



prof. dr hab. inż. Marcin Kozanecki e-mail:
marcin.kozanecki@p.lodz.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej Pani mgr Agnieszki Lech zatytułowanej :

"Wytwarzanie i badanie nanodrutów metalicznych modyfikowanych powłokami tlenkowymi i organicznymi."

Pani mgr Agnieszka Lech przygotowała swoją rozprawę doktorską w Katedrze Technologii i Chemii Materiałów, Wydziału Chemii, Uniwersytetu Łódzkiego pod opieką prof. dr hab. Grzegorza Celichowskiego. Katedra Technologii i Chemii Materiałów jest dobrze rozpoznawalnym ośrodkiem badawczym na arenie międzynarodowym, a profesor Celichowski, którego zainteresowania naukowe wykraczają znacząco poza ramy nauk chemicznych, to naukowiec o ugruntowanej pozycji w środowisku naukowym. Niewątpliwie te szerokie zainteresowania naukowe Promotora przełożyły się na interdyscyplinarny charakter recenzowanej pracy, w której oprócz elementów chemii, fizyki i inżynierii materiałowej można dostrzec wyraźny rys inżynierski. To niewątpliwie mocna strona pracy podobnie jak sama tematyka związana z wytwarzaniem i modyfikacją nanoprętów/nanodrutów srebra (AgNWs). Obecnie nanotechnologia stała się pełnoprawną dziedziną wiedzy i niewątpliwie niezależnym od chemii, fizyki czy klasycznej inżynierii materiałowej obszarem badawczym, choć oczywiście nadal powiązany z wymienionymi dyscyplinami i czerpiącym z ich doświadczeń i metodologii. Jednak kontrolowana synteza materiałów o rozmiarach nanometrycznych, ich charakterystyka i integrowanie w większe struktury wymagają odmiennego od metod klasycznych instrumentarium badawczego, jak i podejścia metodologicznego. Rozprawa p. mgr. Lech jest dowodem, że Doktorantka w bardzo dobrym stopniu posiadała wiedzę, a przede wszystkim umiejętności praktycznego wykorzystania zaawansowanych technik badawczych w analizie złożonych nanomateriałów o różnej wymiarowości i strukturze. Ewidentnie eksperymenty są planowane bardzo świadomie i realizowane w sposób konsekwentny, choć przynajmniej w kilku miejscach Autorka mogła się pokusić o bardziej systematyczne badania i głębszą analizę uzyskanych wyników, o czym jeszcze wspomnę w dalszej części recenzji.

Praca p. mgr Lech ma klasyczny układ. Dysertacja obejmująca 136 stron podzielona została na trzy zasadnicze działy. We wstępie przedstawiona została motywacja, jaką kierowała się Autorka przy wyborze tematyki badawczej na tle obecnego stanu wiedzy w zakresie syntezy i modyfikacji nanodrutów srebra. Z przedstawionego opisu wynika, że tematyka ta rozwijana jest w Katedrze Technologii i Chemii Materiałów od dłuższego czasu, a praca p. mgr Lech stanowi kontynuację wcześniej realizowanych projektów. Niewątpliwie tematyka pracy jest niezwykle aktualna, a sformułowane w rozdziale 4 cele pracy stanowią duże wyzwanie syntetyczne i analityczne. Nowe nanostruktury, szczególnie typu core-shell łączące w sobie własności obu materiałów składowych w sposób synergiczny stanowią przedmiot zainteresowań nie tylko z kognitywnego punktu widzenia, lecz przede wszystkim ze względu na ich potencjał aplikacyjny w medycynie, optoelektronice, branży kosmicznej, transportowej i wielu innych, o czym Autorka pisze w swojej pracy kilkakrotnie.

Drugą część pracy stanowi „Część teoretyczna”. Zdecydowanie należy podkreślić, że nazwa tego rozdziału nie jest odpowiednia, gdyż zawiera on jedynie przegląd obecnego stanu wiedzy, nie zaś prezentację jakiegokolwiek rozważań teoretycznych. Należałoby nazwać go zatem „Częścią literaturową”, lub „Przełgłdem literatury”. W mojej ocenie, choć Doktorantka odniosła się w tym miejscu do wielu bardzo ciekawych publikacji, to brakuje jednak krytycznej analizy porównawczej przedstawianych wyników prac różnych autorów. Powoduje to liczne powtórzenia i utrudnia czytanie, wywołuje też wrażenie, jakby Doktorantka nie do końca „panowała nad tekstem”. Oczywiście zastosowane w recenzowanej dysertacji podejście kolejnego omawiania cytowanych prac nie jest formalnie wadliwe, jednak ciekawsze i przede wszystkim bardziej efektywne jest przedstawianie wyników analizy stanu wiedzy na podstawie autorskich zestawień, tabel, rysunków, podsumowań. Takich elementów wyraźnie w pracy brakuje. Zaproponowane przeze mnie podejście pozwoliłoby też uniknąć również niezgodności takich jak te dotyczące podawanych właściwości transmisji i przewodnictwa elektrycznego sieci AgNWs (wartości ze strony 38 i 40 wyraźnie się różnią).

Warto w tym miejscu zwrócić uwagę również na język pracy. Autorka stara się formułować złożone zdania zawierające trudne terminy, często pochodzenia angielskiego, z czego wychodzą niekiedy trudne do zrozumienia formy stylistyczne (przykłady zawarłem w końcowej części recenzji). Znacznie lepiej byłoby używać prostego języka, nawet jeśli wymagałoby to trochę szerszych opisów czy wyjaśnień. Należy pamiętać, że w komunikacji ważne jest to, co zrozumie odbiorca, a nie to, co chce powiedzieć autor. Prace doktorskie powinny być dostępne dla możliwie szerokiego grona odbiorców, a co za tym idzie ich język i forma powinny być proste, przejrzyste i przystępne. Warto jednak zaznaczyć, że zawartość merytoryczna części literaturowej na pewno dobrze wprowadza czytelnika w tematykę prowadzonych prac badawczych, a zatem dobrze spełnia swoją rolę.

Część doświadczalna pracy nie jest zbyt obszerna i przedstawia ona kolejno cel, tezę oraz zakres pracy, zestawienie użytych w badaniach odczynników i aparatury, uzyskane wyniki oraz podsumowanie i wnioski. Zanim przejdę do szczegółowej analizy tej części rozprawy, chciałbym poruszyć dwie zasadnicze kwestie:

1. Czytając pracę nie sposób oprzeć się wrażeniu, że Doktorantka nie do końca wykorzystała potencjał zarówno tematu pracy, jak i uzyskanych wyników. Dyskusja wyników jest powierzchowna i rzadko przekracza próg opisu tego, co czytelnik widzi na poszczególnych rysunkach. Ewidentnie brakuje głębszej analizy i interpretacji uzyskanych wyników, w tym wyjaśnienia przyczyn obserwowanych efektów w oparciu o wiedzę z zakresu chemii i fizyki. Dodatkowo niektóre pomiary można było przeprowadzić w sposób bardziej systematyczny, co pozwoliłoby zapewne zbudować bardziej jednoznaczny obraz badanych materiałów.
2. Opis wykonanych eksperymentów powinien być na tyle wyczerpujący by mogły one zostać odtworzone w niezależnych laboratoriach. W swojej dysertacji p. mgr Lech przynajmniej w przypadku kilku eksperymentów pomija istotne parametry, na przykład:
 - a. W opisie eksperymentów z wykorzystaniem spektroskopii UV-vis stwierdzenie, że pomiary koloidów prowadzono w mikrokuwetach jest niewystarczający, gdyż nie została określona droga optyczna. Podobnie w przypadku pomiarów przezroczystości powłok kompozytowych należało określić grubość badanych warstw.
 - b. Przy opisie dozowania roztworu prekursora srebra do mieszaniny reakcyjnej (strona 78) Doktorantka podaje prędkość obrotową pompy perystaltycznej, czy jest możliwość oszacowania dozowania roztworu w ml/s lub mg/s?
 - c. Nie jest dla mnie jasne, jak rozumieć stężenie nanodrutów srebra wyrażone w ppm.
 - d. Brakuje szczegółów prowadzenia procesu odladzania próbek.
 - e. W rozdziale 9.2 brakuje informacji jaką metodą określono gęstość powierzchniową naniesionego ligandu.
 - f. Na stronie 99 Autorka pisze o ilości PEG użytego do pokrycia nanodrutów srebra o średnicy 60 nm i nieskończonej długości — odsyłając czytelnika do tabeli. Jeśli druty są nieskończenie długie, to jak policzyć potrzebną do ich pokrycia ilość polimeru? Wydaje się też, że istotniejsze, niż oszacowanie ile cząsteczek PEG przypada na nm² powierzchni nanodrutu, jest określić w ilu procentach powierzchnia metalu pokryta jest polimerem.
 - g. Jak mierzono opór AgNWs modyfikowanych organicznymi ligandami?

HQ



Przechodząc do szczegółów pragnę zacząć od uwagi, iż w mojej ocenie nadużyte zostało określenie „optymalizacja” w kontekście syntezy nanodrutów srebra. Oczywiście istnieje pojęcie optymalizacji jednokryteriowej, jednak w kontekście procesów chemicznych o optymalizacji mówimy zazwyczaj wówczas, gdy dobór warunków obejmuje kilka kryteriów, gdyż zmiana jednego parametru nie pozwala na osiągnięcie największej wydajności procesu, przy najmniejszych nakładach (co jest istotą optymalizacji). Wydaje się, że bardziej trafnym byłoby określenie „wpływ masy cząsteczkowej stabilizatora PVP na proces syntezy nanodrutów srebra”.

Na stronie 17 Autorka powołuje się na definicję nanomateriałów zalecaną przez Komisję Europejską, oczywiście nie neguję tej definicji, jednak wydaje się, że chemicy powinni w zakresie nazewnictwa i definicji odnosić się, tam gdzie to możliwe, do propozycji IUPAC. Zgodnie z sugestiami IUPAC, definicja nanomateriałów uwzględnia kluczową ich cechę, to jest różnicę ich właściwości fizyko-chemicznych w porównaniu z właściwościami tego samego materiału w masie ('nanomaterial' in IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 5th ed. International Union of Pure and Applied Chemistry; 2025. Online version 5.0.0, 2025. <https://doi.org/10.1351/goldbook.08188>; dostęp 02.01.2026). Warto jeszcze zauważyć pewien brak konsekwencji Autorki, która w rozdziale 1 (na stronie 23) pisze, że średnice nanodrutów srebra mieszczą się w zakresie od kilku do kilkuset nm, zaś długości dziesiątki a nawet setki gm. To oznacza, że mogą być nanodrutu srebra, które nie mają żadnego wymiaru poniżej 100 nm, czyli nie mieszczą się w definicji nanomateriału przytoczonej na stronie 17.

Z racji pełnienia funkcji recenzenta nie mogę dość pominąć licznych błędów interpunkcyjnych i edycyjnych pojawiających się w pracy (np. pozostawienie na stronie 112 uwagi „Dopisać z publi 740 i pełne nazwy”), które niewątpliwie negatywnie wpływają na jej odbiór. Największe zdziwienie budzą jednak we mnie pojawiające się notorycznie błędy ortograficzne! W literaturze polskojęzycznej, w przeciwieństwie do języka angielskiego, określenia „rysunek”, „schemat”, „tabela” piszemy małą literą, gdyż nie są to nazwy własne, nawet w połączeniu z liczebnikiem.

Lektura pracy nasunęła mi kilka pytań i uwag merytorycznych, które chętnie przedyskutuję w czasie obrony pracy:

1. Na stronie 54 czytamy o poprawie stabilności nanocząstek Ag modyfikowanych SnO₂ pod wpływem mikrofal. Czy Autorka może wyjaśnić jaki mechanizm stoi za tą poprawą stabilności omawianych nanostruktur?
2. Na stronie 57 Autorka pisze o PEG, jako polimerze rozbudowanym przestrzennie. Nie jest jasne, co Doktorantka miała na myśli, gdyż PEG jest polimerem liniowym?
3. Na stronie 73 czytamy o zastosowaniu polaryzatora w celu selektywnego wzmocnienia

niektórych sygnałów. Jakie zjawiska fizyczne stoją za wspomnianym wzmocnieniem, oraz jakie kryteria wyboru muszą być spełnione by dane pasmo zostało wzmocnione?

4. Na stronie 74 Autorka pisze, że w przypadku dużych różnic w rozmiarach cząstek obecnych w próbce mniejsze nanocząstki mogą nie być wykrywane nawet jeśli występują w znacznej liczbie. Jak sobie poradzić z takim problemem pomiarowym?
5. W rozdziale 8.2 Doktorantka pisze, że opracowała procedurę kontroli położenia maksimum rezonansu plazmonowego AgNWs@SnO₂. W związku z powyższym stwierdzeniem

oczekiwałem w pracy wykresów, które pokazywałyby jak maksimum rezonansu plazmonowego dla badanych nanokompozytów zależy od parametrów pozwalających na

kontrolowanie położenia maksimum rezonansu.

6. Warto było zamieścić w pracy wykres zależności rzeczywistych grubości warstw SnO₂ w funkcji zakładanych (teoretycznych) grubości — taka zależność byłaby na pewno bardziej czytelna niż sam opis.
7. Warto porównać wyniki jedno- i wieloetapowej modyfikacji AgNWs tlenkiem cyny pod kątem ich wydajności (rzeczywistej grubości SnO₂ w funkcji ilości użytego prekursora).
8. Czy uzyskane warstwy SnO₂ były krystaliczne?
9. Jak Doktorantka wyobraża sobie w praktyce odladzanie z wykorzystaniem promieniowania laserowego? Czy rzeczywiście użycie lasera (biorąc pod uwagę efektywność konwersji prąd _światło w takich urządzeniach) może być uznane za metodę energooszczędną? Czy takie rozwiązania są obecnie stosowane/testowane, a jeśli tak to jak osiągnięcie Doktorantki wygląda na tle podobnych rozwiązań?



10. Na podstawie obrazów STEM Autorka przedstawia zdolność AgNWs do organizowania się w uporządkowane struktury. Brakuje mi w tym miejscu głębszej dyskusji — jakie mechanizmy decydują o takim, a nie innym, wzajemnym, ułożeniu AgNWs. Zastanawia mnie też czy PEG jest rzeczywiście zdolny do tworzenia wiązań wodorowych o czym Autorka pisze na stronie 101.

11. W przypadku badania przezroczystych elektrod nie jest dla mnie jasne jak gęsta sieć nanodrutów powstała na powierzchni szkła. Czy można tą gęstość jakoś oszacować i jeśli tak to jak ma się ona do progu perkolacji.

Wypunktowując błędy edytorskie należy wspomnieć, że w ostatnim rzędzie tabeli 4 ewidentnie błędnie podane są masy cynianu sodu. Nie są też spójne wartości stężeń koloidu AgNWs zawarte w tabeli 4 i 5 oraz w opisach procesów modyfikacji nanodrutów przedstawionym na stronach odpowiednio 86 i 89. Na stronie 89 Autorka odnosi się do podrozdziału 9.2.1, podczas gdy w rzeczywistości chodzi o rozdział 8.2.1. Rysunek 49 zawiera chyba widma transmitancji modyfikowanych tlenkiem cyny AgNWs, a nie absorbancji.

Na koniec pragnę wylistować kilka wyimków z pracy, którą budzą moje wątpliwości od strony językowej:

1. We wstępie strona 15 czytamy:
 - a. Nanodrutu srebra (...) należą do najbardziej obiecujących (...) nanostruktur (co wynika z ich ...) kompatybilności z technikami wytwarzania wielkopowierzchniowego. Na czym taka kompatybilność miałaby polegać?
 - b. „Celem (...) było uzyskanie kontrolowanego dostrajania właściwości fizykochemicznych i plazmowych AgNWs Czy rzeczywiście celem prowadzonych prac było uzyskanie kontrolowanego dostrajania? I do czego miałyby być te właściwości dostrajane?”
2. Na stronie 19 Autorka pisze o ...degradacji ich (nanodrutów srebra przyp. recenzenta) właściwości elektrycznych i optycznych”. Mam wątpliwości, czy właściwości mogą ulegać degradacji.
3. Ponownie na stronie 19 czytamy: „... niniejsza rozprawa podejmuje próbę rozwinięcia korelacji pomiędzy . Czy możliwe jest rozwijanie korelacji?”
4. Na stronie 23 można znaleźć stwierdzenie "produkty o wysokiej wydajności", zaś na stronie 31 „zastosowanie urządzeniowe”.
5. Na stronie 34 pojawia się również trudne do zrozumienia zdanie: „Zmiana morfologii (z kulistej przyp. recenzenta) na struktury o bardziej złożonej geometrii takie jak trójkątne nanopryzmy ...”. Jakie kryterium przyjęto jako miarę złożoności geometrii
6. Na stronie 34 Autorka używa określenia „krótsze długości fali”, zaś na stronie 37 „dłuższe długości fali, podczas gdy poprawnie należałoby napisać krótsze/dłuższe fale.
7. Na stronie 48 użyte jest niezrozumiałe dla mnie pojęcie „uniwersalność koncepcyjna tego typu materiałów” oraz „wieloaspektowe funkcje ochronne i funkcjonalne”.
8. Czym są „tekstylika z inteligentnym zarządzaniem termicznym”, o których pisze Autorka na stronie 54?
9. Na stronie 55 czytamy, że „Zhao i współpracownicy zaproponowali elegancką metodę opartą na roztworze ...”. Nie wiadomo na czym polega elegancja tej metody i dlaczego inne metody, o których pisze Doktorantka nie są eleganckie.
10. Na stronie 57 pada sformułowanie „... próbki niemodyfikowane ulegały szybkiemu pogorszeniu parametrów.”
11. Na stronie 59 Autorka pisze o tym, że transformacja ta prowadziła do osłabienia ostrych cech plazmowych prymatów.” Czy w związku z tym mogą być również tępe, lub mniej ostre cechy plazmowe? Jak określić „ostrość” cechy?

12. Na stronie 65 dowiadujemy się, że:
- Ellman mierzy stężenie . . . ", podczas, gdy pomiarów dokonywał zapewne ktoś z grona Autorów cytowanej w tym miejscu pracy, za pomocą metody opracowanej przez Ellmana.
 - Ocena liczby cząsteczek zaadsorbowanych na powierzchni może być konserwatywna. Na czym polega ten konserwatyzm? Czy zatem może być również ocena liczby cząstek bardziej liberalna/awangardowa?
13. Warto również wspomnieć o nadużywanych w pracy anglicyzmach typu „Jednoosiowa elongacja”, „nanorods”, „elektronika rozciągliwa i ubieralna”, „elektrody pikselowane”. Na stronie 53 nazwy barwników też mają charakter anglicyzmów („malachitowa zieleń”, „metylowy błękit”).
14. Na stronie 76 Autorka używa stwierdzenia „podłużne nanodrutu srebra”.
15. W podpisie rys. 36 pojawia się pojęcie: „nanodrutów srebra o zróżnicowanej masie VP”.
16. Tytuł rozdziału 9.3 powinien brzmieć „Modyfikacja AgNWs poli(glikolem etylenowym)” obecny tytuł sugeruje, że to polimer modyfikowany był nanodrutami srebra.
17. W podpisach rysunków 56 i 57 zamiast „w stosunku do temperatury” powinno być „w funkcji temperatury”
18. Na stronie 118 czytamy o „napryskaniu nanodrutów srebra”.

Mimo uchybień językowych i edytorskich należy podkreślić dużą wartość merytoryczną przedstawionej do recenzji pracy i jej oryginalność. Dużemu wyzwaniu jakim była synteza, a szczególnie modyfikacja nanomateriałów o ściśle pożądanym właściwościach i jednocześnie dobrej stabilności Doktorantka podołała w stopniu co najmniej dobrym.

Wnioski końcowe

Przedstawiona do recenzji praca p. mgr Agnieszki Lech wnosi niewątpliwie istotny wkład w rozwój dyscypliny nauki chemicznej. Zawarte w recenzji uwagi krytyczne nie podważają głównych osiągnięć przedstawionych w rozprawie.

