

dr hab. Grzegorz Dercz, prof. UŚ  
Instytut Inżynierii Materiałowej  
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych  
Uniwersytet Śląski  
ul. 75 Pułku Piechoty 1A  
41-500 Chorzów

Chorzów, 13.08.2023r.

## RECENZJA

rozprawy doktorskiej pt.

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

**Autor: mgr inż. Adrian Radoń**

### 1. Podstawa opracowania recenzji

Podstawę opracowania recenzji stanowi uchwała RDIMa.RMT.512.10.2023, Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa Politechniki Śląskiej z dnia 13 czerwca 2023r. przekazana w piśmie z dn. 13 czerwca 2023r., przez Przewodniczącą Rady Dyscypliny Inżynieria Materiałowa, prof. dr hab. Marię Sozańską.

### 2. Ogólna charakterystyka pracy

Przedmiotem recenzji jest rozprawa doktorska Pana mgr inż. Adriana Radonia przygotowana na Wydziale Mechanicznym Technologicznym, Politechniki Śląskiej. Promotorem rozprawy doktorskiej jest Pan dr hab. inż. Rafał Babilas, prof. PŚ, natomiast Promotorem pomocniczym jest Pani dr inż. Katarzyna Cesarz-Andraczke.

Praca składa się z monotematycznego cyklu 5 publikacji naukowych (sumaryczny IF = 33,05; sumaryczna ilość pkt. MEiN = 630) w czasopismach z bazy JCR, w których w sposób bardzo szeroki przedstawiono metody zarówno syntezy jak i modyfikacji nanocząstek magnetytu wraz z obszernymi badaniami ich właściwości fizykochemicznych. Należy podkreślić, iż w tym monotematycznym cyklu zaprezentowano możliwości kontroli wspomnianych właściwości poprzez zmiany strukturalne, spontaniczną funkcjonalizację, proces utleniania powierzchni oraz zmiany w morfologii (kształcie, wielkości oraz stopniu

Uniwersytet Śląski w Katowicach  
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych  
Instytut Inżynierii Materiałowej  
ul. 75 Pułku Piechoty 1A, 41-500 Chorzów  
tel.32 349 75 15, e-mail: iim.wnst@us.edu.pt

'BWRRTSSSi'Rjinstytut/iim  
(96 © S e<sup>6</sup>)



aglomeracji). Co istotne, wykazane w cyklu publikacje należą do kanonu badań zarówno podstawowych jak i aplikacyjnych, których wyniki pozwalają wskazać potencjalne zastosowania zsyntezowanych nanomateriałów w zakresie aplikacji elektronicznych czy w procesach katalitycznych.

Przedstawiony w dysertacji monotematyczny cykl publikacyjny oparty jest o wysoko punktowane recenzowane artykuły powstałe, zgodnie z oświadczeniami współautorów, przy istotnym udziale Doktoranta, które zostały zamieszczone w: Journal of Materiomics IF = 9,4; Colloids and Surface IF = 5,2; Applied Surface Science IF = 6,7; Materials IF = 3,4; Materials and Design IF = 8,4;

Należy podkreślić, iż badania zawarte w recenzowanej Dysertacji zostały dofinansowane z Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach programu: Diamentowy Grant VII 2018 (Okres realizacji: 07.09.2018r.-06.09.2022r.), pt.: „*Wpływ morfologii nanocząstek magnetytu na proces ich izotermicznego wzrostu, właściwości elektryczne oraz aktywność fotokatalityczną*”, nr projektu: 0220/DIA/2018/47.

Rozprawa liczy 176 stron wydruku komputerowego, w którym zawarto między innymi streszczenie w języku polskim i angielskim, obszerną bibliografię oraz zamieszczono wykaz ww. publikacji z krótką charakterystyką przedmiotu i zakresu poszczególnych prac wraz z oświadczeniami współautorów.

Przegląd literatury obejmuje głównie prace z ostatnich lat. W mojej opinii świadczy to o bardzo dobrej orientacji Autora w temacie nanocząstek magnetytu. Praca napisana jest poprawnym językiem technicznym przy zastosowaniu specjalistycznej nomenklatury wraz z dobrze opracowanymi rysunkami oraz wysoką jakością badań.

Do przedstawionego cyklu Autor przygotował obszerny wstęp teoretyczny, wprowadzając w temat struktury magnetytu oraz wpływu metod syntezy oraz modyfikacji powierzchni nanocząstek na ich strukturę oraz właściwości, ze szczególnym uwzględnieniem sposobów kontroli właściwości nanocząstek za pomocą syntezy struktur typu rdzeń-powłoka. Ponadto, Autor przedstawił metody badań struktury oraz właściwości nanocząstek, w tym nanocząstek magnetytu oraz dość szeroko omówił zastosowanie spektroskopii dielektrycznej w badaniu materiałów nieorganicznych.

W końcowej części pracy. Doktorant zawarł swój dorobek naukowy w postaci spisu pozostałych publikacji w których był współautorem oraz zgłoszenia patentowe i już udzielone patenty, wystąpienia na konferencjach naukowych, uczestnictwo w projektach naukowo-badawczych, nagrody i wyróżnienia, jak również recenzje artykułów naukowych.

Oceniając cały układ pracy uważam, że jest on właściwy i odpowiada wymaganiom prac doktorskich bazujących na cyklu publikacji.

### **3. Ocena doboru tematyki i zakresu pracy**

Przedłożona do recenzji praca doktorska Pana mgr inż. Adriana Radonia stanowi szerokie opracowanie dotyczące zagadnień związanych z wytwarzaniem oraz charakterystyką relatywnie nowej grupy materiałów inżynierskich, którą stanowią nanoferryty w postaci nanocząstek magnetytu (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> NPs). Tego typu nanomateriały posiadają właściwości superparamagnetyczne oraz są biokompatybilne, poprzez co mogą potencjalnie znaleźć zastosowanie zarówno w ochronie środowiska, jak i zdrowia, w kontekście wykorzystania jako kontrast do badań przy użyciu rezonansu magnetycznego. Ponadto, jak wskazuje Doktorant, istnieje potencjalnie szerokie pole do wykorzystania nanocząstek magnetytu np. w zakresie oczyszczania ścieków z substancji szkodliwych i niebezpiecznych czy w przemyśle elektronicznym w zakresie wysokich częstotliwości.

Postęp, jaki dokonuje się w inżynierii materiałowej, szczególnie w kluczowych gałęziach jak elektronika, ochrona zdrowia i środowiska, jest ściśle związany zarówno z rozwojem nowoczesnych materiałów, w szczególności nanomateriałów jak i innowacyjnych rozwiązań konstrukcyjnych oraz nowych technologii. Opracowywanie nowych nanomateriałów, w tym badanych w recenzowanej dysertacji nanocząstek typu rdzeń-powłoka, jest jednym z nowszych kierunków badań, będących w zainteresowaniu wielu światowych i krajowych ośrodków naukowych, co także wykazuje Autor w swej dysertacji cytując odpowiednie statystyki z opublikowanych prac tematycznie powiązanych z reakcjami Fentona czy prac badawczych związanych z opisem właściwości dielektrycznych. Powyższe wyrażnie wskazuje, że podjęta w pracy doktorskiej Pana mgr inż. Adriana Radonia tematyka jest jak najbardziej aktualna i zasadna.



W oparciu o studia literaturowe i wyniki własnych badań doświadczalnych sformułowano tezę pracy: „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" i postawiono sześć celów badawczych związanych z możliwością kontroli czy modyfikacji morfologii i struktury i ich wpływu na właściwości nanocząstek. Praca ma zarówno charakter badań podstawowych jak i stosowanych.

#### 4. Ocena merytoryczna pracy

Oceniając pracę od strony merytorycznej warto podkreślić, że zaplanowane eksperymenty oraz interpretacja wyników wykonane są starannie i jako całość stanowią dobre opracowanie badań nad strukturą, kształtem, utlenieniem oraz funkcjonalizacją powierzchni magnetytu oraz ich wpływem na właściwości dielektryczne, przewodnictwo elektryczne oraz właściwości magnetyczne i aktywność katalityczną. Badania wykonano w sposób przemyślany i wykorzystano odpowiedni ich zestaw w celu charakterystyki wytworzonych materiałów.

Materiały służące do realizacji postawionej tezy pracy doktorskiej, zostały przygotowane zarówno w kontekście funkcjonalizacji powierzchni nanocząstek i zmiany ich wielkości jak i samą syntezę nanocząstek. Jako znaczące w zakresie inżynierii materiałowej osiągnięcie, należy wskazać, iż materiał badań został wytworzony przy użyciu kilku technik, min. współstrącenia wykorzystując ultradźwięki, współstrącenia w obecności kwasu chlorowodorowego, współstrącenia przy użyciu KOH zamiast standardowo używanych NaOH oraz wody amoniakalnej czy współstrącenia organicznych modyfikatorów - etylenodiaminy, chloraminy T oraz trifenylofosfiny. Zastosowane metody syntezy materiału badań, umożliwiły otrzymanie zarówno ultradrobnych nanocząstek jak i cząstek typu rdzeń-powłoka, a także modyfikację ich powierzchni. Zmiana morfologii i funkcjonalizacja badanych w dysertacji nanocząstek odnosiła się między innymi do przeprowadzenia regulacji stopnia ich zdefektowania i aglomeracji, zmian przewodnictwa elektrycznego i parametrów

magnetycznych w tym magnetyzacji nasycenia, modyfikację aktywności katalitycznej np. w procesie związków organicznych. Należy podkreślić, iż w zakresie procesów katalitycznych, Autor zaproponował po raz pierwszy mechanizm hydroksylacji i degradacji barwnika Sudan I należącego do grupy barwników azowych, co należy wskazać jako kolejne istotne osiągnięcie naukowe w recenzowanej dysertacji. Powyższe wyraźnie wskazuje na znaczący warsztat badawczo - naukowy oraz potwierdza, że Doktorant w sposób swobodny posługuje się zastosowanymi metodami aby zrealizować cel pracy.

Dodatkowo, Doktorant w oparciu o otrzymane dane eksperymentalne opracował nowy model opisu zachowania się elektronów w magnetycie charakteryzującym się dużą wartością przewodnictwa elektrycznego, zgodnie z którym 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. Jak wykazał Autor dysertacji, możliwe to było poprzez wprowadzenie nowego, złożonego modelu przewodnictwa elektrycznego pozwalającego na jednoczesne dopasowanie danych eksperymentalnych do modelu w dziedzinie liczb rzeczywistych oraz urojonych. Powyższe, wyraźnie potwierdza że praca zawiera elementy stanowiące istotne osiągnięcie naukowe w zakresie inżynierii materiałowej.

Lektura rozprawy doktorskiej przynosi następujące uwagi, komentarze oraz pytania:

1. W pracy Autor posługuje angielskobrzmiącym terminem „core-shell”, podczas gdy w języku polskim istnieje odpowiednik zwrotu „rdzeń-powłoka”.
2. W pracy wielokrotnie widoczny jest brak podanych wartości odchylenia przy obliczeniowym wyznaczaniu parametrów, np. średniej wielkości krystalitów, bowiem np. na str. 59 Doktorant podaje: „Zsyntezowane nanocząstki o średniej wielkości krystalitów równej 12,47 nm charakteryzowały się wysokim stopniem..”, czy też na str. 57 Autor pisze: „...zaobserwowane zmiany w średniej wielkości krystalitów (z 12,27 do 11,99 nm)”. Zatem powstaje wątpliwość czy wskazywane przez Autora zmiany nie mieszczą się w zakresie odchylenia zastosowanej metody do wyznaczania średniej wielkości krystalitów?
3. Str. 61. Autor pisze: „...charakteryzowały się kształtem kubicznym, a ich wielkość



mieściła się w przedziale od 8,04 do 11,8 nm". Czy nie warto byłoby zastosować takiej samej ilości cyfr znaczących? Niestety, Autor w całej pracy jak również w publikacjach w sposób dość swobodny zapisuje wartości, raz z dokładnością do 0,1 innym razem do 0,01, podczas gdy przykładowe wartości wielkości nanocząstek wynoszą, np.  $9,6 \pm 2,0$  nm (str. 61), czy nie lepiej byłoby zapisać zgodnie „ze sztuką”, np.  $10 \pm 2,0$  nm. Podobne, niewłaściwe zapisy pojawiają się także w publikacjach, np. str. 66 widnieje  $9,8 \pm 3,1$  nm

4. Czy Autor w swych badaniach (np. publikacja [1]) zestawiał wartości wielkości krystalitów uzyskane z histogramów TEM względem średniej wielkości krystalitów wyznaczonych z badań dyfrakcyjnych? Jeśli tak, to czy są jakieś różnice? Wyznaczanie wielkości krystalitów w oparciu o badania rentgenowskie byłby zasadne z uwagi na obecność różnych aglomeratów (co Autor w swym przewodniku i publikacjach wskazuje), a to jednak utrudnia prawidłowe wyznaczanie wielkości krystalitów metodą histogramową w oparciu o obrazy DF czy BF TEM. Takie zestawienia byłyby ciekawą informacją w zakresie możliwości badawczych i ewentualnego porównywania wyników z różnych metod. Co więcej badania techniką TEM są jednak badaniami lokalnymi, podczas gdy badania techniką XRD pozwalają uzyskać wyniki z całego analizowanego obszaru.
5. Pewne wątpliwości metodologiczne budzi kwestia zastosowanej metody zastosowanej do oszacowania wielkości krystalitów oraz zniekształceń sieciowych. Jak powszechnie wiadomo, w celu poprawnego wyznaczenia wartości wielkości krystalitów metodami dyfrakcji rentgenowskiej, powinno użyć wzorca profilu linii np. LaBe (NIST SRM 660a) w celu wyeliminowania wpływu czynników aparaturowych na poszerzenie linii dyfrakcyjnych. Czy Autor zastosował taką procedurę w swych badaniach np. w publikacjach [2]; [4] i [5]?
6. Str. 67, Fig. 2 w publikacji [1]; str. 78, Fig 1 w publikacji [2]; str. 112, Fig. 1 w publikacji [5], widoczne są nieopisane refleksy co może prowadzić do niejasności w zakresie składu fazowego z uwagi na brak pełnej jednoznacznej identyfikacji.
7. Str. 89, w publikacji [3]; Str. 96, w publikacji [4]; błędnie zapisano symbol grupy

przestrzennej, powinno być *Fd3m*, zamiast *Fd-3m*.

8. W ocenie Recenzenta, jako słabszą stronę w przeprowadzonych badaniach, należy odnotować brak analizy strukturalnej w postaci wyznaczenia parametrów sieciowych i objętości komórki elementarnej czy to z metody TEM czy też XRD. Tym bardziej jest to istotne, bowiem Doktorant sam wskazuje na problem naukowy związany z wpływem metod modyfikacji nanocząstek na ich strukturę krystaliczną, np. w pkt. 2 sformułowanych pytań badawczych (str. 10), czy pisząc: "W przypadku przeprowadzonych badań własnych zaprezentowanych w cyklu artykułów naukowych zastosowano dyfrakcję promieniowania rentgenowskiego w celu określenia składu fazowego, średniej wielkości krystalitów oraz zmian strukturalnych wywoływanych czynnikami zewnętrznymi i modyfikacjami metody syntezy." str. 12. W powyższym kontekście, Recenzent uważa, że opis struktury w oparciu np. o zastosowanie metody Rietvelda do analizy wyników XRD, w znaczący sposób wzbogaciłoby pracę, bowiem byłoby możliwe przeprowadzenie odpowiedniej korelacji pomiędzy metodą syntezy względnie modyfikacji a właściwościami strukturalnymi co pozwoliłoby w lepszym stopniu zrozumieć istniejące zmiany przedstawianych w pracy materiałów. Samo podanie wartości katalogowych jak to autor wykonał np. w publikacji [4]; Str. 96, jest niewystarczające, bowiem są to dane nieudokładnione, a jedynie przytoczone w oparciu o kartoteki ICDD. Stąd też, być może warto jest rozważenia w przyszłych badaniach, że bardzo interesującym naukowo byłoby sprawdzenie czy podczas samej syntezy nanocząstek jak i ich modyfikacji dochodzi do ekspansji względnie kontrakcji sieci krystalicznych i skorelowanie tej wiedzy z innymi badaniami.

Zdaniem Recenzenta, treść rozprawy stanowi zamkniętą całość, a postawione cele zostały w pełni zrealizowane. Rozprawa jest napisana poprawnym technicznie językiem i posiada bardzo starannie opracowaną szatę graficzną, wraz z polskojęzyczną modyfikacją reprodukcji rysunków z literatury angielskojęzycznej oraz stojącą na bardzo wysokim poziomie dokumentację w postaci wykresów, zdjęć i tabel z badań własnych. Według Recenzenta przedstawiona rozprawa doktorska jest bardzo wartościowa i na pewno stanowi podstawę do dalszych badań naukowych zarówno dla Doktoranta, jak i innych badaczy, nie tylko z grupy



badawczej Katedry Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Politechniki Śląskiej.

Na podkreślenie zasługuje również inne osiągnięcia mgr inż. Adriana Radonia jakie zostały zestawione i przedstawione w pracy doktorskiej, min.:

- autorstwo, względnie współautorstwo 46 innych publikacji naukowych opublikowanych w renomowanych czasopismach naukowych o wysokim IF,
- współautorstwo 3 patentów i 5 zgłoszeń tematycznych zestawionych w pracy doktorskiej,
- kierowanie 3 projektami, w tym dwóch (Diamentowy Grant oraz Preludium 21) finansowanych z instytucji zewnętrznych oraz uczestnictwo w 11 projektach badawczo-naukowych,
- nagrody i wyróżnienia w tym stypendium MNiSW dla wybitnych młodych naukowców.

Powyższe, jednoznacznie wskazuje że Pan mgr inż. Adrian Radoń posiada już silnie ugruntowaną pozycję naukową i jest bardzo wartościowym członkiem społeczności naukowej zarówno Sieci Badawczej Łukasiewicz - Instytut Metali Nieżelaznych jak i Katedry Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych Politechniki Śląskiej, o ukształtowanej i dojrzałej osobowości oraz bardzo aktywnej w płaszczyźnie naukowej.

### **5. Ocena i wniosek końcowy**

Podsumowując stwierdzam, że rozprawa jest dobrze ułożona w obecnym stanie wiedzy, została wykonana i napisana na odpowiednim poziomie naukowym i stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Autor wykazał, że posiada szeroką wiedzę teoretyczną i praktyczną w zakresie kształtowania właściwości fizykochemicznych nanocząstek magnetytu za pomocą wybranych metod modyfikacji ich struktury, kształtu i powierzchni.

Dysertacja zawiera obszerny materiał badawczy uzyskany przez Autora w wyniku przeprowadzonych badań opartych o dyfrakcję rentgenowską i transmisyjną mikroskopię elektronową oraz efekt Mössbauera, w połączeniu z badaniami właściwości dielektrycznych, magnetycznych, przewodnictwa elektrycznego oraz aktywności katalitycznej oraz dyskusję mającą swoje umocowanie w cytowanej literaturze, których wyniki zinterpretował i opisał





poprawnie, wyciągając logiczne i praktyczne wnioski, czym udowodnił ponad wszelką wątpliwość, że potrafi samodzielnie prowadzić badania naukowe.

Przedstawione przez Recenzenta uwagi nie wpływają na wysoką jakość pracy, a odnoszą się jedynie do niektórych sformułowań Doktoranta, interpretacji wyników badawczych, warunków prowadzenia eksperymentów, czy też nieświadomych pominięć niektórych faktów dla Autora oczywistych, a nie ujętych w pracy. Uwagi mają charakter dyskusyjny i nie wpływają na moją bardzo pozytywną ocenę.

Wysoko oceniam rozprawę doktorską Pana mgr inż. Adriana Radonia. Autor pracy trafnie wybrał nie tylko tematykę badań, ale również umiejętnie sformułował tezę pracy oraz wnikliwie przeprowadził analizę otrzymanych wyników badań. Zarówno wykonane badania eksperymentalne, jak i przemyślenia przedstawione w pracy wskazują na dojrzałość naukową Doktoranta. Jednocześnie, całkowity imponujący na tym etapie kariery naukowej dorobek naukowy Pana mgr inż. Adriana Radonia, jest bardzo dobrze ukierunkowany i wskazuje na wyraźnie ukształtowany obszar zainteresowań naukowych, a także szerokie holistyczne spojrzenie na problemy badawcze w celu ich rozwiązania oraz umiejętnością skonstruowania dobrze uargumentowanego wyводу naukowego w postaci recenzowanej dysertacji.

**W mojej opinii przedstawiona do recenzji praca doktorska Pana mgr inż. Adriana Radonia pt.: *"Kształtowanie właściwości fizykochemicznych nanocząstek magnetytu za pomocą wybranych metod modyfikacji ich struktury, kształtu i powierzchni"*, jest dziełem dysertabilnym i spełnia wymagania określone w Ustawie o stopniach i tytułach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytułach w zakresie sztuki z dn. 14.03.2003 r. Dz. U. z 2017 r. poz. 1789. W związku z tym wnoszę o przyjęcie rozprawy mgr inż. Adriana Radonia i dopuszczenie jej Autora do publicznej obrony.**

Ponadto stwierdzam, że dysertacja posiada wysoką wartość merytoryczną, naukową i poznawczą, stąd też wnoszę o wyróżnienie rozprawy Pana mgr inż. Adriana Radonia pt.: *"Kształtowanie właściwości fizykochemicznych nanocząstek magnetytu za pomocą wybranych metod modyfikacji ich struktury, kształtu i powierzchni"*.

