



# Instytut Chemii Fizycznej Polskiej Akademii Nauk

Nanoinżynieria powierzchni do chemo-  
i bioczuJNIKÓW  
Zespół 4  
dr hab. inż. Joanna Niedziółka-Jönsson, prof. IChF

ul. Kasprzaka 44/52, 01-224 Warszawa

Tel. +(48 22) 343 31 30

Fax +(48 22) 343 33 33

E-mail: jniedziolka@ichf.edu.pl

30 listopada 2019

## Recenzja Rozprawy Doktorskiej mgr Eweliny Mackiewicz pt: „Wytwarzanie i badanie nanodrutów srebra modyfikowanych tlenkami cyny”

Rozprawa doktorska mgr Mackiewicz opisuje wybrane metody syntezy nanodrutów srebra o ściśle zdefiniowanej morfologii oraz wytwarzania na ich powierzchni otoczki na bazie tlenków cyny wraz z charakterystyką właściwości fizykochemicznych wyżej wymienionych struktur. Praca wykonana została w Katedrze Technologii i Chemii Materiałów Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego pod kierunkiem prof. Grzegorza Celichowskiego.

Przedstawiona do recenzji rozprawa jest opracowaniem w typowym układzie z podziałem na część literaturową, w skład której wchodzi 6 rozdziałów oraz część doświadczalną, w której wyniki własne opisane są w 3 rozdziałach. Ostatni rozdział to podsumowanie, w którym Autorka wymienia wszystkie przeprowadzone syntezy i parametry fizykochemiczne otrzymanych struktur wraz z opisem potencjalnych zastosowań otrzymanych przez siebie materiałów.

We wstępie części literaturowej Autorka definiuje pojęcia nanostruktur, które następnie konsekwentnie stosuje w swojej pracy. Szczególną uwagę poświęca strukturom jednowymiarowym – nanodrutom metalicznym, które stanowią główny obiekt badań w niniejszej dysertacji. Po tym wprowadzeniu w dalszej części rozdziału pierwszego pada wiele bardzo ogólnikowych zdań np. na stronie 22 „Nanodrutu metaliczne charakteryzują się właściwościami, które czynią je odpowiednim materiałem dla aplikacji elektronicznych i optoelektronicznych”, które odwołują się do odnośników, ale Autorka nie wspomina, jakie to cechy czynią te materiały wyjątkowe. W tym miejscu należałoby szczegółowo opisać kilka

z cytowanych prac, a nie tylko je wymienić, gdyż czytelnik nie dowiaduje się, w jakiego typu „urządzeniach elektronicznych i czujnikach” znalazły lub mają potencjał, aby znaleźć zastosowanie bez zapoznania się z treścią wspomnianych artykułów. W kolejnym punkcie Autorka opisuje struktury metaliczne pokryte różnego rodzaju otoczkami. Dobrze argumentuje potrzebę wprowadzania otoczki ze względu na zabezpieczenie materiału rdzenia przed niekorzystnym wpływem czynników korozyjnych. Niestety i w tym miejscu wymienia tylko, że te hybrydowe materiały posiadają „nowe właściwości”, „wyjątkowe właściwości”, czy „unikalne cechy strukturalne” (str. 27 i 30) bez zagłębiania się w szczegóły. W znakomity zaś sposób opisuje metody otrzymywania tego typu struktur.

Po lekturze kolejnych trzech rozdziałów nie mam wątpliwości, że Autorka jest ekspertem w syntezie nanostruktur metalicznych i tlenkowych. Te części pracy napisane są w bardzo zrozumiały sposób. Podkreślają dotychczasowe osiągnięcia w zakresie chemicznych metod syntezy nanodrutów srebra z zastosowaniem fizycznych lub chemicznych szablonów, w szczególności poświęcone reakcji redukcji jonów srebra w polialkoholach. Autorka dokładnie opisuje jak poszczególne składniki mieszaniny reakcyjnej wpływają na morfologię otrzymywanych nanodrutów srebra. Wyczerpująco tłumaczy mechanizm wzrostu drutów srebra, opisuje właściwości fizykochemiczne oraz wymienia zastosowania istotne z punktu widzenia jej pracy np. do impregnacji materiałów włókienniczych. Jedną z głównych wad nanodrutów srebra jest ich mała stabilność i odporność chemiczna. Ze względu na szybką degradację pod wpływem np. tlenu i związków siarki w powietrzu lub promieniowania UV konieczne jest dodatkowe zabezpieczanie nanodrutów srebra. W tym celu Autorka proponuje wytwarzanie otoczek na bazie tlenków. Dostępna literatura w tej tematyce jest bardzo obszerna, dlatego została zawężona do tlenków metali. W tym miejscu mam tylko drobne uwagi edytorskie. Przy opisie zastosowań układów złożonych z metalu i otoczki tlenkowej należałoby używać pełnych sformułowań, a nie skrótów myślowych np. na stronie 68 jest „Układ srebro – tlenek tytanu przyspiesza transport elektronów, a także skutecznie ogranicza rekombinację, w rezultacie ...” a powinno być rekombinację ładunków, tak samo na stronie 75. Podobnie należałoby doprecyzować wyrażenie na stronie 69, jest „znaczne przesunięcie maksimum”, a powinno być znaczne przesunięcie maksimum pasma absorpcji.

Następnie Autorka skupia się na szczegółowej charakterystyce tlenków cyny. Znajdziemy tu dokładny opis budowy i właściwości tlenków cyny(IV) i mieszanych cyny(II)/(IV), wybrane metody otrzymywania oraz zastosowania pod kątem ich wykorzystania w procesach fotokatalizy. Przegląd stanu literatury ewidentnie ujawnia, że wybrany do badań przez Autorkę mieszany tlenek cyny nie był do tej pory stosowany do wytwarzania otoczek na

nanostrukturach srebra. Fakt ten determinuje cel niniejszej pracy, którym staje się kontrolowana modyfikacja powierzchni nanodrutów srebra tlenkami cyny i zastosowanie tego materiału w fotokatalizie.

Punktem wyjścia do realizacji celu pracy było otrzymanie nanodrutów srebra o zdefiniowanej morfologii. Autorka wybrała powszechnie stosowaną metodę redukcji jonów srebra w glikolu etylenowym w obecności poliwinylpirolidonu - substancji kierującej uprzywilejowany wzrost wybranych ścian krystalograficznych. Z doniesień literaturowych wiadomo jest, że choć synteza nanodrutów jest dość dobrze opisana to nie zawsze jest odtwarzalna. Z tego względu Autorka w danych warunkach laboratoryjnych bada wpływ najważniejszych czynników tj. temperatura procesu, szybkość wprowadzania i stężenia reagentów na wydajność i morfologię otrzymywanych nanodrutów srebra. Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń ustala skład mieszaniny reakcyjnej, która zapewnia w powtarzalny sposób otrzymywanie nanodrutów srebra o długości do 10  $\mu\text{m}$  i średnicy ok. 50 nm po procesie filtracji. Za szczególnie ważne osiągnięcie Autorki uważam opracowanie skutecznej procedury zwiększenia skali syntezy nanodrutów srebra do objętości 200 ml prowadzące do uzyskania drutów o zbliżonej morfologii. Jest to zdecydowany krok, który pozwala myśleć o zastosowaniach nanodrutów srebra na większą skalę. Do tego rozdziału mam generalną uwagę. Przy opisie właściwości fizykochemicznych nanodrutów srebra Autorka przedstawia widma UV-Vis, FT-IR, XPS i nie odnosi się do danych literaturowych czy też bibliotek widm, na podstawie których ma pewność, że otrzymane struktury to nanodrutu srebra. Na stronie 137 i 142 przy opisie widm XPS pików srebra zamiast Sn  $3d_{5/2}$  powinni być Ag  $3d_{5/2}$ .

W celu zbadania przewodnictwa powłok wytworzonych z nanodrutów srebra Autorka korzysta ze skonstruowanego na potrzeby niniejszych badań układu pomiarowego. Dodatkowo zastosowanie tego urządzenia pozwala monitorować zmianę przewodnictwa warstw w czasie w atmosferze lotnych substancji chemicznych np. tioli i amin. Zmierzona wartość oporu powłok nanodrutów srebra naniesionych na podłoże ze szkła wynosi 6  $\Omega/\text{sq}$ , zaś z folii PET jest dwukrotnie większa. Autorka jednak nie komentuje tego faktu. O wpływie rodzaju podłoża czytelnik dowiaduje się dopiero przy omawianiu wpływu korozyjnych substancji chemicznych na przewodnictwo warstw nanodrutów srebra.

W kolejnym rozdziale Autorka opisuje właściwości fizykochemiczne otrzymanych przez siebie nanocząstek tlenków cyny(IV) na drodze syntezy w roztworze wodnym w temperaturze wrzenia wody i w reaktorze mikrofalowym. Nie konfrontuje jednak swoich osiągnięć w porównaniu do danych literaturowych oraz różnic czy podobieństw otrzymanych

nanocząstek cyny(IV) w wyżej wymienionych reakcjach. W kolejnym kroku Autorka wytwarza otoczki z tlenku cyny(IV) na nanocząstkach złota i srebra. Z jej badań wynika, że w łatwy sposób można sterować grubością otoczki zmieniając ilość stosowanego prekursora tlenku cyny i ją monitorować śledząc zmiany położenia pasma SPR metalu ze względu na zmianę stałej dielektrycznej w bezpośrednim otoczeniu struktury metalicznej. W tym miejscu mam jeden komentarz, w pracy podano, że współczynnik załamania światła dla tlenku cyny(IV) wynosi 2,01, jednak zabrakło tu informacji przy jakiej długości fali. Badania Autorki jednoznacznie wskazują, że wprowadzenie otoczki na rdzeń metaliczny prowadzi do zabezpieczenia struktur metalicznych przed ich degradacją zarówno w czasie, jak i pod wpływem działania mikrofal.

Za najistotniejsze z punktu widzenia nowości proponowanych w ramach niniejszej pracy uważam badania wytwarzania otoczek z mieszanych tlenków cyny. Podobnie jak we wcześniejszych eksperymentach Autorka przeprowadza systematyczne badania polegające na syntezie nanocząstek cyny o mieszanej wartościowości +2 i + 4, określa ich morfologię i właściwości fizykochemiczne. W tym celu prowadzi reakcje w reaktorze hydrotermalnym i mikrofalowym. O ile szczegółowo podaje etapy syntezy mieszanego tlenku cyny, to w opisie zabrakło informacji na podstawie, której wybrano stosowany stosunek reagentów. Czy został on zaczerpnięty z literatury, czy opracowany na podstawie obliczeń lub wstępnych badań systematycznych, których opis został pominięty w tym rozdziale. W odróżnieniu do rozdziału dedykowanemu nanostrukturom otrzymanym z tlenku cyny(IV) Autorka przedstawiając analizę morfologii i składu otrzymanych przez siebie struktur odwołuje się do dostępnych danych literaturowych oraz porównuje wady i zalety stosowanych przez siebie reakcji.

Zdobyte doświadczenie w syntezie nanostrukturalnych cząstek tlenków cyny pozwala jej na świadome planowanie syntez mających na celu kontrolowany wzrost otoczki z tlenków cyny na nanodrutach srebra. Zarówno w przypadku  $\text{SnO}_2$  i  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  Autorka nie podaje informacji, na podstawie której wybiera stosunek molowy reagentów do wytworzenia otoczek tlenkowych (str. 184 i 194). Analiza obrazów TEM jednoznacznie pokazuje, że nanodruły srebra pokryte są warstwą tlenkową, której grubość wynosi  $15 \pm 2$  nm w przypadku otoczki z  $\text{SnO}_2$  i  $12 \pm 3$  nm dla  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ . Zaskakujący w moim odczuciu jest brak różnicy w położeniu pasm SPR przed i po modyfikacji warstwą tlenku  $\text{SnO}_2$  nanodrutów srebra. Na rysunku 175 widać jednak różnicę w szerokości połówkowej pasm SPR, czy ta zmiana jest istotna? Kolejne pytanie nasuwa się po zapoznaniu się z obrazami przedstawionymi na rysunku 181. Autorka twierdzi, że „Dobierając ilość użytych reagentów oraz kontrolując proces syntezy  $\text{SnO}_2$  na powierzchni nanodrutów srebra możliwe było otrzymanie struktur o różnej grubości tlenkowej

otoczki.”, jednak na zamieszczonych obrazach nie jest to widoczne. W tym miejscu sugerowałabym zamieścić tabelkę zawierającą opisane powyżej zależności. Dodatkowo w tekście nie ma odwołania do rysunku 181. Na przykładzie tlenku cyny(IV) jednoznacznie widać, że wytworzona otoczka zabezpiecza powierzchnie metalu przed degradacją pod wpływem mikrofal, ale jednocześnie pogarsza przewodnictwo elektryczne takich struktur. Poddanie działaniu plazmy niskotemperaturowej powyżej 4 min pozwala uzyskać przewodnictwo na poziomie kilku  $\Omega/\text{sq}$ . Wspomniany proces pozwala na usunięcie pozostałości organicznych pochodzący z syntezy warstwy tlenkowej. W pracy zabrakło mi obrazu np. TEM pokazującego, że otoczka tlenkowa po poddaniu działaniu plazmy nie uległa częściowemu zniszczeniu.

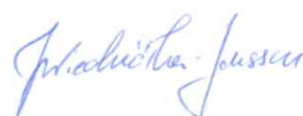
Głównym celem pracy była synteza i badanie właściwości nanodrutów srebra i modyfikacja ich powierzchni warstwami tlenków cyny, dlatego za bardzo cenne uważam przedstawienie przez Autorkę ich przydatności dedykowanych konkretnym zastosowaniom. Modyfikowane nanodruły srebra warstwą tlenku cyny(IV) mogą być użyte do przygotowania przewodzących materiałów włókienniczych, zaś  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  jako fotokatalizatory do rozkładu np. barwinków organicznych w wodzie.

W przedstawionej pracy znajduje się wiele kolokwializmów np. „zbadanie nanodrutów”, „cieniutkie struktury”, „online” oraz kilka błędów literowych i interpunkcyjnych.

### **Podsumowanie**

Po zapoznaniu się z treścią niniejszej rozprawy doktorskiej mam pewność, że Autorka posiada bardzo dobre przygotowanie merytoryczne do prowadzonych przez siebie badań. Bardzo dobrze oceniam zaplanowanie poszczególnych etapów badań począwszy od eksperymentów prowadzących do otrzymania monodispersyjnych próbek nanodrutów srebra, syntezy nanostruktur tlenów cyny, poznanie ich morfologii i właściwości fizykochemicznych oraz wykorzystania ich do modyfikacji nanodrutów srebra. Tak jak wspomniałam powyżej opracowanie sposobu otrzymywania monodispersyjnych próbek nanodrutów srebra i modyfikacja ich powierzchni  $\text{Sn}_3\text{O}_4$  stanowią zdecydowany wkład do rozwoju syntezy nanostruktur. Uzyskiwanie próbek w powiększonej skali czyni je kandydatami do zastosowania we wspomnianym w pracy przemyśle włókienniczym, czy procesach fotokatalitycznych rozkładu zanieczyszczeń organicznych w wodzie. Za bardzo cenne uważam treściwe podsumowania pod każdym podrozdziałem. Daje to poczucie, że Autorka dobrze wyznaczyła sobie etapy, aby uzyskać zaplanowany cel pracy. Wnikliwa analiza otrzymanych przez nią wyników pozwoliła na weryfikację postawionej tezy, że możliwe jest uzyskanie odpornych

chemicznie nanodrutów srebra modyfikowanych tlenkami cyny o wysokim potencjale aplikacyjnym. Część uzyskanych w niniejszej pracy wyników została już opublikowana w postaci artykułów naukowych i patentów. Zawarte w tej recenzji krytyczne uwagi nie wpływają na bardzo wysoką ocenę niniejszej pracy. W związku z powyższym, uważam, że rozprawa doktorska mgr Eweliny Mackiewicz pt. „Wytwarzanie i badanie nanodrutów srebra modyfikowanych tlenkami cyny” spełnia wszelkie warunki określone w ustawie z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. Nr 65, poz. 595 z późniejszymi zmianami). Na tej podstawie wnioskuję o dopuszczenie mgr Eweliny Mackiewicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.



Joanna Niedziółka-Jönsson