

Warszawa 30 grudnia 2025

Recenzja Rozprawy Doktorskiej magister Agnieszki Lech
pt: „Wytwarzanie i badanie nanodrutów metalicznych modyfikowanych powłokami
tlenkowymi i organicznymi”

Dostępność zaawansowanych technik badawczych umożliwia dogłębne poznanie właściwości materiałów oraz określić wpływ ich składu i struktury na cechy, które wykazują. To otwiera drzwi do projektowania materiałów o bardzo specyficznych parametrach, które można dość szybko i w łatwy sposób dostosowywać do zaistniałych potrzeb. Ostatnio dużym zainteresowaniem cieszą się materiały hybrydowe. Łączenie kilku składników w skali nanometrycznej, w odróżnieniu od typowych makroskopowych materiałów kompozytowych, poprawia lub nadaje im nowe właściwości np. optyczne, mechaniczne czy wpływa na ich morfologię. Ciekawość badaczy, zapotrzebowanie wynikające z potrzeb przemysłu wraz z postępem technologicznym, jest siłą napędową w wytwarzaniu nowych materiałów lub odkrywaniu nowych unikalnych cech tych już znanych poprzez ich modyfikację. W ten nurt badań wpisuje się rozprawa doktorska magister Agnieszki Lech zatytułowana „Wytwarzanie i badanie nanodrutów metalicznych modyfikowanych powłokami tlenkowymi i organicznymi” wykonana pod kierunkiem prof. dr hab. Grzegorza Celichowskiego w Katedrze Technologii i Chemii Materiałów Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. Doktorantka bazując na doświadczeniu grupy badawczej, w której realizowała swoją tematykę, podjęła się udoskonaleniu procedury syntezy nanodrutów srebra i modyfikacji ich powierzchni cienką warstwą na bazie tlenku cyny(IV) oraz zaproponowała oryginalne wykorzystanie tego układu do przygotowania powłok przeciwooblodzeniowych. Ponadto opracowała sposób unieruchamiania cienkiej warstwy związków organicznych zawierających grupy tiolowe na powierzchni drutów srebra i opisała ich właściwości i zastosowanie.

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska to monografia składająca się z krótkiego wstępu wprowadzającego czytelnika w zagadnienia będące przedmiotem badań i dziesięciu rozdziałów w typowym układzie z podziałem na dwie części: teoretyczną (rozdziały od 1 do 3) i doświadczalną

(rozdziały 4-10). Pracę rozpoczyna przegląd literaturowy, w którym Doktorantka szczegółowo opisała stan wiedzy dotyczący metod syntezy nanodrutów srebra (AgNWs), roli składników mieszanin reakcyjnych. Wyróżniła sposób otrzymywania AgNWs na drodze chemicznej redukcji azotanu srebra w polialkoholach. Dogłębnie opisała właściwości optyczne i elektryczne takich struktur. W zwięzły sposób przedstawiła zastosowanie AgNWs, w tym do otrzymywania giętkich i przezroczystych elektrod wykorzystywanych w urządzeniach optoelektronicznych, jako platform do budowy sensorów, czy dodatku do przygotowania funkcjonalnych tekstyliów. Kolejny rozdział poświęciła strukturom typu metaliczny rdzeń-powłoka tlenkowa lub organiczna oparta na związkach zawierających grupy funkcyjne, w których kluczowym elementem jest siarka. Opisała właściwości fizykochemiczne takich układów, możliwości sterowania grubością otrzymywanych powłok wraz z ich zastosowaniem, m. in. jako katalizatory, podłoża do wzmacnianej powierzchnią spektroskopii Ramana. Za bardzo cenne uważam komentarze Doktorantki do opisanych w literaturze doniesień o właściwościach wybranych układów oraz o potencjalnych możliwościach zmiany niektórych parametrów, aby uzyskać nanostruktury o pożądanych cechach.

Część doświadczalną rozpoczyna rozdział 4, w którym jasno została sformułowana teza i cel pracy wraz z uszczegółowieniem kolejnych podejmowanych etapów pracy.

W rozdziale 5 i 6 Doktorantka wymieniała wszystkie stosowane odczynniki i techniki badawcze wraz z krótką informacją w jakim celu zostały one wykorzystane.

Prezentacja wyników własnych rozpoczyna opis optymalizacji syntezy nanodrutów srebra polegający na weryfikacji zastosowanego polimeru kierującego wzrost nanodrutów – poliwinylpirolidonu o różnej masie cząsteczkowej i charakterystyka morfologii oraz właściwości optycznych otrzymanych AgNWs, w tym położenia pasma zlokalizowanego rezonansu plazmonowego (LSPR). W kolejnym kroku wybrane nanodruły srebra zmodyfikowane zostały tlenkiem cyny(IV) na drodze jedno- i wieloetapowej syntezy. Możliwość sterowania grubością powłoki tlenkowej uzyskano w przypadku syntezy wieloetapowej, a tym samym możliwość zmiany położenia pasma LSPR. Tak uzyskaną strukturę rdzenia metalicznego otoczonego powłoką tlenkową poddano kolejnej modyfikacji – procesowi silanizacji za pomocą okta-decylo-trichlorosilanu (ODTS) lub 1H,1H,2H,2H perfluorodecylo-trichlorosilanu (FDTS). Wytworzona z tego materiału cienka powłoka wykazała właściwości przeciwbłędzeniowe, gdyż możliwe było wykorzystanie pasma LSPR do wzbudzenia fotonów i w konsekwencji lokalne

podgrzanie powierzchni, zaś rozwinięta i hydrofobowa powierzchnia tlenkowa uniemożliwiła zwilżanie, co w konsekwencji umożliwiło łatwe usuwanie powstałych kropeł wody.

Kolejnym wyzwaniem podjętym przez Doktorantkę było otrzymanie elektrod o małym oporze na bazie nanodrutów srebra i stabilnie działających w czasie. Podjęła ona próbę wymiany integralnej otoczki poliwinylpirolidonu kierunkującej wzrost nanodrutów srebra na cienką warstwę na bazie związków organicznych tj. glikol merkaptopolietylenowy (PEG) lub 2-merkptoetanosulfonianu sodu (MESNa) oraz oczyszczenia zawiesin AgNWs z innych nanostruktur. W przypadku modyfikacji AgNWs za pomocą PEG na wszystkich zamieszczonych zdjęciach STEM widoczne są zanieczyszczenia z postaci innych nanostruktur oraz wraz ze wzrostem ilości grup funkcyjnych na nm^2 wzrasta tendencja do agregacji nanodrutów. Doktorantka opracowała też metodę modyfikacji AgNWs za pomocą MESNa i wyznaczyła ilość cząsteczek MESNA na powierzchnię 1 nm^2 nanostruktury metodą Ellmana. Wykazała, że taki materiał może być użyty do przygotowania przezroczystych elektrod.

Rozprawę doktorską kończy zwięzłe podsumowanie i wnioski.

Praca w dużej części napisana jest w zrozumiały sposób, niemniej jednak Doktorantka nie ustrzegła się niedociągnięć. W przedstawionej do recenzji rozprawie można znaleźć kilka niefortunnnych zapożyczeń z języka angielskiego. Autorka używa słowa „deponować” zamiast osadzać, „nanorodsy” zamiast nanopręty, czy też post-syntetyczny, depozycja. Odnoszę też wrażenie, że w przypadku przeglądu literatury zastosowane zostało tłumaczenie maszynowe bez późniejszej korekty językowej, czego przykładem mogą być zdania „Znaczenie środowiskowe SnO_2 podkreślili Selvam i współpracownicy, którzy zastosowali zieloną syntezę z użyciem ekstraktów roślinnych.”, „Wykazano, że można uzyskać powłoki o grubości od 2 do 13 nm, a napromieniowanie mikrofalowe znacząco poprawia stabilność w roztworach biologicznych. Cząstki o grubszych powłokach były odporne na roztwory cyjanku do 0,1% wag.”. Ponadto wkradło się kilka błędów językowych i interpunkcyjnych oraz pomyłki w nazewnictwie związków chemicznych (str. 91, 97).

Po wnikliwej lekturze niniejszej pracy nasunęło mi się kilka pytań i kwestii do dyskusji. W pracy Autorka operuje stężeniem zawiesin podawanych w ppm bez informacji w jaki sposób to kontroluje. Dopiero na stronie 102 czytelnik dowiaduje się, że próbki nanodrutów są suszone i ważone, dlaczego tej informacji zabrakło w rozdziale 6.

W streszczeniu na stronie 16 znaleźć można informację, że do modyfikacji powierzchni nanodrutów użyto glikolu merkaptopolietylenowego, zaś w spisie używanych odczynników na stronie 71 oraz przy opisie procedury modyfikacji na stronie 99 jest wymieniony glikol polietylenowy. Proszę o informację, który związek był używany podczas wykonywania eksperymentów.

W opisie metod na stronie 73 techniki DLS Doktorantka wprowadza nazwę potencjału Dzeta, następnie stosuje w podpisie rysunku 43 ten sam termin, zaś w tekście opisuje „zależność potencjału zeta”. Proszę o komentarz.

Na rysunku 36 przedstawiono obrazy SEM nanodrutów srebra, na których skala jest nieczytelna, zaś na kilku kolejnych rysunkach np. 38, 39, 42 nie zamieszczono informacji o technice obrazowania.

Na wykresach przedstawiających widma UV-Vis np. rys. 37, 40, 44, 46 przedstawiano cały zakres pomiarowy 200-900 nm, ale omawiano jednak tylko jego fragment dotyczący położenia pasm LSPR AgNWs. Moim zdaniem korzystniejsze byłoby zawężenie tego zakresu oraz ograniczenie ekstynkcji do wartości 1, co uwypukliłoby zmiany położenia pasm LSPR w zależności od modyfikacji AgNWs warstwą tlenkową.

Czy wyznaczono grubość otoczki tlenku cyny(IV) pokrywającej nanocząstki srebra przedstawione na rysunku 42?

Proszę o uzasadnienie dlaczego w tabeli 4 umieszczono teoretyczne wartości grubości warstw tlenku cyny(IV) na nanodrutach srebra zamiast tylko ilości użytych reagentów. Przeprowadzony eksperyment wykazał, że otrzymano warstwy o innych grubościach niż te zakładane.

Czy wyznaczono grubości warstw tlenku cyny(IV) na AgNWs otrzymanych na drodze syntezy wieloetapowej?

Czy został wykonany eksperyment jaki wpływ mają AgNWs@SnO₂ bez modyfikowania ich związkami perfluorowanymi na możliwość ich zastosowań do wytwarzania warstw przeciwooblodzeniowych?

Czy przy wytwarzaniu powłok przeciwooblodzeniowych jest szansa na wyeliminowanie związków perfluorowanych, które niekorzystnie wpływają na środowisko i zapewnienie odpowiedniej hydrofobowości powierzchni poprzez rozwinięcie powierzchni tlenku cyny(IV)?

W rozprawie nie znalazłam informacji ile cykli zamrażania i rozmrażania wytrzyma powłoka

przeciwooblodzeniowa bez utraty swoich właściwości?

Na rysunku 49 Doktorantka przedstawiła korelację maksimum absorpcji dla nanodrutów srebra modyfikowanych warstwą tlenku cyny(IV) z maksimum emisji widma dla użytego lasera o długości fali 405 nm. Niestety moim zdaniem te maksima nie pokrywają się, proszę o komentarz.

Ubytki mas przedstawione na rysunku 56 dla próbki AgNWs@MESNa są bardzo małe. Czy zasadne byłoby porównanie zachowania tej próbki z próbką AgNWs@PVP i czy w ten sposób można by uzyskać więcej informacji niż przy porównaniu dla czystych związków PVP i MESNa? Czym różni się widmo na rys 58 i 61? Czy można byłoby pozostawić w pracy jedynie rysunek 62 przedstawiający porównanie 3 badanych próbek?

Do wyznaczania ilości unieruchomionych cząsteczek MESNa na nanodrutach srebra Doktorantka wykorzystwała metodę Ellmana. W pracy brak jest wyników pomiarowych zarejestrowanych absorbancji dla próbek zawierających różne ilości MESNa na podstawie, których powstał wykres umieszczony na rysunku 65.

Na rysunku 68 Doktorantka przedstawiła zależność oporu od przezroczystości elektrody przygotowanej przez naniesienie na powierzchnie szkła nanodrutów srebra modyfikowanych MESNa. W tekście zaś odwołuje się do rezystancji i rezystancji powierzchniowej, proszę o uściślenie i komentarz.

Rozdział 9 kończy stwierdzenie, że otrzymana przezroczysta elektroda na bazie AgNWs@MESNa może być stosowana w elastycznej elektronice i optoelektronice. Proszę o porównanie do popularnie stosowanych dzisiaj elektrod ITO.

Podsumowanie

Po zapoznaniu się z treścią rozprawy doktorskiej mogę stwierdzić, że Doktorantka posiada merytoryczne przygotowanie do prowadzonych przez siebie badań. Do opisu wstępu literaturowego wybrano najistotniejsze prace z zakresu prowadzonej przez Doktorantkę tematyki badawczej. Właściwości fizykochemicznych wytworzonych nanodrutów srebra modyfikowanych w kontrolowany sposób warstwami tlenku cyny(IV) lub merkaptotanosulfonianu sodu zostały zaplanowane metodologicznie i wyznaczone za pomocą odpowiednio dobranych technik pomiarowych. W przedstawionej do recenzji pracy Doktorantka zaproponowała oryginalne

