

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

Streszczenie

Nanocząstki Fe_3O_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 Fe_3O_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 Fe_3O_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 powiązano 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 Fe_3O_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).