

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Olgi Małgorzaty Łabędź
„Synteza wysokotemperaturowa i badanie właściwości
hybrydowych magnetycznych nanomateriałów węglowych”**

Rozprawa doktorska Pani mgr Olgi Łabędź dotyczy magnetycznych nanomateriałów węglowych odkrytych w roku 1993. Rozprawa dobrze wpisuje się w tematykę syntezy i testowania użyteczności nowych materiałów, których rdzeń zawierający żelazo lub jego tlenki jest szczelnie otoczony warstwą np. grafitu. Ta nowa klasa nanomateriałów jest przedmiotem intensywnych badań prowadzonych w wielu laboratoriach ze względu na potencjalne zastosowania w różnych dziedzinach od terapii i diagnostyki medycznej po katalizę. Z powodu wysokiej reaktywności nanokrystalicznego żelaza w celu zachowania i polepszenia jego superparamagnetycznych właściwości nanocząstki żelaza są obudowywane przez różnego rodzaju niemagnetyczne warstwy buforowe, które redukują oddziaływania magnetyczne i zapobiegają aglomeracji, utlenianiu i korozji żelaza. Wybrany temat pracy jest zatem interesujący naukowo zarówno ze względów technologicznych jak i aplikacyjnych.

Rozprawa doktorska mgr Olgi Łabędź została przygotowana pod kierunkiem naukowym prof. dr hab. Huberta Lange w Pracowni Fizykochemii Nanomateriałów Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego. Rozprawa przedstawiona do recenzji liczy 171 stron i zawiera 5 rozdziałów. W wykazie literatury znajduje się 159 pozycji. Zamieszczone wykresy i fotografie zostały starannie przygotowane. Tekst rozprawy ma logiczny układ i jest starannie zredagowany. Rozprawa ma charakter doświadczalny a znaczna część wyników została już opublikowana w 4 publikacjach w renomowanych czasopismach naukowych oraz była prezentowana na konferencjach naukowych.

Pierwszy rozdział syntetycznie wprowadza w zagadnienie nanokapsulek węglowych wypełnionych materiałem magnetycznym, które od swego odkrycia w roku 1993 w dalszym ciągu skupiają uwagę badaczy. Przejrzyście zostają przedstawione aktualny stan badań w tej

dziedzinie i szczegółowe zagadnienia dotyczące alotropowych odmian węgla i nanomateriałów węglowych, nanomateriałów magnetycznych, nanokapsulek żelazowo – węglowych oraz procedur ich produkcji. Ogólne informacje o badanych materiałach dobrze pokazują jak tematyka pracy odpowiada na potrzeby materiałowe współczesnej terapii medycznej. Na tym tle zostają jasno sformułowane cel i zakres badań. Ambitnym celem jest parametryczna analiza korelacji pomiędzy warunkami syntezy i obróbki nanokapsulek węglowych a ich właściwościami, prowadząca do opracowania i optymalizacji wysokowydajnej i selektywnej metody syntezy nanokapsulek węglowych wypełnionych żelazem.

Interesująco napisany drugi rozdział rozwija dwa główne aspekty podjętych badań, opisując alotropowe odmiany węgla oraz nanomateriały magnetyczne, ich specyficzne właściwości i różne metody ich stabilizacji. Dalsze rozważania zostają zawężone do nanokapsulek węglowych wypełnionych żelazem oraz ich zastosowań biomedycznych. Dopełnieniem tego tematu jest krytyczny przegląd różnorodnych nisko- i wysokotemperaturowych metod wytwarzania nanokapsulek węglowych wypełnionych żelazem.

Podziw budzi znajomość szerokiego widma komplementarnych metod eksperymentalnych zastosowanych w badaniach i ogólnie przedstawionych w rozdziale trzecim. Obok metod analizy plazmy wykorzystanej do produkcji próbek mgr Olga Łabędź opanowała i skutecznie zastosowała metody charakteryzacji materiałów: mikroskopię elektronową oraz spektroskopię rentgenowską, ramanowską, Moessbauera i magnetometrię.

Czwarty rozdział systematycznie przedstawia wartościowe wyniki szczegółowych badań własnych mgr Olgi Łabędź i wykazuje pełne wykorzystanie zakresu możliwości badawczych. Zgromadzone wyniki są prawidłowo analizowane, interpretowane i dyskutowane.

Mgr Olga Łabędź rozwinęła swoją eksperymentalną aktywność w dwóch dziedzinach. Pierwsza koncentruje się na wysokoenergetycznej syntezie magnetycznych nanomateriałów węglowych przy pomocy wyspecjalizowanych technologii: w stacjonarnym wyładowaniu elektrołukowym i w strumieniu plazmy elektrołukowej generowanym przez plazmotron. Drugą ściśle powiązaną dziedziną jest dokładna strukturalna i magnetyczna charakteryzacja wytworzonych materiałów.

Głównym sukcesem technologicznym mgr Olgi Łabędź jest wytworzenie nanokapsulek o stosunkowo wysokiej zawartości żelaza. Kapsułki pochodzące z łuku węglowego wykazują odpowiednio wysokie namagnesowanie nasycenia oraz umiarkowana

koercję. Pętle histerezy są wąskie a stosunek remanencji do namagnesowania nasycenia jest niewysoki. Ponieważ parametry tych nanokapsulek zależą silnie od składu użytej anody, Autorka dokładnie zbadała korelacje pomiędzy parametrami modyfikowanych anod heterogenicznych i homogenicznych z jednej strony a parametrami technologicznymi i właściwościami magnetycznymi. Świadczy to o zrozumieniu podstaw fizycznych użytej technologii oraz o sporej praktyce w jej stosowaniu. Podczas syntezy zastosowała spektroskopową diagnostykę strefy reakcji i wyznaczyła odpowiednie parametry przestrzenne użytego układu pomiarowego.

Diagnostykę spektroskopową zastosowano także do reaktora przepływowego plazmy termicznej. Materiały otrzymane tą metodą wykazują nieco wyższe namagnesowanie nasycenia niż w przypadku łuku węglowego, co można powiązać z korzystniejszym stosunkiem faz żelaza. Można żałować, że nie udało się zmierzyć pętli histerezy i innych parametrów magnetycznych, co umożliwiło by pełniejsze porównanie z nanokapsułkami wytworzonymi w łuku węglowym.

Obok wnikliwej analizy procesów syntezy nanokapsulek węglowych wypełnionych materiałem magnetycznym ważnym osiągnięciem mgr Olgi Łabędź jest dokonanie systematycznej magnetycznej charakteryzacji nowej klasy materiałów, połączonej z analizą mechanizmów kontrolujących procesy magnetyczne.

Dla próbek syntetyzowanych w plazmie indukcyjnej zbadano wpływ domieszkowania krzemem i ośmioma metalami na ich strukturę i makroskopowe parametry magnetyczne. Autorka dokonała bardzo starannej analizy strukturalnej głównie przy pomocy mikroskopii elektronowej i dyfrakcji rentgenowskiej i zidentyfikowała występujące fazy oraz ich składy chemiczne w produktach surowych i poddanych oczyszczaniu. Zbiórcze wyniki są zebrane w Tab. 2 i 3 (str. 141 i 142) określają ponadto względny ubytek żelaza zachodzący podczas oczyszczania.

Mało rozbudowana dyskusja tych interesujących wyników doświadczalnych rodzi pewien niedosyt. Zmniejszenie namagnesowania nasycenia próbek (Rys. 123) oraz zmiana namagnesowania nasycenia żelaza (Rys. 124) zachęcają do rozważenia, który z tych dwóch parametrów jest ważniejszy dla oceny przydatności badanych materiałów.

Zgromadzone wyniki doświadczalne pokazują, że testowane pierwiastki generalnie zmniejszają zawartość zakapsułkowanego żelaza i zdaniem Autorki pogarszają parametry magnetyczne. Stanowi to wartościową wskazówkę do dalszego poszukiwania i rozwijania innych metod polepszających magnetyczne właściwości badanej klasy materiałów.

Ogólna ocena właściwości materiałów domieszkowanych, dokonana przez Autorkę, wydaje się zbyt pesymistyczna, skoro większość pierwiastków domieszkujących powoduje wyraźne obniżenie koercji oraz parametru M_r/M_s , co pokazuje wyraźną tendencję ewolucji tych materiałów ku superparamagnetyzmowi.

Obok makroskopowych badań magnetycznych Autorka słusznie zastosowała spektroskopię Moessbauera. Analiza widm Moessbauera materiału zakapsułkowanego dodatkowo potwierdziła znaczny wzrost zawartości martenzytu kosztem redukcji paramagnetycznego austenitu, zaobserwowany także w dyfraktogramach rentgenowskich. Taka przemiana austenitu w martenzyt, zaobserwowana w materiale wygrzewanym potwierdza pożądaną możliwość polepszenia właściwości nanomagnetycznych kapsułek węglowych.

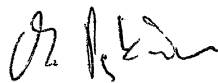
Zapewnie szybkie tempo pisania i korekty rozprawy spowodowało, że np. zabrakło odnośnika do Rys. 24, który został słusznie przytoczony w rozprawie – w kontekście porównania superparamagnetyków i ferromagnetyków. Niezręczne jest także „odwrócenie kierunku pola do wartości H_c (koercja) „. Precyzji zabrakło także w raczej intuicyjnym opisie przemiany martenzytowej (str. 146-7). Na stronie 157 podano błędnie temperaturę wygrzewania jako 680 °C. Nieliczne, na szczęście, usterki redakcyjne nie umniejszają wartości rozprawy.

Na uwagę zasługuje także bogaty dorobek publikacyjny obejmujący 11 prac, których jest współautorką. Powyższe prace były cytowane 23 razy. Mgr Olgi Łabędź jest też współautorką 21 prezentacji na międzynarodowych i krajowych konferencjach naukowych. Ponadto, brała udział w międzynarodowym stażu badawczym (Uniwersytet Paul Sabatier, Tuluza, Francja) i aktywnie uczestniczyła w realizacji licznych projektów badawczych (w tym dwóch własnych).

Rozprawa doktorska mgr Olgi Łabędź przedstawia bogaty i dobrze udokumentowany materiał doświadczalny, który zawiera istotne elementy nowości naukowej i wnosi wkład do poznania i interpretacji syntezy i właściwości fizykochemicznych magnetycznych nanomateriałów węglowych poszerzając dotychczasową wiedzę dotyczącą tych materiałów. Założone cele pracy doktorskiej zostały osiągnięte. Mgr Olga Łabędź wykazała się nie tylko talentem w trudnej syntezie nowych nanomateriałów węglowych, ale także umiejętnością prowadzenia badań fizykochemicznych z użyciem zaawansowanych metod doświadczalnych. Pragnę podkreślić atrakcyjność podjętej tematyki i trafność doboru metod badań

eksperymentalnych. Obszerny materiał zgromadzony podczas przygotowania rozprawy pozwala oczekiwać kolejnych publikacji w najbliższej przyszłości.

Recenzowana rozprawa spełnia wymagania stawiane przez Ustawę o stopniach i tytule naukowym . Stawiam wniosek do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o dopuszczenie mgr Olgi Łabędź do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'O. Łabędź', written in a cursive style.

Prof. ndzw. dr hab. Jan Fulara
Instytut Fizyki PAN
Al. Lotników 32-46 02-668 Warszawa

R e c e n z j a

Rozprawy doktorskiej mgr Olgi Małgorzaty Łabędź

pt. „Synteza wysokotemperaturowa i badanie właściwości hybrydowych magnetycznych nanomateriałów węglowych”

Nanomateriały na bazie węgla, ze względu na swoje unikatowe właściwości i wynikające z nich obecne i potencjalne zastosowania, są jednymi z najbardziej intensywnie badanych układów na przestrzeni ostatnich kilkunastu lat. Np. tylko w 2014 roku pojawiło się ponad 2 tys. doniesień literaturowych poświęconych fullerenom, 12000 na temat nanorurek węglowych i 42000 dotyczących grafenu. Rozprawa doktorska mgr Łabędź wpisuje się w ten szeroki nurt i dotyczy nanokapsulek węglowych wypełnionych żelazem. Zainteresowanie Autorki takimi obiektami wiązało się z dodatkową cechą nanokapsulek, a mianowicie magnetyzmem, za który odpowiedzialny jest rdzeń żelazny. Właściwości ferromagnetyczne nanokapsulek poszerzają znacznie spectrum ich potencjalnych zastosowań. Najciekawszą i najbardziej obiecującą, moim zadaniem, dziedziną, gdzie mogą znaleźć zastosowanie takie materiały jest biomedycyna. Nanokapsułki węglowe wypełnione żelazem (NKW-Fe) mogą być wykorzystane jako kontrasty w obrazowaniu tkanek za pomocą magnetycznego rezonansu jądrowego, zaś po funkcjonalizacji otoczki węglowej mogą posłużyć np. do miejscowego, bardziej precyzyjnego, podawania leków.

Do wytwarzania NKW-Fe Doktorantka wykorzystała dwie strategie: „top-down” i „bottom-up”. W ramach tej pierwszej elektroda grafitowa (anoda) domieszkowana sproszkowanym żelazem sublimowała w łuku elektrycznym i gazowe produkty reagowały ze sobą na peryferiach łuku tworząc między innymi nanokapsułki węglowe z rdzeniem Fe osadzające się na ściankach reaktora. W drugiej metodzie umożliwiającej ciągłą syntezę nanokapsulek pary etanolu wraz ze sproszkowanym żelazem dozowane były do palnika plazmowego, bądź wprowadzane do reaktora z wyładowaniem indukcyjnym a produkty reakcji po zakończeniu eksperymentów zbierano z chłodniejszych ścianek reaktora.

Morfologia uzyskanych produktów była badana z wykorzystaniem skaningowej (SEM) i transmisyjnej (TEM) mikroskopii elektronowej. Na zdjęciach zamieszczonych w rozprawie doktorskiej widoczne są wyraźnie, obok innych nanostruktur węglowych i niezwiązanego żelaza, nanokapsułki węglowe wypełnione żelazem. Doktorantka wygrzewała „surowe” produkty we wrzącym stężonym HNO_3 w celu usunięcia niezwiązanego żelaza oraz żelaza w niecałkowicie zamkniętych kapsułkach. Na zdjęciach TEM oczyszczonych próbek widać liczne nanocząstki żelaza

otoczone szczelną powłoką węglową, które pozostały nienaruszone po wielogodzinnym przebywaniu w tak agresywnym środowisku.

Skład chemiczny surowych jak i oczyszczonych produktów mgr Łabędź ustalała na podstawie pomiarów termogravimetrycznych, zaś do określenia struktury NKW-Fe wykorzystwała rentgenowską dyfraktometrię proszkową, spektroskopię Mössbauera i spektroskopię Ramana. Właściwości magnetyczne uzyskanych nanomateriałów badane były z wykorzystaniem magnetometru wibrującego.

Pomiary magnetyczne próbek surowych jak i oczyszczonych wykazywały znacznie niższe wartości namagnesowania nasycenia niż te jakie obserwuje się w przypadku żelaza będącego w warunkach standardowych ferromagnetykiem (bcc-Fe). Dane te wskazywały na obecność w badanych materiałach γ -Fe, będącego paramagnetykiem, dającego więc tylko przyczynek do masy próbki i obniżającego tym samym sumaryczną wartość namagnesowania nasycenia. Na podstawie analizy dyfraktogramów rentgenowskich i widm Mössbauera Doktorantka potwierdziła obecność γ -Fe i Fe_3C w NKW-Fe. Analizując widma Ramana ustaliła, że otoczki węglowe nanokapsulek mają strukturę grafitu o zróżnicowanym stopniu uporządkowaniu struktury heksagonalnej.

Mgr Łabędź przeprowadziła szereg eksperymentów mających na celu optymalizację procesu wytwarzania dobrze uporządkowanych i odznaczających się najkorzystniejszymi właściwościami magnetycznymi NKW-Fe. Wykonała badania NKW-Fe powstających w wyładowaniu łukowym z anodami grafitowymi homogenicznymi i heterogenicznymi różniącymi się zawartością żelaza, jak również nanokapsulek powstających z etanolu i żelaza w palniku plazmowym i reaktorze z wyładowaniem indukcyjnym. Dla każdej z serii eksperymentów analizowała produkty reakcji pod kątem, składu, morfologii, struktury oraz właściwości magnetycznych wykorzystując do tego celu wspomniane techniki pomiarowe. Doktorantka zebrała bardzo obszerny materiał doświadczalny zilustrowany na ponad 100 rysunkach i przedyskutowany wyczerpująco w rozprawie. Chociaż większość z tych badań była wykonana w laboratoriach zewnętrznych to analiza uzyskanych danych wymagała sumienności i pracowitości, z czego Doktorantka bardzo dobrze się wywiązała.

Z badań przeprowadzonych przez mgr Łabędź wynika, że brak jest wyraźnych korelacji pomiędzy rodzajem elektrod oraz zawartością żelaza w grafitowej anodzie a właściwościami magnetycznymi uzyskanych produktów. Natomiast stosunkowo łatwo można kontrolować rozmiary powstających NKW-Fe. W celu poprawienia właściwości magnetycznych kapsulek Doktorantka wykonała syntezę NKW-Fe w reaktorze z wyładowaniem indukcyjnym w obecności etanolu i żelaza z dodatkiem krzemu, glinu i metali przejściowych mających działanie ferrytotwórcze na odmianę γ -Fe. Wbrew oczekiwaniom nie uzyskała pożądaných rezultatów. Znaczną poprawę właściwości magnetycznych nanokapsulek (wzrost namagnesowania nasycenia i zmniejszenie się koercji) uzyskała Doktorantka wygrzewając próbki w temp. 680°C.

Wiele uwagi w swojej rozprawie poświęciła mgr Łabędź diagnostyce spektroskopowej plazmy w wyładowaniu łukowym i strumieniu plazmy termicznej. Obserwowała widma emisyjne i

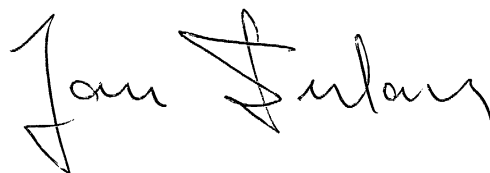
absorpcyjne rodnika C_2 i widmo absorpcyjne Fe I. Podczas syntezy NKW-Fe wykonała szereg pomiarów widm tych indywiduów dla serii anod różniących się zawartością Fe. Z analizy widm rotacyjnych należących do przejścia elektronowego $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ rodnika C_2 wyznaczyła rozkłady przestrzenne gęstości kolumnowych i temperatur rotacyjnych tego rodnika a z analizy widm absorpcyjnych atomowego żelaza jego rozkłady gęstości i temperaturę plazmy. Wyznaczone temperatury różnią się znacznie między sobą, co wskazują na brak równowagi termodynamicznej pomiędzy różnymi stopniami swobody obecnych w wyładowaniu indywiduów. Gęstości kolumnowe Fe przewyższają o rząd wielkości te obserwowane dla C_2 . Fe I obserwuje się na znacznych odległościach (do 50 mm) powyżej wyładowania, zaś w dolnej części łuku tylko do 10 mm. Przeprowadzone przez Doktorantkę badania spektroskopowe plazmy dopełniają obraz uzyskany na podstawie analizy danych pochodzących z pomiarów wykonanych z użyciem wspomnianych wcześniej metod i dają pogląd na złożoność procesu syntezy plazmowej NKW-Fe.

Reasumując, wyniki przeprowadzonych przez mgr Łabędź badań nad nanomateriałami węglowymi stanowiły treść jedenastu prac opublikowanych w zagranicznych czasopismach i jedenastu doniesień na międzynarodowych konferencjach. Wyniki zaprezentowane w czterech pracach zostały omówione szczegółowo w recenzowanej rozprawie doktorskiej. We wstępie Doktorantka dokonała rzetelnego przeglądu literatury nt. węgla i nanomateriałów węglowych w takich aspektach jak: właściwości fizykochemiczne, synteza i zastosowania, ze szczególnym wyróżnieniem magnetycznych nanomateriałów węglowych zawierających żelazo. W części tej zabrakło mi diagramu fazowego Fe-C, który ułatwiłby czytelnikowi zrozumienie prowadzonej w dalszej części pracy dyskusji. Kolejna część rozprawy poświęcona jest metodyce badań, w której Doktorantka w zwięzłej formie opisała metody wykorzystane do badania składu, struktury i właściwości fizykochemicznych NKW-Fe. Najobszerniejsza część rozprawy to „Część Eksperymentalna”, w której Doktorantka przedstawiła uzyskane wyniki i ich dyskusję. Na uwagę zasługuje odwołanie się Doktorantki w dyskusji wyników, do licznych, w tym najnowszych, prac z tej dziedziny. Rozprawę kończą: podsumowanie i wnioski końcowe oraz obszerna bibliografia. Rozprawa przybliży nam perspektywy, a zarazem trudności, jakie wiążą się z tymi interesującymi nanomateriałami-nanokapsułkami węglowymi wypełnionymi żelazem. Dużym walorem rozprawy jest fakt, że dotyczy nowych materiałów, które w przyszłości mogą znaleźć praktyczne zastosowania.

Rozprawa nie jest wolna od drobnych nieścisłości, nieprecyzyjności w opisie, uchybień stylistycznych czy też ograniczonej przejrzystości pod względem edytorskim. Dla zilustrowania tych uwag przytoczę kilka przykładów: stanem podstawowym C_2 jest $X\ ^1\Sigma_g^+$ a nie $a^3\Pi_u$, w paragrafie 2.2 podane są trzy położenia dla których były prowadzone pomiary absorbancji linii Fe I, a na wykresach (rys. 97-100) tych punktów jest znacznie więcej, nie jest też dyskutowana osobliwa, niemonotoniczna zależność gęstości kolumnowych Fe od odległości od środka wyładowania, rozdziały rozprawy nie są wyraźnie wyróżnione względem tekstu.

Recenzowana rozprawa doktorska pomimo drobnych niedociągnięć spełnia wszystkie ustawowe (Dz. U. Nr 65/2003 poz. 595 z późniejszymi zmianami) i zwyczajowe wymagania. Dlatego z pełnym przekonaniem mogę zarekomendować Radzie Naukowej Wydziału Chemii UW przyjęcie rozprawy i dopuszczenie mgr Olgi Łabędź do dalszych etapów przewidzianych w przewodzie doktorskim.

Warszawa, 27 listopada 2015 r.

A handwritten signature in black ink, reading "Jan Śluga". The signature is written in a cursive style with a large, stylized initial "J" and a distinct "Ś" character.

Prof. ndzw. dr hab. Jan Fulara
Instytut Fizyki PAN
Al. Lotników 32-46 02-668 Warszawa

R e c e n z j a

Rozprawy doktorskiej mgr Olgi Małgorzaty Łabędź

pt. „Synteza wysokotemperaturowa i badanie właściwości hybrydowych magnetycznych nanomateriałów węglowych”

Nanomateriały na bazie węgla, ze względu na swoje unikatowe właściwości i wynikające z nich obecne i potencjalne zastosowania, są jednymi z najbardziej intensywnie badanych układów na przestrzeni ostatnich kilkunastu lat. Np. tylko w 2014 roku pojawiło się ponad 2 tys. doniesień literaturowych poświęconych fullerenom, 12000 na temat nanorurek węglowych i 42000 dotyczących grafenu. Rozprawa doktorska mgr Łabędź wpisuje się w ten szeroki nurt i dotyczy nanokapsulek węglowych wypełnionych żelazem. Zainteresowanie Autorki takimi obiektami wiązało się z dodatkową cechą nanokapsulek, a mianowicie magnetyzmem, za który odpowiedzialny jest rdzeń żelazny. Właściwości ferromagnetyczne nanokapsulek poszerzają znacznie spectrum ich potencjalnych zastosowań. Najciekawszą i najbardziej obiecującą, moim zadaniem, dziedziną, gdzie mogą znaleźć zastosowanie takie materiały jest biomedycyna. Nanokapsułki węglowe wypełnione żelazem (NKW-Fe) mogą być wykorzystane jako kontrasty w obrazowaniu tkanek za pomocą magnetycznego rezonansu jądrowego, zaś po funkcjonalizacji otoczki węglowej mogą posłużyć np. do miejscowego, bardziej precyzyjnego, podawania leków.

Do wytwarzania NKW-Fe Doktorantka wykorzystała dwie strategie: „top-down” i „bottom-up”. W ramach tej pierwszej elektroda grafitowa (anoda) domieszkowana sproszkowanym żelazem sublimowała w łuku elektrycznym i gazowe produkty reagowały ze sobą na peryferiach łuku tworząc między innymi nanokapsułki węglowe z rdzeniem Fe osadzające się na ściankach reaktora. W drugiej metodzie umożliwiającej ciągłą syntezę nanokapsulek pary etanolu wraz ze sproszkowanym żelazem dozowane były do palnika plazmowego, bądź wprowadzane do reaktora z wyładowaniem indukcyjnym a produkty reakcji po zakończeniu eksperymentów zbierano z chłodniejszych ścianek reaktora.

Morfologia uzyskanych produktów była badana z wykorzystaniem skaningowej (SEM) i transmisyjnej (TEM) mikroskopii elektronowej. Na zdjęciach zamieszczonych w rozprawie doktorskiej widoczne są wyraźnie, obok innych nanostruktur węglowych i niezwiązanego żelaza, nanokapsułki węglowe wypełnione żelazem. Doktorantka wygrzewała „surowe” produkty we wrzącym stężonym HNO_3 w celu usunięcia niezwiązanego żelaza oraz żelaza w niecałkowicie zamkniętych kapsułkach. Na zdjęciach TEM oczyszczonych próbek widać liczne nanocząstki żelaza

otoczone szczelną powłoką węglową, które pozostały nienaruszone po wielogodzinnym przebywaniu w tak agresywnym środowisku.

Skład chemiczny surowych jak i oczyszczonych produktów mgr Łabędź ustalała na podstawie pomiarów termogravimetrycznych, zaś do określenia struktury NKW-Fe wykorzystwała rentgenowską dyfraktometrię proszkową, spektroskopię Mössbauera i spektroskopię Ramana. Właściwości magnetyczne uzyskanych nanomateriałów badane były z wykorzystaniem magnetometru wibrującego.

Pomiary magnetyczne próbek surowych jak i oczyszczonych wykazywały znacznie niższe wartości namagnesowania nasycenia niż te jakie obserwuje się w przypadku żelaza będącego w warunkach standardowych ferromagnetykiem (bcc-Fe). Dane te wskazywały na obecność w badanych materiałach γ -Fe, będącego paramagnetykiem, dającego więc tylko przyczynek do masy próbki i obniżającego tym samym sumaryczną wartość namagnesowania nasycenia. Na podstawie analizy dyfraktogramów rentgenowskich i widm Mössbauera Doktorantka potwierdziła obecność γ -Fe i Fe_3C w NKW-Fe. Analizując widma Ramana ustaliła, że otoczki węglowe nanokapsulek mają strukturę grafitu o zróżnicowanym stopniu uporządkowaniu struktury heksagonalnej.

Mgr Łabędź przeprowadziła szereg eksperymentów mających na celu optymalizację procesu wytwarzania dobrze uporządkowanych i odznaczających się najkorzystniejszymi właściwościami magnetycznymi NKW-Fe. Wykonała badania NKW-Fe powstających w wyładowaniu łukowym z anodami grafitowymi homogenicznymi i heterogenicznymi różniącymi się zawartością żelaza, jak również nanokapsulek powstających z etanolu i żelaza w palniku plazmowym i reaktorze z wyładowaniem indukcyjnym. Dla każdej z serii eksperymentów analizowała produkty reakcji pod kątem, składu, morfologii, struktury oraz właściwości magnetycznych wykorzystując do tego celu wspomniane techniki pomiarowe. Doktorantka zebrała bardzo obszerny materiał doświadczalny zilustrowany na ponad 100 rysunkach i przedyskutowany wyczerpująco w rozprawie. Chociaż większość z tych badań była wykonana w laboratoriach zewnętrznych to analiza uzyskanych danych wymagała sumienności i pracowitości, z czego Doktorantka bardzo dobrze się wywiązała.

Z badań przeprowadzonych przez mgr Łabędź wynika, że brak jest wyraźnych korelacji pomiędzy rodzajem elektrod oraz zawartością żelaza w grafitowej anodzie a właściwościami magnetycznymi uzyskanych produktów. Natomiast stosunkowo łatwo można kontrolować rozmiary powstających NKW-Fe. W celu poprawienia właściwości magnetycznych kapsulek Doktorantka wykonała syntezę NKW-Fe w reaktorze z wyładowaniem indukcyjnym w obecności etanolu i żelaza z dodatkiem krzemu, glinu i metali przejściowych mających działanie ferrytotwórcze na odmianę γ -Fe. Wbrew oczekiwaniom nie uzyskała pożądaných rezultatów. Znaczną poprawę właściwości magnetycznych nanokapsulek (wzrost namagnesowania nasycenia i zmniejszenie się koercji) uzyskała Doktorantka wygrzewając próbki w temp. 680°C.

Wiele uwagi w swojej rozprawie poświęciła mgr Łabędź diagnostyce spektroskopowej plazmy w wyładowaniu łukowym i strumieniu plazmy termicznej. Obserwowała widma emisyjne i

absorpcyjne rodniaka C_2 i widmo absorpcyjne Fe I. Podczas syntezy NKW-Fe wykonała szereg pomiarów widm tych indywiduów dla serii anod różniących się zawartością Fe. Z analizy widm rotacyjnych należących do przejścia elektronowego $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ rodniaka C_2 wyznaczyła rozkłady przestrzenne gęstości kolumnowych i temperatur rotacyjnych tego rodniaka a z analizy widm absorpcyjnych atomowego żelaza jego rozkłady gęstości i temperaturę plazmy. Wyznaczone temperatury różnią się znacznie między sobą, co wskazuje na brak równowagi termodynamicznej pomiędzy różnymi stopniami swobody obecnych w wyładowaniu indywiduów. Gęstości kolumnowe Fe przewyższają o rząd wielkości te obserwowane dla C_2 . Fe I obserwuje się na znacznych odległościach (do 50 mm) powyżej wyładowania, zaś w dolnej części łuku tylko do 10 mm. Przeprowadzone przez Doktorantkę badania spektroskopowe plazmy dopełniają obraz uzyskany na podstawie analizy danych pochodzących z pomiarów wykonanych z użyciem wspomnianych wcześniej metod i dają pogląd na złożoność procesu syntezy plazmowej NKW-Fe.

Reasumując, wyniki przeprowadzonych przez mgr Łabędź badań nad nanomateriałami węglowymi stanowiły treść jedenastu prac opublikowanych w zagranicznych czasopismach i jedenastu doniesień na międzynarodowych konferencjach. Wyniki zaprezentowane w czterech pracach zostały omówione szczegółowo w recenzowanej rozprawie doktorskiej. We wstępie Doktorantka dokonała rzetelnego przeglądu literatury nt. węgla i nanomateriałów węglowych w takich aspektach jak: właściwości fizykochemiczne, synteza i zastosowania, ze szczególnym wyróżnieniem magnetycznych nanomateriałów węglowych zawierających żelazo. W części tej zabrakło mi diagramu fazowego Fe-C, który ułatwiłby czytelnikowi zrozumienie prowadzonej w dalszej części pracy dyskusji. Kolejna część rozprawy poświęcona jest metodyce badań, w której Doktorantka w zwięzłej formie opisała metody wykorzystane do badania składu, struktury i właściwości fizykochemicznych NKW-Fe. Najobszerniejsza część rozprawy to „Część Eksperymentalna”, w której Doktorantka przedstawiła uzyskane wyniki i ich dyskusję. Na uwagę zasługuje odwołanie się Doktorantki w dyskusji wyników, do licznych, w tym najnowszych, prac z tej dziedziny. Rozprawę kończą: podsumowanie i wnioski końcowe oraz obszerna bibliografia. Rozprawa przybliżyła nam perspektywę, a zarazem trudności, jakie wiążą się z tymi interesującymi nanomateriałami-nanokapsułkami węglowymi wypełnionymi żelazem. Dużym walorem rozprawy jest fakt, że dotyczy nowych materiałów, które w przyszłości mogą znaleźć praktyczne zastosowania.

Rozprawa nie jest wolna od drobnych nieścisłości, nieprecyzyjności w opisie, uchybień stylistycznych czy też ograniczonej przejrzystości pod względem edytorskim. Dla zilustrowania tych uwag przytoczę kilka przykładów: stanem podstawowym C_2 jest $X\ ^1\Sigma_g^+$ a nie $a^3\Pi_u$, w paragrafie 2.2 podane są trzy położenia dla których były prowadzone pomiary absorbancji linii Fe I, a na wykresach (rys. 97-100) tych punktów jest znacznie więcej, nie jest też dyskutowana osobliwa, niemonotoniczna zależność gęstości kolumnowych Fe od odległości od środka wyładowania, rozdziały rozprawy nie są wyraźnie wyróżnione względem tekstu.

Recenzowana rozprawa doktorska pomimo drobnych niedociągnięć spełnia wszystkie ustawowe (Dz. U. Nr 65/2003 poz. 595 z późniejszymi zmianami) i zwyczajowe wymagania. Dlatego z pełnym przekonaniem mogę zarekomendować Radzie Naukowej Wydziału Chemii UW przyjęcie rozprawy i dopuszczenie mgr Olgi Łabędź do dalszych etapów przewidzianych w przewodzie doktorskim.

Warszawa, 27 listopada 2015 r.

A handwritten signature in blue ink, reading "Jan Zulew". The signature is written in a cursive, flowing style.