat wystąpienia: „*Reduction of methylene blue, methyl orange and 4-nitrophenol using Ag nanoparticles*” (poster)
5. Collaborative Conference on Advanced Materials 2019, St. Julian's, Malta, 26 – 30 sierpnia 2019 r., temat wystąpienia: „*Electromagnetic interference shielding properties of dextrin-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanocomposites at microwave and radiofrequency range*”, (referat)
6. 24<sup>th</sup> Soft Magnetic Materials Conference (SMM24), Poznań, 4 – 7 września 2019 r., temat wystąpienia: „*Dielectric, magnetic and electromagnetic interference shielding properties of ferrites*” (poster)
7. 4<sup>th</sup> PING International Conference – Modern trends in material engineering, Pilzno, Czechy, 10 – 13 września 2019 r., temat wystąpienia: „*Optimization of metallic glasses for additive technologies. The role of entropy and enthalpy in formation of amorphous structure*” (poster)
8. Szkoła Inżynierii Materiałowej SIM 2019, Kraków, 25 – 27 września 2019 r., temat wystąpienia: „*Podejście termodynamiczne w projektowaniu stopów amorficznych na bazie aluminium*” (referat)
9. 5<sup>th</sup> Ed. Smart Materials and Surfaces (SMS2019), Lizbona, Portugalia, 23 – 25 października 2019 r., temat wystąpienia: „*Synthesis of silver nanoparticles and nanocomposites with unique structure and optical properties by UV-irradiation method*” (poster)

10. XII Ogólnokrajowa Konferencja Naukowa Młodzi Naukowcy w Polsce – Badania i Rozwój, On-line, 16.11.2020., temat wystąpienia: „*Kontrola właściwości nanocząstek magnetytu poprzez modyfikację metod syntezy*” (referat)
11. 10<sup>th</sup> International Colloids Conference, On-line, 07 – 09.12.2020, temat wystąpienia: „*Synthesis and properties of magnetite nanoflowers and nanorods synthesized using  $\beta$ -FeOOH as Fe<sup>3+</sup> solid state precursor*” (poster)
12. Konferencja POB3: Materiały przyszłości, On-line, 23.03.2021, temat wystąpienia: „*Zastosowanie szerokopasmowej spektroskopii dielektrycznej do określania zmian strukturalnych i zachowania jonów oraz elektronów w materiałach nieorganicznych*” (referat)
13. InterNanoPoland 2021, On-line, 14 – 15.04.2021, temat wystąpienia: „*Role of shape, size, and surface modification of the electrons transport in magnetite nanoparticles determined by broadband dielectric spectroscopy*” (referat)
14. 12<sup>th</sup> International Conference on Materials Science & Engineering (BRAMAT 2022), Braszów, Rumunia, 09 – 12 marca 2022 r., temat wystąpienia: „*Flower-Like Magnetite Nanoparticles as Efficient Catalyst of Dye Degradation Using Sodium Percarbonate in Heterogeneous Photo-Fenton Reaction*” (poster)
15. 25<sup>th</sup> Soft Magnetic Materials Conference (SMM25), Grenoble, Francja, 02 – 05 maja 2022, temat wystąpienia: „*Influence of volumetric energy density on the magnetic properties of FeSi<sub>6.5</sub> alloy prepared by SLM technology*” (poster)
16. 15<sup>th</sup> International Conference on Modern Materials and Technologies (CIMTEC 2022), Peruzja, Włochy, 20 – 29 czerwca 2022 r., temat wystąpienia: „*Magnetodielectric and Electromagnetic Wave Absorption Properties of Ceramic Nanocomposites based on the Magnetically Soft, Semi-Hard and Hard Ferrites*” (referat)
17. 8<sup>th</sup> World Congress on New Technologies (NewTech'22), Praga, Czechy, 03 – 05 sierpnia 2022, temat wystąpienia: „*Influence of magnetite synthesis method on the structure, morphology and dielectric properties*” (referat)

## 11.5. Kierowanie projektami naukowo-badawczymi

1. Kierownik projektu pt. *„Wpływ morfologii nanocząstek magnetytu na proces ich izotermicznego wzrostu, właściwości elektryczne oraz aktywność fotokatalityczną”* (nr projektu 0220/DIA/2017/47); termin realizacji projektu: 07.09.2018 r. - 06.09.2022 r., projekt realizowany w ramach programu Diamentowy Grant 2018 (edycja VII),
2. Kierownik projektu pt. *„Właściwości magneto-dielektryczne hybrydowych warstw organiczno-nieorganicznych o potencjale aplikacyjnym w usuwaniu smogu elektromagnetycznego”* (nr projektu CŁ/0620/2021/DF/DW); termin realizacji projektu: 15.09.2021 - 15.09.2023 r., projekt realizowany w ramach Dotacji Celowych Sieci Badawczej Łukasiewicz.
3. Kierownik projektu pt. *„Ruchy nośników ładunku i zmiany strukturalne monitorowane szerokopasmową spektroskopią dielektryczną u wrażliwych na światło UV warstwowych tlenohalogenków”* (nr projektu UMO-2022/45/N/ST5/01118); termin realizacji projektu: 16.01.2023 - 15.01.2026., projekt realizowany w ramach programu PRELUDIUM 21

## 11.6. Uczestnictwo w projektach naukowo-badawczych

1. Projekt *„Synteza nanomateriałów o wysokim współczynniku absorpcji promieniowania elektromagnetycznego w zakresie fal radiowych i mikrofal z wykorzystaniem amorficznych materiałów dielektrycznych i magnetycznych”* w ramach konkursu OPUS 12, numer projektu: 2016/23/B/ST8/03405, instytucja finansująca: Narodowe Centrum Nauki, rola w projekcie: realizacja prac badawczych,
2. Projekt *„Podejście termodynamiczne w projektowaniu amorficznych, nanokrystalicznych i kwazikrystalicznych stopów na osnowie aluminium o zwiększonej wytrzymałości i odporności korozyjnej do zastosowań specjalnych”* w ramach konkursu OPUS 15, numer projektu: 2018/29/B/ST8/02264, instytucja finansująca: Narodowe Centrum Nauki, rola w projekcie: realizacja prac badawczych w ramach stypendium naukowego dla młodego naukowca,

3. Projekt „*Opracowanie wysokowydajnej i bezodpadowej technologii wytwarzania nanokompozytów magnetycznie miękkich dla wysokoczęstotliwościowego przetwarzania dużych mocy*”, w ramach konkursu TECHMATSTRATEG I, numer projektu: TECHMATSTRATEG1/347200/11/NCBR/2017, instytucja finansująca: Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, rola w projekcie: realizacja prac badawczych
4. Projekt „*Materiały o strukturze nanokrystalicznej i amorficznej do konstrukcji wkładek kumulacyjnych do zastosowania w przemyśle wydobywczym*”, w ramach konkursu TECHMATSTRATEG I, numer projektu: TECHMATSTRATEG1/349156/13/NCBR/2017, instytucja finansująca: Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, rola w projekcie: realizacja prac badawczych
5. Projekt „*Nowoczesne technologie wytwarzania funkcjonalnych materiałów magnetycznych dla zastosowań elektro-mobilnych i medycznych*”, w ramach konkursu TECHMATSTRATEG II, numer projektu: TECHMATSTRATEG2/410941/4/NCBR/2019, instytucja finansująca: Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, rola w projekcie: realizacja prac badawczych
6. Projekt „*Nowoczesne stopy na bazie żelaza i na bazie miedzi przeznaczone do wytwarzania wyrobów o projektowanej strukturze i właściwościach z zastosowaniem technologii przyrostowej*”, w ramach konkursu TECHMATSTRATEG II, numer projektu: TECHMATSTRATEG2/408701/2/NCBR/2019, instytucja finansująca: Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, rola w projekcie: realizacja prac badawczych
7. Projekt „*Innowacyjna technologia odzysku germanu z odpadów polskiego hutnictwa cynku*”, w ramach XI edycji programu LIDER, numer projektu: LIDER/43/0159/L-11/19/NCBR/2020, instytucja finansująca: Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, rola w projekcie: realizacja prac badawczych,
8. Projekt „*Technologia przekształcenia mikro i nanowłókien otrzymywanych w polu elektrostatycznym w innowacyjne obiekty i zdefiniowanej średnicy i właściwościach*” w ramach XII edycji programu LIDER, numer projektu: LIDER/47/0242/L-12/20/NCBR/2021, instytucja finansująca: Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, rola w projekcie: realizacja prac badawczych,

9. Projekt „*Opracowanie funkcjonalnych bioaktywnych ochron tekstylnych do zabezpieczenia medycznego Sił Zbrojnych RP jako elementu przeciwdziałania zakażeniom SARS-CoV-2*” w ramach konkursu SZAFIR 2, numer projektu: DOB-SZAFIR/02/B/004/02/2021, instytucja finansująca: Narodowe Centrum Badań i Rozwoju, rola w projekcie: realizacja prac badawczych,
10. Projekt „*Nanoplatforma senolityczna oparta na nanowłóknach elektroprzędzonych dostarczająca pochodne nutraceutyków w celu usunięcia komórek nowotworu raka piersi z zaindukowanym przez chemioterapeutyki starzeniem*” w ramach konkursu OPUS 22, numer projektu: 2021/43/B/NZ7/02129, instytucja finansująca: Narodowe Centrum Nauki, rola w projekcie: realizacja prac badawczych,
11. Projekt „*Development of antimicrobial, antiviral, and antifungal nanocoatings for everyday surfaces*” w ramach konkursu *Horizon Europe* (HORIZON-CL4-2021-RESILIENCE-01; Proposal ID: 101058751); 2022- 2026, rola w projekcie: realizacja prac badawczych

## **11.7. Nagrody i wyróżnienia**

1. Best Paper Award za wystąpienie „*Reduction of Methylene Blue, Methyl Orange and 4-Nitrophenol Using Ag Nanoparticles*” na międzynarodowej konferencji naukowej 4<sup>th</sup> International Conference on Nanomaterials, Nanodevices, Fabrication and Characterization (ICNNFC'19), Rzym 2019
2. Laureat Polskiej Nagrody Inteligentnego Rozwoju 2020 w kategorii: Naukowiec przyszłości za realizację projektu pn.: „*Wpływ morfologii nanocząstek magnetytu na proces ich izotermicznego wzrostu, właściwości elektryczne oraz aktywność fotokatalityczną*”, Tychy 2020
3. Laureat stypendium Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego dla wybitnych młodych naukowców w 2020 r., (decyzja SMN/16/0627/2020), czerwiec 2020

## 11.8. Recenzje artykułów naukowych

1. Recenzja artykułu naukowego (identyfikator OTHER-ID: ACS-21-39036031) w czasopiśmie ACS applied electronic materials, American Chemical Society (Washington, US), 2021
2. Recenzja artykułu naukowego (identyfikator OTHER-ID: ACS-21-38979025) w czasopiśmie ACS applied electronic materials, American Chemical Society (Washington, US), 2021
3. Recenzja artykułu naukowego (identyfikator SOURCE-WORK-ID: 7e484318-5bcd-4513-b212-56500e50a253) w czasopiśmie Applied Physics A: Materials Science & Processing, Springer Nature (New York, US) 2022
4. Recenzja artykułu naukowego (identyfikator SOURCE-WORK-ID: 0b2a0b8e-b77c-4a8f-b5ad-d35d5f09018a) w czasopiśmie Applied Physics A: Materials Science & Processing, Springer Nature (New York, US) 2022
5. Recenzja artykułu naukowego (identyfikator SOURCE-WORK-ID: 9c88c051-b401-4ae7-ae42-dc6052261eda) w czasopiśmie Archives of Civil and Mechanical Engineering Springer Nature (New York, US), 2022
6. Recenzja artykułu naukowego (identyfikator SOURCE-WORK-ID: 40882f6f-868a-48f2-916c-21bc9f32d59a) w czasopiśmie Cellulose, Springer Nature (New York, US), 2019
7. Recenzja artykułu naukowego (identyfikator SOURCE-WORK-ID: a191c726-ba5c-4efc-9280-373c648cf548) w czasopiśmie ChemistrySelect, Wiley-VCH (Weinheim, DE), 2022
8. Recenzja artykułu naukowego (identyfikator SOURCE-WORK-ID: 3602fd56-f1f5-4f4c-a647-ce072c421f5a) w czasopiśmie Journal of Electronic Materials, Springer Nature (New York, US), 2021

9. Recenzja artykułu naukowego (identyfikator SOURCE-WORK-ID: 3f6b8580-44d9-4be4-81b3-c4236e399823) w czasopiśmie Journal of Electronic Materials, Springer Nature (New York, US), 2021
  
10. Recenzja artykułu naukowego (identyfikator SOURCE-WORK-ID: 19769241) w czasopiśmie Materials, MDPI (Basel, CH), 2022