



Dziekanat Wydziału Fizyki UW
Seksja ds. pracowniczych
Wpłynęło dn. 29.03.2016
podpis

Instytut Chemii Fizycznej
Polskiej Akademii Nauk

Zakład Procesów Elektrodynamicznych

ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

prof. dr hab. inż. Andrzej Borodziński

Tel. +(48 22) 343 3314
Fax +(48 22) 343 3333
E-mail: aborodzinski@ichf.edu.pl

21 marca 2016

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr inż. Marcina Krajewskiego zatytułowanej:
„Structural and magnetic properties of iron nanowires, iron nanoparticles and
multiwall carbon nanotubes covered by iron oxides”

wykonanej pod kierunkiem prof. dr hab. Dariusza Wasika

Recenzję wykonano dla Wydziału Fizyki, Uniwersytetu Warszawskiego
pismo z dn. 18 stycznia 2016 r.

Recenzowana rozprawa doktorska pana mgr inż. Marcina Krajewskiego jest pracą doświadczalną, dotyczącą sposobu otrzymywania nanodrutów i nanocząstek na bazie żelaza oraz charakteryzacji fizykochemicznej tych nanomateriałów. Została ona wykonana na Wydziale Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego pod kierunkiem prof. dr hab. Dariusza Wasika, specjalisty m. in. w obszarze fizyki ciała stałego.

Strona edytorska rozprawy

Tytuł rozprawy oddaje jej zawartość, a jej układ jest zbliżony do standardowego. Praca jest napisana w języku angielskim, co niewątpliwie poszerzy grono jej czytelników. Na podkreślenie zasługuje jasność sformułowań i poprawność językowa Rozprawy, która liczy 137 stron, składa się z ośmiu głównych rozdziałów, poprzedzonych streszczeniem w języku angielskim i polskim oraz sześciu Dodatków. Wstęp oraz dwustronicowe streszczenie stanowią dobry przewodnik dla czytelnika. Część literaturowa rozprawy opisana jest przejrzyście i wyczerpująco na 48 stronach. Cel pracy sformułowany jest w rozdziale 5, po zakończeniu części literaturowej rozprawy, co ułatwia jego uzasadnienie. W rozdziale 6

dotyczącym części eksperymentalnej autor zamieścił na 10 stronach opis klasycznych metod fizykochemicznych stosowanych do charakteryzacji badanych próbek. Sądzę, że byłoby lepiej umieścić opisy tych metod w części literaturowej dla jasnego oddzielenia od badań własnych opisanych w rozdziałach od 6 do 8.

Opis badań własnych obejmuje część doświadczalną, opis uzyskanych wyników i ich dyskusję oraz zwięzłe Podsumowanie. Na końcu pracy zamieszczona jest obszerna bo licząca 231 pozycji Bibliografia ściśle związana z tematyką rozprawy. Cytowane przez Doktoranta w części referatowej rozprawy pozycje literatury pochodzą przeważnie z ostatnich kilku lat, co świadczy o aktualności tematyki pracy. W pierwszym z sześciu Dodatków mgr inż. Krajewski zamieszcza wykaz stosowanych w pracy skrótów, co ułatwia czytanie pracy. W ostatnim Dodatku znajduje się krótka informacja o dorobku naukowym Doktoranta.

Rysunki i zdjęcia zamieszczone w pracy są dobrej jakości. Schematy są czytelne i przejrzyste wykonane. Edycja pracy jest bardzo staranna i nie budzi zastrzeżeń. Znalazłem w całej Rozprawie tylko kilka niewielkich usterek edytorskich. Do tej części pracy mam następujące drobne uwagi (nieistotne z punktu widzenia merytorycznej oceny rozprawy) takie jak:

- 1) Na schemacie ilustrującym metodę preparatyki nanodrutów żelaza (rys. 25 c) maleńkie pęcherzyki argonu i wodoru są trudno rozróżnialne, gdyż są narysowane podobnymi kolorami (różowym i czerwonym) co zmniejsza czytelność rysunku.
- 2) W całej pracy kolejne równania oznaczone są kolejnymi numerami. Natomiast, w rozdziale 6.2 kolejne równania oznaczano kolejnymi literami alfabetu (A), (B), (C) itp., zamiast kontynuować spójną numerację.
- 3) Mało czytelne jest zaznaczenie skali powiększenia na zdjęciach skaningowej mikroskopii elektronowej i transmisyjnej mikroskopii elektronowej (rysunki: 34a, 34d i 34f).
- 4) Rys. 49 dotyczący wyników badań różnicowej analizy termicznej (DTA) byłby jaśniejszy, gdyby mało widoczne piki endotermiczne, opisywane w tekście na str. 85, zostały oznaczone na tym rysunku, lub przez podanie w tekście zakresu temperatur w których te piki są widoczne.

Strona merytoryczna rozprawy

Rozprawa doktorska mgr inż. Marcina Krajewskiego jest w pełni oryginalna. Tematyka pracy wpisuje się w ważny nurt badawczy związany z syntezą nowych nanomateriałów interesujących z punktu widzenia ich wielu potencjalnych zastosowań, takich

jak: (i) wytwarzanie energii elektrycznej w ogniwach fotowoltaicznych, (ii) magazynowanie energii elektrycznej w bateriach i superkondensatorach, (iii) produkcja pamięci magnetycznych, (iv) produkcja nanorurek węglowych, (v) kataliza, np. wytwarzanie katalizatorów Fichera-Tropscha, (vi) biomedycyna, np. układy magnetycznego dostarczania leków.

Rozdział 1 obejmuje wstęp, w którym Doktorant przedstawił zwięźle niezbędne informacje literaturowe dotyczące nanomateriałów na bazie żelaza, ich otrzymywania i zastosowań, ze szczególnym uwzględnieniem badanych w pracy nanocząstek i nanodrutów żelaza oraz kompozytów nanocząstek tlenków żelaza osadzonych na wielościennych nanorurkach węglowych (MWCNTs). Wstęp ten dobrze wprowadza w tematykę rozprawy, opis jej zakresu oraz najważniejsze zagadnienia w niej poruszone. Na tej podstawie Autor formułuje 6 szczegółowych celów badawczych, które następnie omawia szerzej w rozdziale 5 na zakończenie przeglądu literatury. Dla przejrzystości i spójności rozprawy byłoby lepiej, gdyby Autor wskazał również jeden cel nadrzędny pracy obejmujący te cele szczegółowe i wyjaśnił czym się kierował w doborze preparowanych obiektów. Czy obiekty te były interesujące do konkretnych zastosowań, jaki cel był wygrzewania nanodrutów żelaza w atmosferze argonu zawierającego zanieczyszczenia tlenu i dlaczego w przypadku nanokompozytów na bazie żelaza i wielościennych nanorurek węglowych zostały na tych nanorurkach osadzone tlenki żelaza, a nie żelazo jak w przypadku pozostałych obiektów, tzn. nanodrutów i nanocząstek żelaza?

W rozdziałach 2-4 obejmujących część literaturową Doktorant w sposób kompetentny omówił wybrane zagadnienia niezbędne do zrozumienia opisu i dyskusji badań własnych. W rozdziałach tych zostały wyjaśnione dotychczasowe poglądy na temat mechanizmu samoutleniania żelaza, budowa i metody otrzymywania oraz funkcjonalizacji nanorurek węglowych oraz magnetyzm materiałów. Rozdziały 1-5 pokazują rozległą wiedzę Doktoranta na temat badanych materiałów oraz zjawiska magnetyzmu. Na uwagę zasługuje bardzo przejrzysty opis omawianych zjawisk do czego przyczyniają się między innymi bardzo czytelne i pouczające schematy. Dla jasności rozprawy byłoby lepiej, gdyby Autor zakończył całą część literaturową krótkim podsumowaniem, z którego wynikałoby wprost, jaki obszar badań wymaga dalszej eksploracji.

W części eksperymentalnej rozprawy Autor opisuje stosowane w pracy sposoby otrzymywania preparowania nanodrutów i nanocząstek na bazie żelaza oraz kompozytów nanotlenków żelaza osadzonych na wielościennych nanorurkach węglowych.

Do charakteryzacji katalizatorów Doktorant zastosował cały szereg metod badawczych adekwatnych do postawionych celów, takich jak takich jak skaningowa mikroskopia elektronowa (SEM), transmisyjna mikroskopia elektronowa (TEM), proszkowa dyfraktometria promieniowania X (XRD), sprzężona z spektrometrią dyspersja promieniowania X (EDXS), spektroskopia Ramana, transmisyjna spektroskopia Mössbauera (TMS), analiza termograficzna (TGA), różnicowa analiza termiczna (DTA), magnetometria wykorzystująca drgającą próbkę oraz spektroskopia fotoluminescencyjna. Rozdział ten pokazuje głębokie zrozumienie przez Doktoranta zastosowanych, różnych technik eksperymentalnych. Opis części eksperymentalnej ma prawidłową strukturę i zawiera tylko niezbędne informacje, co świadczy o tym, że Autor dokonał ich odpowiedniej selekcji. Jedyną moją wątpliwość budzi tabela 3 przedstawiająca wyniki składu nanodrutów i nanocząstek żelaza, nie poddawanych utlenianiu, uzyskane metodą EDXS. Niezrozumiałą jest dla mnie wysoki stosunek atomowy tlenu do żelaza w tych materiałach, wynoszący według mego obliczenia: 0,93 dla nanodrutów żelaza i 1,16 dla nanocząstek żelaza. Czy nie jest to związane z widoczną obecnością tlenu na rys. 42a w całym polu widzenia, a nie tylko na badanym nanodrucie żelaza?

W ramach rozprawy doktorskiej Doktorant uzyskał bardzo bogaty, oryginalny materiał doświadczalny. Rezultaty te poszerzają wiedzę na temat wytwarzania nowych nanomateriałów na bazie żelaza, oraz wpływu temperatury utleniania na kształt, morfologię, skład oraz własności magnetyczne i optyczne, są one ważne zarówno z punktu widzenia poznania i zrozumienia mechanizmów ich tworzenia jak i ze względu na możliwości ich zastosowania do produkcji baterii litowo-jonowych jak i superkondensatorów. Otrzymane wyniki zostały opublikowane w 6 artykułach w czasopismach z tzw. listy filadelfijskiej, oraz były prezentowane na 5 międzynarodowych konferencjach. Należy podkreślić, że we wszystkich tych publikacjach i wystąpieniach konferencyjnych pan mgr inż. Marcin Krajewski jest pierwszym autorem. Godna podkreślenia szeroka współpraca Doktoranta z innymi jednostkami badawczymi w kraju i zagranicą, w tym z Tatung University w Taipei na Tajwanie.

Rozprawę doktorską pana mgr inż. Marcina Krajewskiego oceniam bardzo wysoko pod względem merytorycznym. Cele pracy podsumowane we wstępie zostały w pełni zrealizowane, co wymagało od Doktoranta zarówno szerokiej wiedzy teoretycznej jak i dużych umiejętności w prowadzeniu eksperymentów.

Za najważniejsze osiągnięcia rozprawy doktorskiej uważam:

1. Bezpośrednie porównanie własności magnetycznych nanomateriałów na bazie żelaza różniących się kształtem (nanodrutu i nanocząstki) przy zachowaniu niemal identycznych warunków wytwarzania, gdyż jedyna różnica w ich wytwarzaniu polegała na stosowaniu pola magnetycznego lub jego braku. Pozwoliło to na wyjaśnienie mechanizmu tworzenia nanodrutów oraz określenia wpływu ich wydłużonego kształtu na własności magnetyczne.
2. Wyjaśnienie mechanizmu samoutleniania nanodrutów żelaza i wpływu tego procesu na zmiany struktury i morfologii w oparciu o komplementarne i spójne ze sobą wyniki charakterystyki badanych materiałów wieloma metodami fizykochemicznymi.

Podsumowując, uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr inż. Marcina Krajewskiego prezentuje wysoki poziom naukowy. Zawiera komplementarny materiał doświadczalny uzyskany różnymi technikami pomiarowymi, co wskazuje na duży talent Doktoranta jako fizyka doświadczalnika. Prezentowane wyniki dotyczą ważnego problemu samoutleniania się nanodrutów żelaza, są w pełni oryginalne i istotnie poszerzają wiedzę i zrozumienie zjawisk fizycznych w nanomateriałach na bazie żelaza.

Stwierdzam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska w pełni spełnia wymogi formalne i zwyczajowe stawiane przez odnośne przepisy rozprawom doktorskim, a w szczególności stanowi oryginalne rozwiązanie przez doktoranta zagadnienia naukowego oraz wykazuje jej ogólną wiedzę teoretyczną i umiejętność samodzielnego prowadzenia badań naukowych. Wnioskuje zatem do Rady Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie pana mgr inż. Marcina Krajewskiego do publicznej obrony pracy.

Jednocześnie, biorąc pod uwagę wysoką jakość rozprawy doktorskiej pana mgr inż. Marcina Krajewskiego oraz jego dorobek naukowy (6 wydrukowanych publikacji (IF w granicach 0,5-4.5)) chciałabym wystąpić do Rady Wydziału Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego z wnioskiem o wyróżnienie tej pracy.

Andrzej Borodziński