



Politechnika Łódzka
Instytut Technologii Polimerów i Barwników



Łódź, 24 października 2019

dr hab. inż. Joanna Pietrasik, prof. nzw. PŁ
Politechnika Łódzka, Wydział Chemiczny
Instytut Technologii Polimerów i Barwników
Stefanowskiego 12/16
90 – 924 Łódź
joanna.pietrasik@p.lodz.pl

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Eweliny Mackiewicz

pt. Wytwarzanie i badanie nanodrutów srebra modyfikowanych tlenkami cyny

Promotor: dr hab. Grzegorz Celichowski, prof. nzw. UŁ

Recenzja została wykonana na podstawie decyzji Rady Wydziału Chemii z dnia 11 września 2019 roku.

Rozwój nowoczesnych technologii stawia przed nami nowe wyzwania w wielu dziedzinach nauki. Niewątpliwie bardzo często związane jest to z koniecznością wzajemnego powiązania zróżnicowanych obszarów badawczych. Nanotechnologia jest tego doskonałym przykładem. Medycyna, kosmetologia, elektronika, przemysł samochodowy, lotniczy czy farb i lakierów to niektóre z branż, w których rozwiązania problemów z dziedziny nanotechnologii wpisały się w praktyczne rozwiązania. Kluczem do tego typu rozwiązań jest dokładne projektowanie materiałów na poziomie molekularnym. Wiedza ta jest bowiem doskonałym narzędziem w tworzeniu materiałów o ściśle określonych właściwościach. Nanomateriały oferują bardzo szczególne właściwości zarówno fizyczne, jak i fizykochemiczne, często bardzo odmienne od swych odpowiedników w skali makroskopowej.

Nanodrutu srebra są jednym z przykładów materiałów, które zyskały znaczenie w kontekście właściwości elektrycznych, chemicznych czy mechanicznych. Ostatnie lata to czas intensywnego rozwoju w obszarze syntezy, badań właściwości oraz sposobu modyfikacji i potencjalnych zastosowań tych materiałów. Jako potencjalne

obszary zastosowań nanodrutów srebra wskazywane są odpowiednio elektronika czy optoelektronika. Mając na uwadze niestabilność nanodrutów srebra obecnie prowadzi się prace zmierzające do zwiększenia ich stabilności na przykład poprzez nanoszenie na ich powierzchnię warstwy innego materiału, jak również opracowania warunków syntezy w odpowiednio dużej skali, umożliwiającej ich praktyczne zastosowania. W tym kontekście przedstawiona do recenzji praca Pani mgr Eweliny Mackiewicz, pt. „Wytwarzanie i badanie nanodrutów srebra modyfikowanych tlenkami cyny” wpisuje się w aktualne trendy badań dotyczących nanodrutów srebra.

Celem wspomnianej pracy była synteza nanodrutów srebra o ściśle określonej morfologii, które następnie pokryto tlenkami cyny (Sn_3O_4 , SnO_2) o kontrolowanej grubości wytworzonej warstwy. Uzyskane w trakcie badań materiały charakteryzowano za pomocą nowoczesnych technik badawczych, tj. mikroskopowych i spektroskopowych. Ponadto doktorantka przeprowadziła testy stabilności wytworzonych materiałów oraz zmierzyła ich przewodnictwo elektryczne. Dodatkowo dla wybranych układów (nanodrutu srebra modyfikowane mieszanym tlenkiem cyny) oceniła ich potencjał aplikacyjny jako fotokatalizatory.

Recenzowana praca jest bardzo obszerna, liczy bowiem 244 strony z włączeniem spisu cytowanej literatury oraz wykazu osiągnięć naukowych, zamieszczonych jako ostatnie części rozprawy. Jak na tego typu pracę zawartość jest zbyt obszerna, aczkolwiek podkreślić trzeba, że praca napisana została bardzo starannie. Układ dysertacji jest tradycyjny. Na początku rozprawy autorka zamieściła indeks skrótów i oznaczeń, streszczenie i wstęp, po którym następuje część teoretyczna, dalej część doświadczalna obejmująca cel, tezę i zakres pracy, wykorzystane odczynniki, materiały oraz aparaturę badawczą, omówienie wyników badań oraz wnioski i podsumowanie. Część teoretyczną oraz poszczególne fragmenty części doświadczalnej odnoszące się odpowiednio do: a. syntezy i badania właściwości nanodrutów srebra, b. syntezy i charakterystyki nanostrukturalnych tlenków cyny oraz c. syntezy i badania właściwości nanodrutów srebra modyfikowanych tlenkami cyny, autorka zakańczala krótkimi podsumowaniami. W moim odczuciu był to rodzaj swoistej nawigacji, która ułatwiła czytelnikowi zrozumienie omawianych zagadnień oraz wskazała potencjalne zagadnienia, które jak dotąd nie zostały rozwiązane, a których podjęła się Pani mgr Mackiewicz. Zamierzenie to w mojej opinii powiodło się.

Część literaturowa zawarta na 89 stronach to spójny i przemyślany tekst, aczkolwiek w mojej ocenie zbyt obszerny, wyjaśniający po pierwsze ogólną koncepcję materiałów nanostrukturalnych, nanodrutów metalicznych oraz struktur metaliczno-tlenkowych typu jądro-powłoka (ang. core-shell). Druga zasadnicza część dotyczy samych nanodrutów, znanych metod ich syntezy, właściwości oraz wybranych zastosowań. W kolejnych

rozdziałach Doktorantka opisała struktury typu jądro-powłoka z rdzeniem ze srebra i powłoką tlenkową, ze szczególnym uwzględnieniem celu ich wytwarzania, poszczególnych przykładów oraz wybranych zastosowań tego typu materiałów. Kolejny rozdział dotyczy tlenków cyny stosowanych jako modyfikatory powierzchni srebra, w szczególności tlenku cyny SnO_2 , oraz mieszanego tlenku cyny Sn_3O_4 . W tej części rozprawy autorka zwróciła odpowiednio uwagę na budowę i właściwości, wybrane metody ich otrzymywania oraz zastosowania. Część teoretyczną wieńczą krótkie rozdziały dotyczące kolejno fotokatalitycznych właściwości tlenków cyny jako modyfikatorów nanosrebra, obecnych i potencjalnych zastosowań nanostruktur srebra z otoczką tlenków cyny oraz wnioski płynące z analizy aktualnego stanu wiedzy.

Tekst czyta się bardzo dobrze, aczkolwiek w niektórych fragmentach ma się wrażenie, że informacje są w pewien sposób powtórzone, dotyczy to ogólnych stwierdzeń, na przykład w odniesieniu do zastosowań tego typu materiałów. Niewątpliwie ostatnia sekcja, przedstawiona niemal w formie abstraktu, wyjaśnia aspekt nowości podjętych badań, natomiast nie wyjaśnia, dlaczego do własnych prac eksperymentalnych wybrano takie, a nie inne rozmiary nanodrutów srebra, tzn. o podanej średnicy i długości.

Autorka nie ustrzegła się w tej części rozprawy od drobnych błędów językowych, których wymienianie niczego istotnego nie wnosi. Na uwagę zasługuje zapożyczenie z języka angielskiego „core-shell”, którego tłumaczenie nie powinno stwarzać żadnych trudności i właściwie pojawia się w niektórych fragmentach tekstu. Ponadto określenie „chemia powierzchni” jest w moim odczuciu niekiedy zbyt dużym skrótem myślowym, podobnie „struktury janusowe”. Te ostatnie dotyczą cząstek w których można wyraźnie rozróżnić dwie fazy tworzących je materiałów (str 32). Warto zwrócić uwagę na niejednakowy zapis poliwinylpirolidonu (np. str 38 i str 114, 118), czy używanie określenia „ilości”, gdzie w istocie chodzi o stężenie (str 40). Prócz tego nie jest poprawnym określenie „komórki normalne”, bowiem z kontekstu zdania wynika, iż Autorka miała na myśli komórki zdrowe (str 51) czy też „minimalna konieczność” (str 71).

Należy zauważyć, iż odnosząca się do części literaturowej bibliografia została starannie przygotowana. Zauważyłam jednak, iż w niektórych pozycjach posługiwano się następującym kluczem, autorzy, tytuł artykułu, tytuł czasopisma, rok wydania, wolumin, zakres stron. Podczas gdy w niektórych dodatkowo uwzględniano oprócz woluminu, również jego numer (na przykład pozycja Standridge, 2009 czy Stoppa, 2014).

Przedstawiony w części doświadczalnej spis odczynników, materiałów, aparatury oraz wykorzystanych metod badawczych został wykonany w bardzo rzetelny sposób, Doktorantka podała nawet procedurę mycia szkła laboratoryjnego. Jestem przekonana, iż

podane informacje umożliwiają odtworzenie prowadzonych przez Panią mgr Ewelinę Mackiewicz prac eksperymentalnych.

Kolejny rozdział – „Synteza i badania nanodrutów srebra” – został podzielony na kilka sekcji. To kluczowy rozdział, z punktu widzenia syntezy nanodrutów, niezbędnych do prowadzenia dalszych etapów prac eksperymentalnych. Bazując na przytoczonej w literaturze metodzie syntezy Doktoranta skutecznie zmodyfikowała wybraną procedurę, tak aby uzyskać pożądaną postać nanodrutów srebra. Dobrała odpowiednio temperaturę prowadzenia reakcji syntezy, szybkość dodawania prekursora, stężenie obecnego w środowisku reakcji poliwinylpiperolidonu oraz chlorku sodu, jak również sprawdziła powtarzalność syntezy prowadzonej przy różnych objętościach mieszaniny reakcyjnej. Odpowiednio scharakteryzowała otrzymany w założonej ilości materiał. Ponownie pragnę zwrócić uwagę, iż w moim odczuciu odnoszenie się do ilości substancji a nie jej stężenia jest niepoprawne, choć we wnioskach dotyczących tej części badań pojawiają się poprawne określenia (str 149). Ponadto mgr Mackiewicz pokazała aspekt praktyczny wykorzystania tych materiałów jako modyfikatorów materiałów włókienniczych. Odnosząc się do opisanych właściwości nanodrutów srebra, pragnę zauważyć, iż niewątpliwie istotnym parametrem z punktu widzenia stabilności wytworzonych powłok wydaje się ich grubość. Ten parametr nie był jednak określony, ponadto nie podano stężenia używanego do wytwarzania warstw koloidu. Nie do końca zgadzam się z podpisami rysunków Rys. 124 i Rys. 128, jako, że obrazują one odpowiednio wartości oporności elektrycznej w funkcji czasu, a nie jak podano zmiany oporności elektrycznej w czasie.

W kolejnym rozdziale „Synteza i charakterystyka nanostrukturalnych tlenków cyny” mgr Mackiewicz odniosła się do syntezy i charakteryzacji czystych materiałów tlenkowych SnO_2 i Sn_3O_4 .

W przypadku tlenku cyny IV wybrała dwie strategie, tj. w roztworze wodnym w temperaturze wrzenia wody oraz w reaktorze mikrofalowym. Nie jest dla mnie oczywistym kryterium wyboru wspomnianych metod. Dalej na układach modelowych w postaci nanocząstek złota oraz srebra opracowała procedurę modyfikacji nanostruktur metalicznych z utworzeniem odpowiedniej otoczki tlenku na powierzchni metalicznego rdzenia. W tym miejscu pozwolę się odnieść krytycznie do opisów zawartych w tej części rozprawy rysunków, na przykład Rys. 141, Rys. 144 czy Rys. 145. Zarówno w tym rozdziale, jak i w pozostałych nie podano informacji dotyczącej ilości analizowanych obrazów SEM/STEM/TEM dla poszczególnych próbek. Doktorantka z sukcesem wykazała, iż struktury typu jądro-powłoka odznaczają się znacznie większą stabilnością w czasie pod wpływem działania światła czy mikrofal. Zwróciłabym jednak uwagę na fakt, iż wykorzystane nanocząstki modelowe posiadały inną średnicę aniżeli zsyntetyzowane

nanodrutu, co niewątpliwie miało duże znaczenie dla ich trwałości. Poza tym ponownie odniosę się do opisu rysunku Rys. 149.

W przypadku mieszanego tlenku cyny II-IV Doktorantka wybrała metodę syntezy w reaktorze hydrotermalnym oraz mikrofalowym. Porównanie tych dwóch metod mając na uwadze określone parametry procesu oraz właściwości uzyskanych materiałów pozwoliło na jednoznaczny wybór dogodniejszej metody. Takiego porównania zabrakło w poprzedniej sekcji.

Ostatni rozdział części eksperymentalnej „Synteza i badanie właściwości nanodrutów srebra modyfikowanych tlenkami cyny” dedykowany został najbardziej nowatorskiej części recenzowanej rozprawy. Doktorantka opisała w niej opracowanie procedur modyfikacji nanodrutów srebra tlenkami cyny, SnO_2 i Sn_3O_4 , charakterystykę fizykochemiczną otrzymanych materiałów oraz efektywność działania otoczki tlenkowej jako ochrony zabezpieczającej rdzeń przed degradacją oraz wpływającej na przewodnictwo nanodrutów srebra. Ponadto w przypadku modyfikacji mieszanym tlenkiem cyny zbadała potencjał aplikacyjny tego materiału jak fotokatalizatora. Doktorantka z sukcesem osiągnęła zamierzony cel, kontrolując grubość i stopień pokrycia otoczki tlenkowej wykazała jej pożądany wpływ na właściwości nanodrutów srebra. W tej części rozprawy zabrakło w moim odczuciu charakterystyki stopnia rozwinięcia powierzchni wytworzonych tlenków, chociażby poprzez pomiary adsorpcji azotu, BET.

Na końcu pracy zamieszczono ogólne podsumowanie i wnioski końcowe. Niewątpliwie dużym plusem niniejszej rozprawy jest fakt, iż uzyskane wyniki mogą mieć znaczenie w praktyce przemysłowej.

Podsumowując należy powiedzieć, iż mgr Ewelina Mackiewicz z powodzeniem osiągnęła postawiony cel. Sformułowane logiczne wnioski są w pełni poparte przeprowadzonymi badaniami. Poprzez wykonane prace eksperymentalne wykazała, iż możliwym jest wytworzenie nanodrutów srebra zmodyfikowanych tlenkami cyny, o ściśle określonych wymiarach, mających potencjał aplikacyjny. Z sukcesem dobrała odpowiednie metody analityczne, potwierdzające budowę chemiczną i morfologię otrzymanych materiałów.

Poza tym stwierdzam, iż większość przytoczonych powyżej uchybień nie ma istotnego znaczenia i nie podważa w żaden sposób uzyskanych wyników oraz wartości merytorycznej przedstawionej do recenzji rozprawy. W mojej ocenie Pani mgr Ewelina Mackiewicz wykonała wyjątkowo rzetelną pracę eksperymentalną, która wymagała od niej dogłębnej wiedzy z zakresu technologii, chemii nieorganicznej oraz fizyko-chemii. Niewątpliwie uzyskane wyniki są cennym materiałem, który umożliwi dalszy rozwój tego obszaru tematycznego.

W swoim dorobku Pani Ewelina Mackiewicz ma 3 publikacje w czasopismach o dużym współczynniku IF; >3,7. Ponadto jest współautorem 2 patentów. Była wykonawcą w 7 projektach. Jej badania przedstawione były na 20 konferencjach krajowych i 11 międzynarodowych. Dodatkowo jest beneficjentką licznych nagród i wyróżnień. Odbyła 3 staże naukowe za granicą. Jest to bardzo dobry dorobek jak na młodego adepta nauki.

Uznaję zatem, iż przedstawiona praca w pełni spełnia wymagania stawiane pracom doktorskim w Ustawie „O stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki” z dnia 14 marca 2003 roku z późniejszymi zmianami i wnoszę o dopuszczenie Pani mgr Eweliny Mackiewicz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'Maciej Kubiś', is written in a cursive style.