



UNIwersytet
Warszawski

Wydział Chemii



Dr hab. Jan Krajczewski
Pracownia Oddziaływań Międzycząsteczkowych i Spektroskopii
Wydział Chemii
Uniwersytet Warszawski
Ul. Pasteura 1,
02-093 Warszawa, Polska

Warszawa, 18.12.2025

Recenzja
Rozprawy doktorskiej Pani mgr Agnieszki Lech

Rozprawa doktorska Pani mgr Agnieszki Lech, zatytułowana „Wytwarzanie i badanie nanodrutów metalicznych modyfikowanych powłokami tlenkowymi i organicznymi” została przygotowana pod kierunkiem Prof. dr hab. Grzegorza Celichowskiego w Katedrze Technologii i Chemii Materiałów Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego. Przedmiotem rozprawy jest wytwarzanie nanodrutów srebra oraz modyfikacja powierzchni nanodrutów tlenkiem cyny (IV) oraz powłokami organicznymi. Nanodruły srebra należą do materiałów jednowymiarowych o bardzo ciekawych właściwościach. Materiały te wykazują właściwości plazmonowe oraz cechują się doskonałą przewodnością elektryczną. Modyfikacja ich powierzchni pozwala poprawić inne parametry takie jak trwałość czy stabilność. Dlatego też temat rozprawy doktorskiej wpisuje się w aktualne trendy badawcze w dziedzinie nanotechnologii oraz chemii materiałowej.

Recenzowana rozprawa doktorska jest napisana w języku polskim, ma układ klasyczny. Praca jest napisana starannie, dobrym i poprawnym językiem obowiązującym w dziedzinie. Znalazłem jedynie kilka drobnych literówek takich jak: rzędu milion – zamiast rzędu miliona (strona 32, wers 7); światło lesera – zamiast światło lasera (strona 72, wers 8); Tucovej i współpracownicy – zamiast Tucovej i współpracowników (strona 57, wers 24), widem światła lasera – zamiast widmem światła lasera (podpis Rysunku 49, strona 93), czy jeden błąd edytorski: „Dopisać z publi 740 i pełne nazwy” strona 112, wers 9.

Dysertacja zawiera 136 stron, podzielonych na dwie główne części: część teoretyczną oraz część eksperymentalną i dzieli się na 10 głównych rozdziałów. Część teoretyczna pracy bazuje na 77 pozycjach literaturowych. Wiele z cytowanych pozycji, to publikacje z ostatnich lat. Tak, więc dobór literatury jest właściwy i świadczy o dobrej znajomości literatury przedmiotu. W pierwszym rozdziale w obszerny, ale i przejrzysty sposób Doktorantka opisuje metody syntezy i właściwości nanodrutów



UNIwersytet
Warszawski

Wydział Chemii



srebra. Drugi rozdział poświęcony jest nanostrukturom core-shell (rdzeń-otoczka) oraz omawia możliwe modyfikacje otoczki i potencjalne zastosowania tak zmodyfikowanych nanostruktur. Szczególnie wnikliwie opisano nanostruktury pokryte tlenkiem cyny (IV) oraz organicznymi warstwami, głównie merkaptopolietylenoglikolem oraz 2-merkaptoetanosulfonianem sodu. Na tej podstawie Doktorantka przedstawia wnioski z analizy literatury w zakresie wytwarzania i stosowania nanodrutów srebra oraz wytwarzania struktur core@shell z uwzględnieniem organicznej modyfikacji. Doktorantka wskazuje na celowość i potrzebę badań związanych z kształtowaniem właściwości nanodrutów srebra tak by te jak najbardziej odpowiadały specyficznym potrzebom. Można to osiągnąć przez precyzyjne sterowanie położeniem maksimum rezonansu plazmonowego, co jest możliwe przez wytwarzanie powłok tlenkowych o odpowiednich parametrach. Natomiast organiczna modyfikacja powierzchni nanostruktur pozwala na odpowiednie dostosowanie właściwości fizykochemicznych, takich jak hydrofilowość, co zwiększa ich kompatybilność z innymi materiałami, a tym samym rozszerza ich możliwości aplikacyjne.

W części eksperymentalnej Pani mgr Lech opisuje tezę, cel oraz cele szczegółowe prowadzonych badań wraz z zakresem prowadzonych prac oraz wraz z spisem wykorzystanych odczynników i materiałów oraz opisuje wykorzystane techniki badawcze oraz stosowaną aparaturę.

Rozdział 7 poświęcony jest optymalizacji syntezy nanodrutów srebra. Doktorantka na metodę syntezy wybrała metodę poliolową w glikolu etylenowym. Reakcje prowadzono w ustalonych warunkach w reaktorze laboratoryjnym Reactor-Ready (Radleys). Proces optymalizacji opierał się na doborze masy cząsteczkowej stosowanego stabilizatora. Analizowano morfologię nanodrutów powstałych przy użyciu PVP o masie 55KDa oraz 360KDa oraz w mieszaninie obu tych polimerów w stosunku wagowym 1:1. Analiza zdjęć SEM pozwoliła stwierdzić, że monodispersyjne pręty srebra o długości około 70 μm uzyskano przy zastosowaniu mieszaniny PVP. Doktorantka przygotowała charakterystyki optyczno – strukturalne otrzymanych nanodrutów: optyczna charakteryzacja bazuje na pomiarze widm zawiesin w zakresie widzialnym, strukturalna zaś na pomiarach TEM. Na podstawie zdjęć mikroskopowych skonstruowano histogramy przedstawiające rozkład średnic nanodrutów. Podsumowując tę część Pani mgr Lech dokonała optymalizacji syntezy nanodrutów srebra badając wpływ masy cząsteczkowej stosowanego stabilizatora na morfologię uzyskiwanych nanodrutów srebra. Szkoda, że w pracy zabrakło zdjęć TEM i histogramów dla nanodrutów uzyskanych z wykorzystaniem PVP o masie 360 kDa, choć widma elektronowe przedstawiono dla wszystkich badanych układów. W tym miejscu można postawić pytanie, czy rozważano również wpływ innych parametrów syntezy, czy takie parametry jak temperatura, szybkość mieszania czy stosunek reagentów, mogłyby także wpływać



UNIwersytet
Warszawski

Wydział Chemii



na uzyskiwane struktury nanodrutów. Jeśli zbadano, że te czynniki nie wpływają na produkt to nie wspomniano o tym w tekście. Jako najjaśniejszy punkt tej części pracy oceniam opracowanie wydajnej metody syntezy nanodrutów srebra w dużej skali. Jak bowiem wiadomo, typowo opracowane i zoptymalizowane syntezy nie są skalowalne i otrzymywanie większych ilości nanostruktur jest problematyczne.

Kolejny rozdział poświęcony jest wytwarzaniu nanostruktur typu core-shell AgNWs@SnO₂. Początkowo Doktorantka stosuje modelowe, sferyczne nanocząstki. Osadzanie warstwy tlenku cyny (IV) przeprowadzono metodą chemiczną z zastosowaniem cynianu sodu. Wytworzenie warstwy SnO₂ potwierdzono zdjęciami TEM, widmem elektronowym oraz pomiarem średnicy hydrodynamicznej. Zbadano także trwałość uzyskanych nanostruktur w różnych warunkach pH oraz wyznaczono punkt izoelektryczny. Tą samą metodę wykorzystano do pokrywania nanodrutów Ag. Uzyskane wyniki pokazały jednak, że zwiększenie stężenia roztworu cynianu sodu nie prowadzi do wzrostu grubości warstwy, natomiast skutkuje powstawaniem sferycznych nanocząstek SnO₂, które nie są związane z powierzchnią drutów. Dlatego też Doktorantka postanawia zastosować wieloetapowy proces osadzania SnO₂. Ta strategia pozwala na równomierne i kontrolowany przyrost warstwy tlenkowej na powierzchni nanodrutów srebra. Potwierdzono to zdjęciami TEM oraz pomiarami optycznymi. Także tutaj brakuje zdjęć TEM dla warstwy SnO₂ o różnej grubości, w tekście nie znalazłam także końcowej, zmierzonej grubości osadzonej warstwy, mimo że w tekście są informacje jak to można policzyć. Uzyskane nanodruły srebra z powodzeniem wykorzystano do wytworzenia warstw antyoblodzeniowych po uprzedniej modyfikacji związkami fluoro- i alkilosilanowymi, co prowadzi do uzyskania właściwości superhydrofobowych. Przedstawione wyniki wskazują, że oświetlanie laserem materiału wpływa na szybkie usunięcia oblodzenia. Konstrukcja tego typu podłoża była możliwa, dzięki dużej kompatybilności nanodrutów srebra z innymi materiałami, o czym Pani mgr Lech wspomina w części teoretycznej.

Następny rozdział opisuje badania nad organicznymi modyfikacjami powierzchni nanodrutów srebra. W tej części starano się usunąć nadmiar PVP, gdyż nadmiar stabilizatora może pogarszać ich właściwości, jak choćby zmniejszać przewodnictwo elektryczne nanostruktur. Jako „zastępcze” ligandy postanowiono wybrać PEG (polietylenoglikol) oraz MESNa (2-merkaptotanosulfonian sodu). Ponownie, pierwsze badania prowadzono wobec modelowego układu sferycznych nanocząstek srebra. Badano wpływ stabilizatora już na etapie syntezy, MESNa był obecny w mieszaninie reakcyjnej podczas redukcji jonów Ag⁺. Zaobserwowano, że obliczony stopień pokrycia wpływa na wielkość



UNIwersytet
Warszawski

Wydział Chemii



uzyskiwanych nanocząstek. Następnie nanodrutu srebra modyfikowano powierzchniowo PEG-iem. Bazując na zdjęciach TEM badano wpływ ilości zaadsorbowanych cząstek PEG-u na uporządkowanie warstw. Na tej podstawie określono optymalne powierzchniowe stężenie modyfikatora, powyżej którego następuje aglomeracja. Jako, że w literaturze do tej pory nie opisano modyfikacji powierzchni nanodrutów srebra MESNa, Doktorantka przeprowadziła takie próbki. Modyfikacje powierzchni potwierdzono wieloma technikami pomiarowymi takimi jak: spektroskopia w świetle widzialnym, mikroskopia TEM, termograwimetria, spektroskopia IR i ramanowska, oraz metodą spektroskopii rentgenowskiej z dyspersją energii (EDS). Na podstawie uzyskanych wyników określono powierzchnie właściwą nanodrutów dostępną do modyfikacji i określono optymalną ilość MESNa do modyfikacji. Analiza zdjęć SEM wykazała, że odpowiednia modyfikacja nanodrutów umożliwia uzyskanie materiału o wysokiej czystości, bez wtórnych nanostruktur, co umożliwia wytwarzania przezroczystych powłok przewodzących, które łączą wysoką transmitancję optyczną z niską rezystancją powierzchniową.

Pracę oceniam pozytywnie. Doktorantka zrealizowała zaplanowany plan badawczy, uzyskała nanodrutu srebra z dobrą wydajnością w bardzo dużej skali. Zoptymalizowała metodę pokrywania uzyskanych nanostruktur warstwą SnO₂, w taki sposób, żeby móc w pełni kontrolować położenie maksimum pasma plazmonów powierzchniowych. Dzięki, temu możliwe było opracowanie nowatorskiego materiału antyoblodzeniowego. Następnie, modyfikowała powierzchnię nanodrutów warstwami organicznymi, co pozwoliło uzyskać powłoki przewodzące o odpowiednich parametrach. Mam jednak wobec pracy kilka krytycznych uwag oraz pytań:

- Fiszki, czyli Rysunki 17 – 23 przedstawiają przykłady zastosowań nanodrutów srebra, zawierają liczbę publikacji, ilość cytowań oraz ilość patentów, brak jednak źródeł tych danych;

- Widma na Rysunkach 37, 40, 44 i 46 są zmierzone w dość szerokim zakresie, natomiast widma 51 oraz 54 w węższym, bo od 300nm. Doktorantka, jako maksima pochodzące od nanodrutów odnosi się do wartości nie mniejszych niż 350nm. Jaki jest cel prezentowania zakresu o mniejszej długości; skoro pomiary były przeprowadzane w kuwetach kwarcowych, co odpowiada za wzrost absorpcji w tym zakresie, dla niektórych materiałów. Dodatkowo widma nanodrutów w zakresie widzialnym jest podpisana, jako: Zależność absorpcji od długości fali dla..., wydaje się, że lepiej było by: Widma ...

- Doktorantka stwierdza, że na Rysunku 49 (błąd w podpisie rysunku), widoczna jest ścisła korelacja maksimum absorpcji ($\lambda_{\text{max}} \approx 405 \text{ nm}$) z widmem lasera, z Rysunku natomiast widać, że maksimum emisji lasera przypada na minimum absorpcji materiału. W jaki sposób wyznaczono wartość absorpcji rzędu 25, która znacząco wykracza poza typowy zakres pomiarowy UV–Vis?;



UNIwersytet
Warszawski

Wydział Chemii



- Doktorantka do oczyszczania uzyskanych nanodrutów srebra stosuje wodę amoniakalną, co prowadzi do rozpuszczenia osadu chlorku srebra. Widmo drutów przed i po czyszczeniu różni się intensywnością. Z czego to wynika? Proszę omówić wpływ amoniaku na nanodrutu srebra;

- Podpisy pod rysunkami 58, 59, 60, 61 i 63 pojawiają się pleonazmy, takie jak ‘widmo spektroskopii FTIR’ oraz ‘widma spektroskopii Ramana’.

Przedstawione komentarze i uwagi krytyczne mają charakter dyskusyjny i nie wpływają na ogólny dobry odbiór pracy.

Podsumowując, przedstawiona do recenzji rozprawa oraz zaprezentowane w niej wyniki badań stanowią istotny wkład w rozwój badań nad metalicznymi nanostrukturami modyfikowanymi powłokami tlenkowymi i organicznymi. Praca doktorska zatytułowana „Wytwarzanie i badanie nanodrutów metalicznych modyfikowanych powłokami tlenkowymi i organicznymi” spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz.U. 2018, poz. 1668 z późn. zm.) i wnoszę do Komisji Uniwersytetu Łódzkiego ds. stopni naukowych w dyscyplinie nauki chemiczne o dopuszczenie Pani mgr Agnieszki Lech do dalszych etapów postępowania w sprawie nadania stopnia doktora.

Dr hab. Jan Krajczewski