



Szkoła Doktorska Nauk Ścisłych i Przyrodniczych
Uniwersytetu Łódzkiego

Agnieszka Lech

**Wytwarzanie i badanie nanodrutów
metalicznych modyfikowanych
powłokami tlenkowymi i organicznymi**

Fabrication and Characterization of Metallic Nanowires Modified
with Oxide and Organic Coatings

Praca doktorska wykonana
pod kierunkiem promotora
prof. dr hab. Grzegorz Celichowski
w Katedrze Technologii i Chemii Materiałów
Wydziału Chemii Uniwersytetu Łódzkiego

Łódź, 2025

„Najpiękniejsze, co możemy odkryć, to tajemniczość.
To jest źródło wszelkiej prawdziwej nauki.”

– Albert Einstein

„There's plenty of room at the bottom.”

– Richard Feynman

PODZIĘKOWANIA

Składam serdeczne podziękowania mojemu promotorowi
prof. dr hab. Grzegorzowi Celichowskiemu,
za opiekę naukową, zaufanie, bezcenne sugestie i wsparcie
w trakcie realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej.

Dziękuję kierownikowi Katedry **prof. dr hab. Jarosławowi Grobelnemu**
za wsparcie i możliwość prowadzenia badań naukowych.

Wyrażam swoją wdzięczność **dr Emilii Tomaszewskiej**
za wsparcie, pomoc oraz cenne uwagi podczas
realizacji niniejszej pracy doktorskiej.

Chciałbym również złożyć podziękowania **pracownikom i doktorantom**
Katedry Technologii i Chemii Materiałów UŁ
za okazaną pomoc i wiele cennych uwag.

Składam również podziękowania Dyrektor SDNŚiP
prof. dr hab. Elżbiecie Kuźniak-Gębarowskiej,
za wsparcie i nieocenioną pomoc w trakcie studiów doktorskich.

Składam serdeczne podziękowania moim **rodzicom Lilianie i Jerzemu,**
siostrze Monice, szwagrowi Adamowi oraz **partnerowi Jędrzejowi**
za cierpliwość, wyrozumiałość i ogrom wsparcia
w trakcie realizacji niniejszej rozprawy doktorskiej.

Jestem również bardzo wdzięczna mojej **babci Stanisławie,**
która była dla mnie wsparciem i inspiracją.

Niniejszą pracę dedykuję **moim rodzicom**,
którzy dali mi dar marzeń i możliwość ich realizacji
oraz mojej **chrześnicy Laurze**,
niech ta praca przypomina Ci, że wytrwałość
zmienia marzenia w rzeczywistość.

SPIS TREŚCI

WYKAZ SKRÓTÓW I OZNACZEŃ	13
STRESZCZENIE.....	15
WSTĘP	17
 CZĘŚĆ TEORETYCZNA.....	21
1. Nanodrućy srebra.....	23
1.1. Metody syntezy nanodrutów srebra	23
1.1.1. Metoda redukcji chemicznej w polialkoholach	27
1.1.2. Rola poliwinyloliprolidonu w syntezie AgNWs.....	30
1.2. Właściwości nanodrutów srebra	32
1.2.1. Właściwości optyczne.....	33
1.2.2. Zjawisko rezonansu plazmonowego	34
1.2.3. Przewodnictwo elektryczne	37
1.3. Zastosowanie nanodrutów srebra.....	39
1.3.1. Przezroczyste elektrody	40
1.3.2. Sensory.....	43
2. Struktury core@shell	47
2.1. Struktury core@shell typu AgNWs@MeO	49
2.2. Struktury AgNWs@SnO ₂	52
2.2.1. Tlenek cyny (IV).....	52
2.2.2. Nanodrućy srebra modyfikowane tlenkiem cyny (IV) AgNWs@SnO ₂	54
3. Modyfikacja organiczna AgNWs	56
3.1. Modyfikacja nanostruktur srebra związkami organicznymi.....	56
3.1.1. Modyfikacja nanostruktur srebra merkaptu polietylenoglikolem.....	58
3.2. Modyfikacja nanocząstek srebra 2-merkaptotanosulfonianem sodu	61
3.2.1. Określanie stopnia pokrycia powierzchni NPs	64
 CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.....	67
4. Cel, teza i zakres pracy	69
5. Odczynniki i materiały.....	71
6. Techniki badawcze i aparatura	72

7. Optymalizacja syntezy nanodrutów srebra	76
7.1. Procedura syntezy metodą poliolową.....	77
7.2. Charakterystyka nanodrutów srebra.....	80
8. Modyfikacja nieorganiczna AgNWs - wytwarzanie modelowych struktur core@shell typu AgNWs@SnO ₂	83
8.1. Analiza stabilności AgNPs@SnO ₂	83
8.2. Jednoetapowa synteza AgNWs@SnO ₂	86
8.2.1. Procedura syntezy	86
8.2.2. Charakterystyka materiału.....	87
8.3. Wieloetapowa synteza AgNWs@SnO ₂	89
8.3.1. Procedura syntezy	89
8.3.2. Charakterystyka materiału.....	90
8.4. Powłoki antyoblodzeniowe	91
9. Modyfikacja organiczna AgNWs – wytworzenie struktur AgNWs@MES.....	96
9.1. Przygotowanie nanodrutów srebra do modyfikacji organicznej	96
9.2. Badania modelowe AgNPs@MES.....	97
9.3. Modyfikacja PEG AgNWs.....	99
9.3.1. Procedura syntezy	99
9.3.2. Charakterystyka materiału.....	100
9.4. Modyfikacja nanodrutów srebra 2-merkptoetanosulfonianem sodu	102
9.4.1. Procedura syntezy	102
9.4.2. Charakterystyka materiału.....	102
9.5. Zastosowanie AgNWs@MES.....	114
9.5.1. Wyznaczenie powierzchni właściwej nanostruktur dostępnej do modyfikacji...	115
9.5.2. Mikroskopia elektronowa.....	116
9.5.3. Przezroczyste elektrody.....	118
10. Podsumowanie i wnioski.....	121
ABSTRAKT	123
WYKAZ DOROBKU NAUKOWEGO.....	125
LITERATURA.....	129

WYKAZ SKRÓTÓW I OZNACZEŃ

AgNWs	nanodruły srebra
PVP	poliwinylopirolidon
AgNWs@SnO₂	nanodruły srebra modyfikowane tlenkiem cyny (IV)
LSPR	lokalny rezonans plazmonów powierzchniowych
MESNa	2-merkaptotanosulfonian sodu
PEG	glikol merkaptopolietylenowy
AgNWs@MES	nanodruły srebra modyfikowane 2-merkaptotanosulfonianem sodu
1D	struktura jednowymiarowa
SERS	wzmocniona powierzchniowo spektroskopia Ramana
ITO	tlenek inodowo-cynowy
AAO	anodowy tlenek glinu
DNA	kwasy deoksyrybonukleinowe
SBA-15	krzemionka mezoporowata
UV	promieniowanie ultrafioletowe
SEM	skaningowa mikroskopia elektronowa
TEM	transmisyjna mikroskopia elektronowa
HSV	wirus opryszczki pospolitej
EG	glikol polietylenowy
MTP	wielokrotnie zbliżniaczona cząstka
DFT	teoria funkcjonału gęstości
TCE	przezroczyste elektrody przewodzące
OLED	organiczna dioda elektroluminescencyjna
PDMS	polidimetylosiloksan (poly(dimethylsiloxane))
STEM	skaningowa transmisyjna mikroskopia elektronowa
EKG	elektrokardiogram

EMG	elektromiografia
AgNWs@MeO	nanodruty srebra pokryte warstwami tlenków metali
ITC	izotermiczna kalorymetria miareczkowa
MUS	kwask merkapto-undekanosulfonowy
AgNPs	nanocząstki srebra
HPLC	wysokosprawna chromatografia cieczowa
DTNB	5,5'-dithiobis(2-nitrobenzoic acid - odczynnik Ellmana
MPA	kwask 3-merkaptopropionowy
FDTS	1H,1H,2H,2H-perfluorodecylotrychlorosilan
ODTS	oktadecylotrychlorosilan

STRESZCZENIE

Nanodruty srebra (*ang. silver nanowires* - AgNWs) należą do najbardziej obiecujących jednowymiarowych nanostruktur plazmonicznych, co wynika z ich wysokiego współczynnika kształtu, anizotropowej odpowiedzi optycznej, doskonałej przewodności elektrycznej oraz kompatybilności z technikami wytwarzania wielkopowierzchniowego.

Niniejsza rozprawa doktorska, zatytułowana „Wytwarzanie i badanie nanodrutów metalicznych modyfikowanych powłokami tlenkowymi i organicznymi”, podejmuje zagadnienie świadomej kontroli właściwości AgNWs poprzez odpowiednio dobrane metody modyfikacji ich powierzchni. Główna teza pracy zakłada, że zarówno położenie rezonansu plazmonowego, jak i stabilność koloidalną oraz środowiskową nanodrutów srebra można skutecznie regulować za pomocą kontrolowanych funkcjonalizacji nieorganicznych i organicznych. Podejście to pozwala dostosowywać badane nanomateriały do konkretnych zastosowań technologicznych. Celem prowadzonych badań było uzyskanie kontrolowanego dostrajania właściwości fizykochemicznych i plazmonicznych AgNWs poprzez zastosowanie dwóch komplementarnych strategii modyfikacji: powłok tlenkowych i funkcjonalizacji organicznej.

Część eksperymentalna rozpoczyna się od optymalizacji syntezy AgNWs, stanowiącej fundament dla późniejszych etapów funkcjonalizacji i aplikacji. Zastosowano metodę poliolową, powszechnie uznaną za wydajną technikę, w której precyzyjnie kontrolowano stężenie prekursora, temperaturę reakcji, czasu wzrostu oraz zawartości poliwinylpirolidonu (PVP) jako czynnika kształtującego budowę AgNWs. Otrzymano nanodrut o wysokim współczynniku kształtu, średnicach 40–80 nm i długościach rzędu dziesiątek mikrometrów, których dyspersje cechowały się stabilnością, a ich procedura wytwarzania powtarzalnością. Ta ostatnia cecha jest szczególnie istotna w zastosowaniach wymagających jednorodnych, wielkopowierzchniowych warstw przewodzących.

Pierwsza droga modyfikacji obejmowała wytwarzanie struktur core@shell - nanodrutów srebra z warstwą tlenku cyny (IV), prowadząc do powstania hybrydowych struktur AgNWs@SnO₂. Motywacją była zarówno ochrona srebra przed degradacją oksydacyjną, zapewniająca wzrost stabilności chemicznej, jak i możliwość przesuwania położenia rezonansu plazmonowego poprzez kontrolowaną zmianę lokalnego środowiska dielektrycznego. Powłoki SnO₂ otrzymywano poprzez hydrolizę cynianów, a ich grubość regulowano w zakresie kilku–kilkunastu nanometrów. Analiza właściwości optycznych wykazała jednoznaczną zależność między grubością warstwy tlenkowej, a położeniem maksimum pasma zlokalizowanego rezonansu plazmonów powierzchniowych (*ang. Localized Surface Plasmon Resonance* – LSPR), co potwierdziło możliwość precyzyjnego strojenia właściwości optycznych.

Uzyskana kontrola nad położeniem maksimum rezonansu została następnie wykorzystana w opracowaniu fotonicznych powłok przeciwooblodzeniowych. W tym podejściu światło laserowe o długości fali dopasowanej do maksimum LSPR

hybrydowych nanostruktur powodowało lokalne nagrzewanie plazmoneczne, skutkujące szybkim topnieniem warstwy lodu. Powłoki osadzone na podłożach wykazywały skuteczne usuwanie oblodzenia, a dodatkowa funkcjonalizacja nadawała im właściwości superhydrofobowe, ułatwiającą odspajanie lodu i spływanie wody. Takie wielowymiarowe podejście – łączące stabilizację tlenkową i funkcjonalizację organiczną – umożliwiło stworzenie wytrzymałych i wielofunkcyjnych powłok.

Drugim kierunkiem badań była funkcjonalizacja organiczna, realizowana za pomocą 2-merkaptotanosulfonianu sodu (MESNa) i glikolu merkaptopolietylenowego (PEG). Cząsteczki te, wiążące się z powierzchnią srebra dzięki oddziaływaniom tiol–Ag, zapewniały stabilność koloidalną, hydrofilowość oraz możliwość dalszych modyfikacji chemicznych. W przypadku modyfikacji MESNa uzyskano stabilne, wodne dyspersje AgNWs odporne na agregację, a ponadto po raz pierwszy określono powierzchnię nanodrutów dostępną do modyfikacji, co stanowi istotny wkład w poznanie ich chemii powierzchni. Struktury AgNWs@MES znajdują potencjalne zastosowanie w aplikacjach biologicznych (biosensory, powłoki przeciwdrobnoustrojowe, systemy wykrywania jonów) oraz elektrochemicznych (elastyczne elektrody, magazynowanie energii).

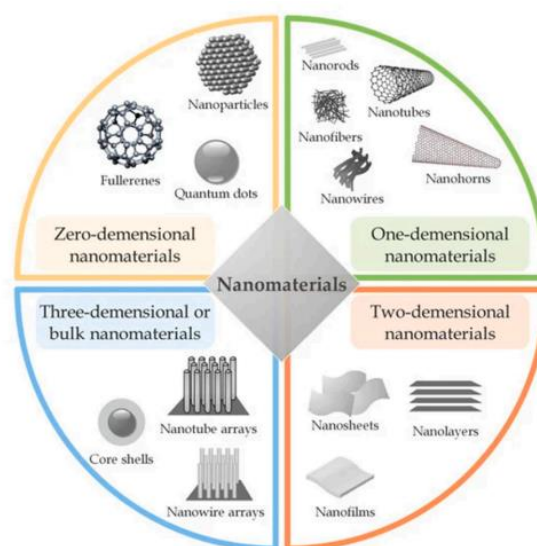
Przedstawione wyniki potwierdziły, że modyfikacja powierzchni jest kluczowym czynnikiem warunkującym właściwości i zastosowania nanodrutów srebra. Powłoki SnO_2 pozwalają na kontrolowane strojenie LSPR i zwiększają odporność na degradację środowiskową, a ich praktyczne znaczenie ukazano na przykładzie powłok fotonicznych o działaniu przeciwooblodzeniowym. Z kolei organiczna funkcjonalizacja za pomocą MESNa i PEG otwiera nowe możliwości stabilizacji wodnych koloidów nanodrutów srebra oraz wykorzystania materiału w aplikacjach elektronicznych. Po raz pierwszy opisano funkcjonalizację jednowymiarowych nanodrutów za pomocą MESNa, ilościowo określając ich powierzchnię dostępną do modyfikacji. Z perspektywy aplikacyjnej zaprezentowano powlekane tlenkiem cyny (IV) nanodrut srebrowy, jako aktywne składniki powłok fotonicznych, demonstrując użyteczność zjawiska nagrzewania plazmonecznego w praktycznych zastosowaniach środowiskowych. Połączenie możliwości strojenia właściwości plazmonecznych, wysokiej przewodności elektrycznej i kompatybilności z różnorodnymi modyfikacjami chemicznymi sprawia, że nanodrut srebrowy stanowią uniwersalny element konstrukcyjny dla przyszłych technologii z obszaru elektroniki, optyki i biomedycyny. Niniejsza rozprawa wnosi zatem wkład zarówno fundamentalny, jak i aplikacyjny. Przedstawione wyniki tworzą solidną podstawę dla dalszego rozwoju hybrydowych systemów AgNWs i ich integracji z urządzeniami, w których kontrolowane interakcje powierzchniowe determinują ich końcową funkcjonalność.

WSTĘP

Nanotechnologia stała się jedną z najdynamiczniej rozwijających się dziedzin współczesnej nauki, wywierając głęboki wpływ na inżynierię materiałową, fizykę, chemię, biologię i medycynę. Oferuje ona możliwość projektowania i kontrolowania struktury materii w skali nanometrowej, gdzie właściwości fizyczne i chemiczne znacznie różnią się od tych obserwowanych makroskopowo. Ta interdyscyplinarność sprawia, że nanotechnologia stanowi kamień węgielny współczesnych badań i postępu technologicznego. Definicja nanomateriału zgodnie z Zaleceniem Komisji Europejskiej z dnia 10 czerwca 2022r. podkreśla nie tylko rozmiar nanomateriałów, ale także kluczową rolę ich geometrii z której wynika ich unikalna funkcjonalność:

*„**Nanomaterial**” oznacza naturalny, powstały przypadkowo lub wytworzony materiał składający się z cząstek w stanie stałym, które występują albo samodzielnie, albo jako możliwe do zidentyfikowania cząstki składowe w agregatach lub aglomeratach, i w którym co najmniej 50 % takich cząstek w liczbowym rozkładzie wielkości spełnia co najmniej jeden z poniższych warunków:*

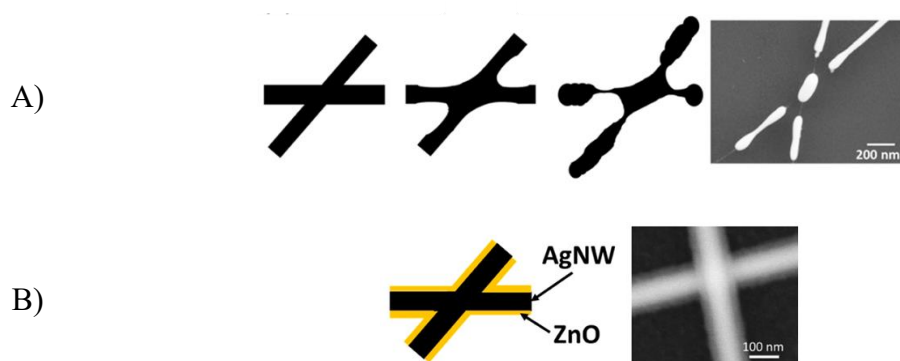
- a) co najmniej jeden zewnętrzny wymiar cząstki mieści się w zakresie 1–100 nm*
- b) cząstka ma wydłużony kształt, taki jak pręt, włókno lub rurka, gdzie dwa wymiary zewnętrzne są mniejsze niż 1 nm, a drugi wymiar jest większy niż 100 nm;*
- c) cząstka ma kształt płytki, gdzie jeden wymiar zewnętrzny jest mniejszy niż 1 nm, a pozostałe wymiary są większe niż 100 nm.”* [Zalecenie Komisji UE, 2022].



Rysunek 1. Schemat klasyfikacji nanomateriałów o zerowym, jedno-, dwu- i trójwymiarowym charakterze [Adul-Rasool, 2024]

Wśród szerokiej gamy nanomateriałów zaprezentowanej na Rysunku 1. nanodruty srebra stanowią szczególnie obiecującą klasę jednowymiarowych (1D) metalicznych nanostruktur. Ich morfologia nadaje im unikalne anizotropowe właściwości elektryczne i optyczne, co czyni je materiałami o dużym potencjale w zastosowaniach optoelektronicznych, sensorycznych, plazmonicznych oraz w elektronice elastycznej [Johan, 2014]. Najczęściej stosowaną metodą ich wytwarzania pozostaje proces poliolowy, polegający na redukcji azotanu srebra w środowisku polialkoholu, takiego jak glikol etylenowy, w obecności środka stabilizującego – zwykle poliwinylpirolidonu. Technika ta ceniona jest za prostotę, możliwość skalowania oraz zdolność do otrzymywania jednorodnych nanodrutów o wysokim współczynniku kształtu przy stosunkowo niskich kosztach [Johan, 2014; Li, 2020]. Wzrost AgNWs w tym procesie silnie zależy od obecności jonów chlorkowych oraz selektywnego wiązania PVP do określonych płaszczyzn krystalograficznych, co sprzyja jednoosiowemu wydłużaniu się zarodków w formie drutów. Różnorodne modyfikacje metody poliolowej, obejmujące m.in. zastosowanie surfaktantów wpływających na kształt lub dodatkowych jonów pomocniczych, umożliwiają precyzyjną kontrolę długości i średnicy nanodrutów [Johan, 2014].

Nanodruty srebra wyróżniają się unikalnymi właściwościami, obejmującymi wyjątkowo wysoką przewodność elektryczną, silny zlokalizowany rezonans plazmonów powierzchniowych, zdolność odbijania promieniowania w zakresie podczerwieni oraz formowania perkolujących, przewodzących i transparentnych dla światła widzialnego sieci [Baranowska-Korczyc, 2021]. Cechy te czynią je wyjątkowo atrakcyjnymi materiałami dla wielu dziedzin, w tym optoelektroniki, elektroniki elastycznej, przezroczystych elektrod, czujników opartych na spektroskopii Ramana wzmocnionej powierzchniowo (*ang. Surface-Enhanced Raman Scattering* -SERS), powłok termoizolacyjnych oraz innych rozwiązań plazmonicznych.



Rysunek 2. Porównanie połączeń nanodrutów srebra: (A) niezabezpieczone AgNWs, na których widoczna jest degradacja, oraz (B) złącza pokryte cienką warstwą ZnO, które pozostają nienaruszone [Khan, 2018].

Jednak mimo tak szerokiego potencjału aplikacyjnego praktyczne wdrożenie AgNWs jest istotnie ograniczone. Nanodrut srebro są podatne na czynniki środowiskowe takie jak utlenianie, siarczowanie i agregację zarówno w środowisku wodnym, jak i w powietrzu, co w dłuższej perspektywie prowadzi do degradacji ich właściwości elektrycznych i optycznych [Khan, 2018]. Z tego względu funkcjonalizacja i modyfikacja powierzchni AgNWs stały się kluczowymi strategiami umożliwiającymi poprawę ich stabilności oraz dostosowywanie parametrów optycznych, elektronicznych i chemicznych do konkretnych zastosowań. Powłoki ochronne odgrywają zasadniczą rolę w zwiększaniu odporności środowiskowej nanodrutów srebra. Wykazano, że powłoki tlenkowe, takie jak TiO_2 , ZnO czy SnO_2 , znacząco wydłużają trwałość termiczną i chemiczną nanodrutów poprzez hamowanie migracji atomów srebra i ograniczanie procesów korozyjnych, co zaprezentowano na Rysunku 2. [Khan, 2018; Ramasamy, 2012; Bob, 2015]. Z kolei funkcjonalizacja organiczna zapewnia stabilność koloidalną, pozwala na wprowadzanie aktywnych biologicznie ligandów, takich jak analogi heparyny, naśladujących związki występujące w organizmach, a także nadaje właściwości przeciwwirusowe i sensoryczne [Piotrowski, 2015; Baram-Pinto, 2009]. W ten sposób inżynieria powierzchni przekształca nanodrut z delikatnych produktów laboratoryjnych w wszechstronne materiały funkcjonalne.

Badania prowadzone w naszym zespole wykazały skuteczność modyfikacji tlenkowej w zwiększaniu stabilności i funkcjonalności AgNWs. W pracach z lat 2020 i 2021 zastosowano kontrolowaną powłokę SnO_2 , otrzymywaną w procesie hydrolizy cynianu sodu. Uzyskane struktury rdzeń/powłoka AgNWs@ SnO_2 cechowały się długotrwałą stabilnością przekraczającą cztery miesiące w warunkach otoczenia oraz odpornością na silnie korozyjne roztwory cyjankowe, przy jednoczesnym zachowaniu zdolności odbijania promieniowania w zakresie podczerwieni. Badania właściwości optycznych nanocząstek srebra modyfikowanych tlenkiem cyny (IV) ujawniły przesunięcie maksimum absorpcji LSPR ku dłuższym falom wraz ze zmianą grubości powłoki. Opierając się na tym fundamencie, niniejsza rozprawa podejmuje próbę rozwinięcia korelacji pomiędzy grubością powłoki tlenkowej, a położeniem maksimum pasma poprzecznego rezonansu plazmonowego, ukierunkowaną na projektowanie hybrydowych nanostruktur AgNWs do zastosowań fonicznych i termicznych [Baranowska-Korczyc, 2020; Baranowska-Korczyc 2021].

Równolegle do badań nad powłokami tlenkowymi rośnie zainteresowanie organiczną funkcjonalizacją nanostruktur srebra, szczególnie z wykorzystaniem tioli zakończonych grupami sulfonianowymi, takimi jak 2-merkaptanoetanosulfonian. Liczne badania dotyczące nanocząstek srebra funkcjonalizowanych MESNa wykazały ich zwiększoną aktywność przeciwwirusową wobec wirusa HSV, dobrą stabilność koloidalną oraz zdolność do tworzenia selektywnych czujników SERS do detekcji jonów metali [Baram-Pinto, 2009; Piotrowski, 2015; Tomaszewska, 2022]. Pomimo tych licznych doniesień dotyczących nanocząstek, w literaturze pozostaje wyraźna luka badawcza odnosząca się do funkcjonalizacji nanodrutów srebra za pomocą związków tiolowych. Ze względu na fakt, że nanodrut posiada dużą powierzchnię właściwą oraz

możliwość tworzenia rozległych, przewodzących sieci, stanowią one atrakcyjny pod względem aplikacyjności materiał. Ich modyfikacja warstwami organicznych sulfonianów może prowadzić do efektów synergistycznych – poprawiając stabilność środowiskową, a jednocześnie otwierając nowe możliwości biofunkcjonalne i sensoryczne. Niezbadany dotąd potencjał tej klasy nanostruktur stanowi istotną motywację dla niniejszej pracy.

Niniejsza rozprawa opiera się na dwóch komplementarnych kierunkach funkcjonalizacji AgNWs: zastosowaniu powłok tlenkowych, reprezentowanych przez warstwy SnO_2 , oraz organicznych ligandów tiolosulfonianowych, takich jak PEG i MESNa. Tak zaprojektowana podwójna strategia ma na celu równoczesne zwiększenie stabilności chemicznej i środowiskowej nanodrutów oraz uzyskanie kontrolowanych odpowiedzi optycznych. Modyfikacja z wykorzystaniem 2-merkaptetanosulfonianu stanowi skuteczną metodę otrzymywania bardzo czystych i stabilnych koloidów, w których nanodruły srebra stabilizowane są praktycznie jedynie monowarstwą tego związku. Brak obecności PVP na powierzchni otwiera szerokie spektrum potencjalnych zastosowań tego materiału. Co istotne, zastosowanie MESNa umożliwiło również ilościowe określenie powierzchni nanodrutów dostępnej do modyfikacji, poprzez wyznaczenie liczby cząsteczek związku przypadających na 1 nm^2 powierzchni metalu. Funkcjonalizacja nanodrutów srebra tiolami może potencjalnie rozszerzyć ich zastosowania w kierunku materiałów o właściwościach przeciwwirusowych i sensorycznych. Zjawiska tego typu zostały udokumentowane w literaturze dla nanocząstek srebra, co sugeruje, że również w przypadku nanodrutów warto podjąć dalsze badania w tym kierunku. Takie podejście mogłoby w przyszłości przyczynić się do opracowania wytrzymałych, wielofunkcyjnych materiałów opartych na AgNWs.

W pracy doktorskiej zastosowano konwencję, zgodnie z którą na wszystkich rysunkach i schematach zachowano oryginalne opisy w języku angielskim.

CZĘŚĆ TEORETYCZNA

1. NANODRUTY SREBRA

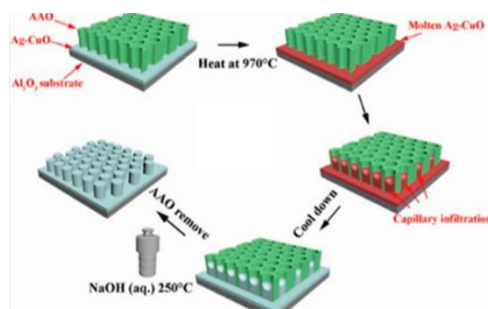
Nanodruty srebra stanowią jednowymiarowe nanostruktury o charakterze krystalicznym, których średnice mieszczą się zazwyczaj w zakresie od kilku do kilkuset nanometrów, natomiast długości mogą osiągać dziesiątki, a nawet setki mikrometrów. Połączenie wyjątkowo wysokiej przewodności elektrycznej, wysokiej przezroczystości optycznej oraz elastyczności mechanicznej nadaje im unikatowe właściwości, które predestynują je do zastosowań w nowoczesnych technologiach. Wśród najważniejszych aplikacji można wymienić przezroczyste elektrody przewodzące stosowane w wyświetlaczach ciekłokrystalicznych, panelach dotykowych oraz ogniwach fotowoltaicznych, a także w elastycznej i ubieralnej elektronice, w technice powierzchniowo wzmocnionej spektroskopii Ramana, czujnikach chemicznych i biologicznych, a nawet w systemach biomedycznych, co wynika z ich naturalnych właściwości antybakteryjnych oraz wysokiej biokompatybilności.

Znaczący potencjał aplikacyjny AgNWs polega na możliwości zastąpienia tradycyjnie stosowanych, kruchych i kosztownych materiałów, takich jak tlenek indowo-cynowy (*ang. indium-tin oxide* - ITO), które pomimo bardzo dobrych parametrów optoelektronicznych charakteryzują się ograniczoną dostępnością surowców, wysokim kosztem oraz niską odpornością mechaniczną. W konsekwencji nanodruty srebra uważane są za jednych z najbardziej obiecujących kandydatów do zastosowań w nowej generacji transparentnych i jednocześnie elastycznych bądź rozciągliwych urządzeń elektronicznych. Z punktu widzenia praktycznego kluczowe znaczenie ma zatem opracowanie metod syntezy charakteryzujących się wysoką wydajnością, możliwością skalowania oraz precyzyjną kontrolą morfologii otrzymywanych nanostruktur [Kumari, 2021, Sun, 2002; Sun, 2003; Lee, 2013].

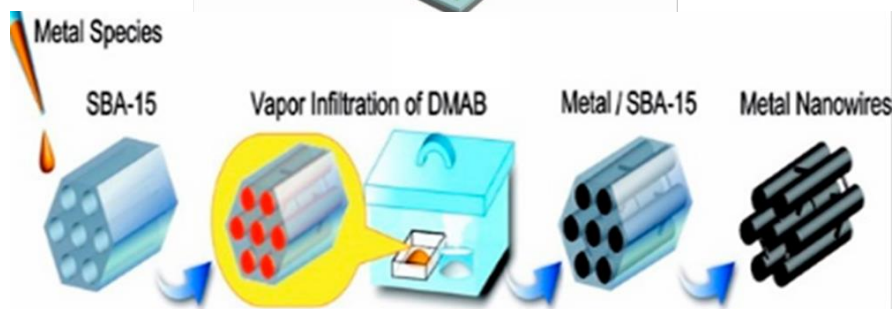
1.1. METODY SYNTEZY NANODRUTÓW SREBRA

Synteza nanodrutów srebra od wielu lat stanowi przedmiot intensywnych badań, a w literaturze opisano szereg metod pozwalających uzyskać produkty o wysokiej wydajności, jednorodnej morfologii oraz kontrolowanych współczynnikach kształtu. Choć najczęściej stosowanym i najlepiej poznanym podejściem pozostaje metoda poliolowa, to równolegle rozwijano również strategie alternatywne, takie jak synteza wspomagana szablonem, procesy hydro- i solwotermalne, osadzanie elektrochemiczne czy redukcja fotochemiczna i sonochemiczna. Każde z tych podejść wnosi określone zalety, ale też wiąże się z ograniczeniami dotyczącymi kosztów, skalowalności i precyzji kontroli nad kształtem powstających nanostruktur.

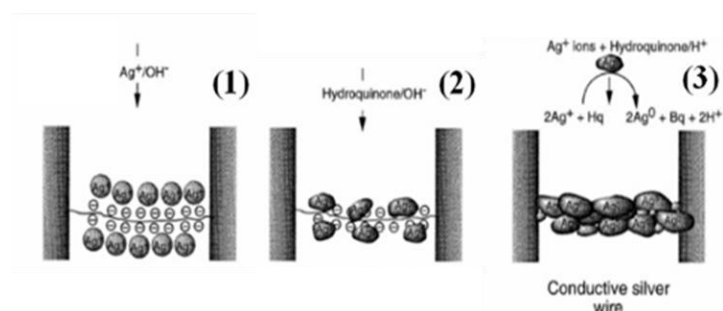
A



B

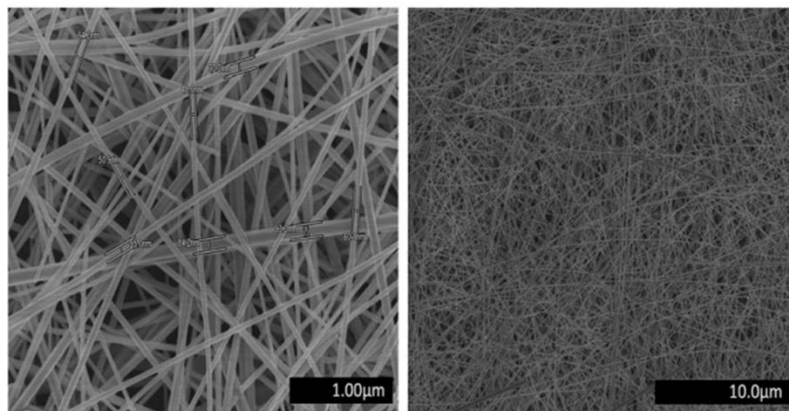


C



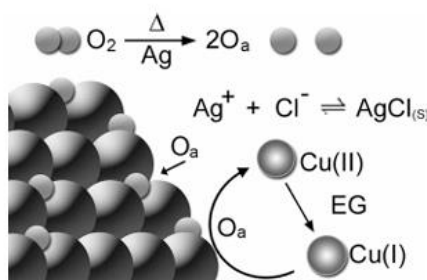
Rysunek 3. Przykłady syntezy nanodrutów srebra z wykorzystaniem twardych matryc: (A) anodowy tlenek glinu, (B) mezoporowata krzemionka, oraz miękkich matryc (C) struktury bazujące na DNA [Kumar 2021].

Synteza wspomagana szablonem przedstawiona na Rysunku 3. wykorzystuje zarówno twarde matryce, takie jak anodowy tlenek glinu (AAO) - Rysunek 3A, mezoporowata krzemionka (SBA-15) – Rysunek 3B, jak i miękkie struktury bazujące na DNA, β -cyklodekstrynie - Rysunek 3C. Pierwsze z nich pozwalają na kontrolę średnic w zakresie 7–200 nm oraz uzyskanie uporządkowanego wzrostu, podczas gdy drugie umożliwiają formowanie ultracienkich drutów o średnicach rzędu kilku nanometrów, choć odbywa się to kosztem niskiej wydajności [Kumar, 2021; Takai, 2010; Berti, 2005]. Z kolei metody hydrotermalne i solwotermalne, prowadzone w autoklawach przy użyciu łagodnych reduktorów, takich jak glukoza, pozwalają otrzymywać nanodrut srebra o długościach sięgających 200 μm i wysokiej krystaliczności, co przedstawiono na Rysunku 4. Ta metoda syntezy wymaga jednak długiego czasu reakcji, zazwyczaj od kilkunastu do kilkudziesięciu godzin [Bari, 2016].



Rysunek 4. Obrazy SEM jednorodnych, ultradługich i cienkich AgNWs wytworzonych metodą hydrotermalną w temperaturze 160°C – czas trwania syntezy 22 godziny [Bari, 2016].

Alternatywą pozostaje osadzanie elektrochemiczne, w którym srebro deponuje się w nanoporowatych matrycach pod wpływem przyłożonego potencjału. Proces ten daje uporządkowane układy nanodrutów, jednak usuwanie matrycy w istotny sposób obniża wydajność i czystość uzyskanego produktu. W metodach fotochemicznych i sonochemicznych wykorzystuje się odpowiednio promieniowanie UV bądź ultradźwięki do redukcji jonów srebra w obecności stabilizatorów, co prowadzi do powstawania nanodrutów lub nanorurek, jednak uzyskiwane współczynniki kształtu są z reguły niższe niż w klasycznych procesach poliolowych [Kumar, 2021; Zhu 2002].

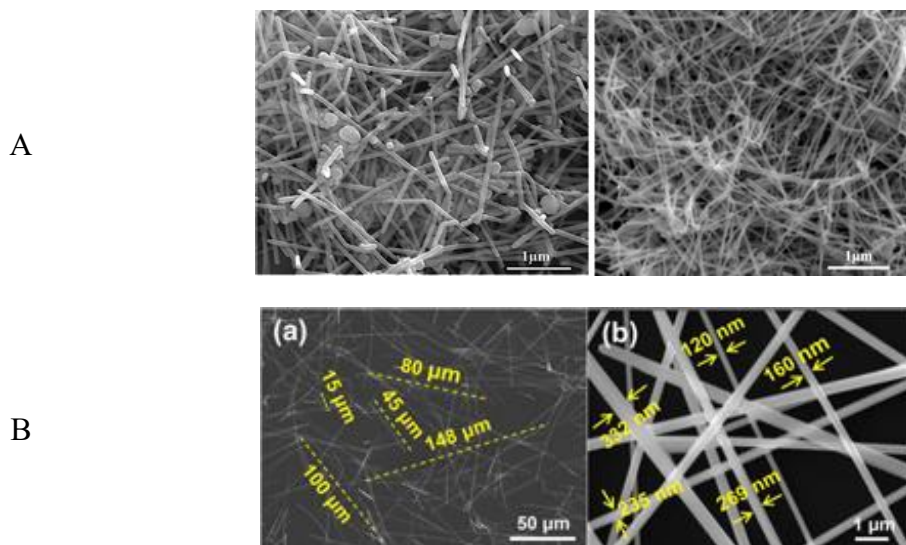


Rysunek 5. Schemat ilustrujący rolę soli zawierających jony miedzi w syntezie nanodrutów srebra [Korte, 2008].

Duże znaczenie mają również modyfikacje klasycznego procesu poliolowego, polegające na wprowadzaniu halogenków lub jonów metali. Dodatek soli takich jak CuCl czy CuCl₂ przyspiesza anizotropowy wzrost poprzez wychwytywanie tlenu i stabilizację zarodków, co umożliwia wysokowydajną syntezę AgNWs w czasie krótszym niż

godzina. Rysunek 5 przedstawia schematyczną ilustrację roli soli zawierających jony miedzi w syntezie poliolowej nanodrutów srebra. Tlen cząsteczkowy obecny w trakcie początkowego etapu formowania zarodków może adsorbować się i dysocjować na ich powierzchni, blokując miejsca dalszego osadzania atomów srebra. Kationy Cu(I) wychwytyują zaadsorbowany tlen atomowy (Oa), ulegając jednocześnie utlenieniu do Cu(II). Następnie glikol etylenowy (EG) redukuje Cu(II) z powrotem do Cu(I), co zapewnia ciągły mechanizm usuwania tlenu i sprzyja niezakłóconemu wzrostowi nanodrutów [Korte, 2008].

Równolegle rozwijane są podejścia nastawione na zrównoważony rozwój oraz skalowalność przemysłową. Reaktory przepływowe, w tym milifluidyczne, pozwalają prowadzić syntezę w jednorodnych warunkach z wysoką kontrolą kinetyki, co umożliwia zwiększenie wydajności i powtarzalności procesu [Williams, 2025]. Dodatkowo stosowanie bardziej przyjaznych środowisku rozpuszczalników, takich jak glicerol (Rysunek 6. A) czy 1,2-propanodiol (Rysunek 6. B), pozwala zastąpić toksyczny etylenoglikol i tym samym podnieść aspekt ekologiczny całego procesu [Shobin, 2014; Mao, 2023].

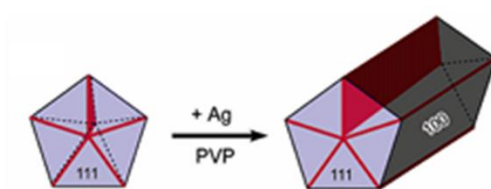


Rysunek 6. Obrazy SEM nanodrutów srebra wytworzonych z wykorzystaniem (A) glicerolu i (B) 1,2-propanodiolu jako czynnika redukującego jony srebra [Shobin, 2014; Mao, 2023].

Podsumowując, mimo że metoda poliolowa pozostaje złotym standardem syntezy AgNWs dzięki powtarzalności i możliwości skalowania, to liczne podejścia alternatywne – zarówno oparte na szablonach, jak i na procesach hydrotermalnych, elektrochemicznych czy fotochemicznych – dostarczają unikalnych korzyści, umożliwiając uzyskanie nanodrutów o szczególnych właściwościach morfologicznych i funkcjonalnych.

1.1.1. METODA REDUKCJI CHEMICZNEJ W POLIALKOHOLACH

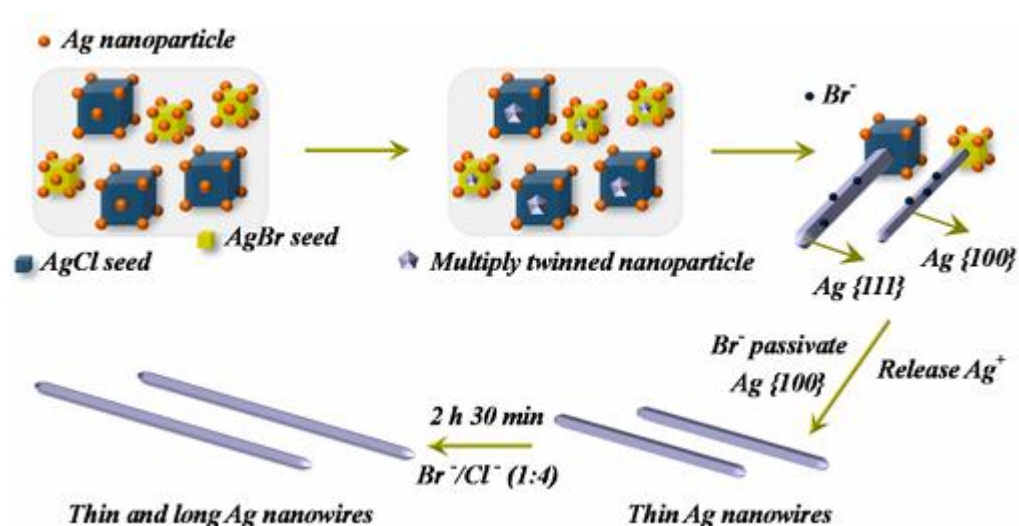
Proces poliolowy jest obecnie uznawany za najbardziej sprawdzoną i wszechstronną metodę syntezy nanodrutów srebra, umożliwiającą otrzymywanie struktur o wysokim współczynniku kształtu, kontrolowanych średnicach oraz stosunkowo wysokiej wydajności. W klasycznym podejściu azotan srebra pełni funkcję prekursora jonów Ag^+ , natomiast poliole, takie jak glikol etylenowy czy glicerol, działają jednocześnie jako rozpuszczalniki i reduktory. Pod wpływem ogrzewania poliole ulegają częściowemu utlenieniu do glikolaldehydu i powiązanych produktów ubocznych, które redukują jony srebra do postaci metalicznej. Proces ten inicjuje tworzenie niewielkich zarodków, które następnie ewoluują w jednowymiarowe nanostruktury. Kluczową rolę odgrywa obecność poliwinylopirrolidonu, który pełni funkcję zarówno stabilizatora sterycznego, jak i selektywnego środka zamykającego. Makrocząsteczki PVP adsorbują się preferencyjnie na płaszczyznach $\{100\}$, blokując wzrost boczny i umożliwiając jednoosiową elongację wzdłuż kierunku $\{111\}$. W efekcie wielokrotnie zbliźnionym zarodki o strukturze dziesięciościennej wydłużają się do pięciokrotnie zbliźnionych nanodrutów w procesie dojrzewania Ostwalda, w którym mniejsze cząstki rozpuszczają się i osadzają na większych, stabilniejszych strukturach. Rysunek 7. przedstawia schematyczną ilustrację mechanizmu wzrostu AgNWs o pięciokątnym przekroju poprzecznym. Wzrost nanodrutu rozpoczyna się od wielokrotnie zbliźnionej nanocząstki srebra (MTP), w której obecność pięciu płaszczyzn bliźniaczych oraz rola PVP determinują kierunek rozwoju struktury. Końce nanodrutu ograniczone są płaszczyznami typu $\{111\}$, natomiast powierzchnie boczne – płaszczyznami $\{100\}$. Silne oddziaływanie PVP z powierzchniami $\{100\}$ zaznaczono kolorem ciemnoszarym, a słabsze oddziaływanie z powierzchniami $\{111\}$ – jasnoszarym. Czerwone linie na końcach nanodrutu odpowiadają granicom bliźniaczym, które sprzyjają dalszemu przyłączaniu atomów srebra. Czerwoną płaszczyznę oznaczono jedną z pięciu płaszczyzn bliźniaczych, stanowiącą wewnętrzne ograniczenie w procesie formowania nanodrutu z MTP. [Sun, 2002; Sun, 2003].



Rysunek 7. Schemat przedstawiający mechanizm wzrostu nanodrutów srebra [Sun, 2003].

Rola poszczególnych reagentów jest wysoce zróżnicowana. Azotan srebra stanowi źródło jonów Ag^+ , a jego stężenie determinuje stopień przesycenia roztworu – zbyt wysokie prowadzi do nadmiernej nukleacji i powstawania izotropowych nanocząstek zamiast nanodrutów [Coskun, 2011]. Polioli pełni funkcję zarówno medium reakcyjnego, jak i reduktora, a jego właściwości wpływają na kinetykę procesu. Glikol etylenowy, dzięki umiarkowanej sile redukującej i dogodnej temperaturze wrzenia, jest klasycznym wyborem, natomiast glicerol zyskuje na znaczeniu ze względu na wyższą lepkość, wyższą temperaturę wrzenia oraz aspekt ekologiczny. W środowisku glicerolu dyfuzja jonów przebiega wolniej, a kinetyka redukcji ulega zmianie, co sprzyja szybszej i lepiej kontrolowanej syntezie o korzystnych parametrach morfologicznych [Shobin, 2014]. Z kolei PVP, poprzez zależne od masy cząsteczkowej i stężenia powinowactwo do powierzchni srebra, odgrywa kluczową rolę w stabilizacji anizotropowego wzrostu. Rola poliwinylpirolidonu zostanie omówiona szczegółowo w rozdziale 1.1.2. [Yang, 2018; Silva, 2016].

Znaczącą rolę odgrywają również dodatki w postaci soli halogenkowych, które pełnią funkcję mediatorów kształtujących. Jony Cl^- i Br^- reagują z Ag^+ , tworząc trudno rozpuszczalne AgCl i AgBr , które działają jak rezerwuary powoli uwalniające jony srebra, zapobiegając gwałtownemu przesyceniu roztworu. Wykazano, że jednoczesna obecność Cl^- i Br^- sprzyja dalszej anizotropii wzrostu poprzez selektywną pasywację określonych płaszczyzn krystalicznych, co umożliwia otrzymanie nanodrutów o wyjątkowo wysokich współczynnikach kształtu [Li, 2019]. Jeszcze inną modyfikacją jest stosowanie soli metali przejściowych, takich jak CuCl lub CuCl_2 , które obniżają stężenie wolnych jonów srebra oraz wychwytują tlen rozpuszczony w roztworze. Dzięki temu ograniczają oksydacyjne trawienie zarodków i jednocześnie przyspieszają wzrost jednoosiowy, umożliwiając wysokowydajną produkcję AgNWs w czasie krótszym niż jedna godzina [Korte, 2008].



Rysunek 8. Schemat proponowanego mechanizmu formowania się nanodrutów srebra [Li, 2019].

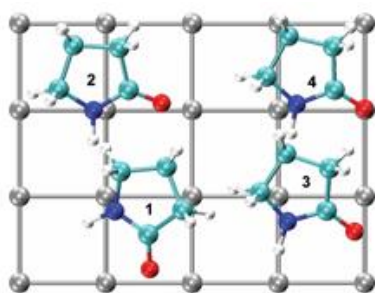
Morfologia końcowego produktu jest silnie uzależniona od warunków reakcji. Temperatura musi być dostatecznie wysoka – zazwyczaj w zakresie 150–180 °C dla glikolu etylenowego – aby powstawały aktywne związki redukujące. Niższe temperatury nadmiernie spowalniają redukcję, natomiast zbyt wysokie sprzyjają izotropowemu wzrostowi [Hemmati, 2020]. Czas trwania reakcji wpływa bezpośrednio na stopień elongacji: zbyt krótki prowadzi do krótkich prętów, z kolei zbyt długi może skutkować powstawaniem produktów ubocznych. Istotny jest także stosunek molowy PVP do AgNO_3 – zbyt niski powoduje niewystarczającą pasywację i nieregularną morfologię, natomiast zbyt wysoki hamuje proces redukcji; optymalny zakres wynosi 3:1–8:1. Również stężenie halogenków wymaga precyzyjnej kontroli: śladowe ilości umożliwiają równomierny wzrost, natomiast ich nadmiar prowadzi do nadmiernego wytrącania AgCl lub AgBr i zaburzenia morfologii powstających nanodrutów [Coskun, 2011; Johan, 2014; Kumar 2021].

Poza składem chemicznym istotne znaczenie mają parametry fizyczne. Szybkość wprowadzania AgNO_3 do roztworu poliolu decyduje o dynamice nukleacji – szybkie dozowanie powoduje gwałtowne przesylenie i niekontrolowany wzrost izotropowy, podczas gdy powolne, kroplowe dodawanie sprzyja równomiernemu formowaniu struktur anizotropowych. Z tego względu w wielu pracach stosuje się pompy strzykawkowe zapewniające precyzyjne dozowanie [Williams, 2025]. Dodatkowo szybkość mieszania wpływa na dystrybucję reagentów i wymianę masy, co również może modulować proces wydłużania i końcową morfologię nanodrutów. Zbyt słabe mieszanie powoduje lokalne gradienty stężeń, a zbyt intensywne może zaburzyć anizotropię. Optymalne efekty uzyskuje się przy mieszaniu umiarkowanym (200–1000 obr./min), co pozwala ograniczyć średnicę i poprawić jednorodność produktu [Coskun, 2011]. Kolejnym parametrem jest ciśnienie: w warunkach podwyższonych (~200 psi) kinetyka redukcji ulega spowolnieniu, co sprzyja powstawaniu ultracienkich drutów o średnicy 15–22 nm [Lee, 2013]. Dalsze udoskonalenia wniosła inżynieria reaktorów – reaktory okresowe charakteryzują się znaczną zmiennością, natomiast reaktory milifluidyczne zapewniają stabilne profile temperaturowe i efektywne mieszanie, zwiększając efektywność reakcji oraz skracając czas syntezy trzykrotnie w porównaniu z tradycyjnymi układami wsadowymi [Williams, 2025].

Proces poliolowy stanowi przykład, jak ścisła korelacja między chemią a inżynierią procesową determinuje morfologię wytwarzanych materiałów. Dzięki precyzyjnej kontroli stężenia prekursora, właściwości PVP, dodatków halogenkowych i parametrów operacyjnych – takich jak temperatura, ciśnienie, szybkość dostarczania substratów czy mieszanie – możliwe jest wytwarzanie AgNWs o średnicach od <20 nm do >150 nm i długościach sięgających 100 μm . To sprawia, że metoda poliolowa pozostaje złotym standardem, a zarazem punktem odniesienia dla morfologicznie kontrolowanej i skalowalnej syntezy nanodrutów srebra.

1.1.2. ROLA POLIWINYLOPIROLIDONU W SYNTEZIE AgNWS

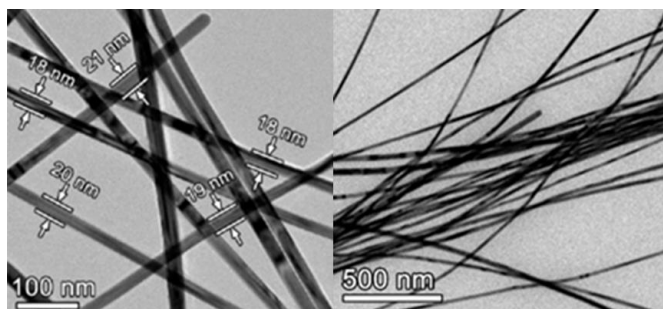
Poliwinylopirolidon odgrywa fundamentalną rolę w poliolowej syntezie nanodrutów srebra (AgNWS), ponieważ nie tylko stabilizuje powstające koloidy, lecz także nadaje procesowi kierunkowość, umożliwiając anizotropowy wzrost niezbędny dla formowania jednowymiarowych nanostruktur. W odróżnieniu od surfaktantów małowielkocząsteczkowych, PVP jest makrocząsteczką złożoną z powtarzających się jednostek pirolidonowych, które wiążą się z powierzchnią srebra poprzez atom tlenu grupy karbonylowej w pierścieniu laktamowym. Obliczenia oparte na teorii funkcjonału gęstości (DFT) potwierdziły, że adsorpcja ta jest silnie selektywna: powinowactwo PVP do powierzchni Ag{100} jest znacznie wyższe niż do płaszczyzn Ag{111} [Al-Saidi, 2012]. Mechanizm ten wyjaśnia, dlaczego nanodruły o przekrojach pięciokątnych, których boczne ścianki są utworzone przez płaszczyzny {100}, wydłużają się preferencyjnie wzdłuż osi {111}. Boczne ściany są skutecznie pasywowane przez PVP, co blokuje wzrost lateralny, podczas gdy końce nanodrutów pozostają aktywne, umożliwiając jednoosiową elongację [Sun, 2003].



Rysunek 9. Konfiguracje wiązania pierścienia PVP do ścian Ag{100}. Atom tlenu zaznaczony kolorem czerwonym, atom azotu niebieskim, atomy węgla turkusowym, a atomy wodoru białym [Al-Saidi, 2012].

Właściwości PVP jako czynnika kształtującego są ściśle zależne od jego masy cząsteczkowej i stężenia. Yang i współpracownicy przeprowadzili systematyczne badania nad wpływem masy cząsteczkowej PVP na morfologię produktów syntezy AgNWS. W przypadku zastosowania PVP o masie cząsteczkowej 24 000 g/mol nie obserwowano powstawania struktur drutopodobnych, a w mieszaninie dominowały nieregularne cząstki i aglomeraty. Podwyższenie masy cząsteczkowej do zakresu 45 000–55 000 g/mol skutkowało pojawieniem się pierwszych nanodrutów, jednak ich udział pozostawał niewielki, a większość produktów nadal stanowiły cząstki sferyczne. Dopiero przy masie 58 000 g/mol zaobserwowano wyraźny wzrost liczby nanodrutów, któremu towarzyszyło zmniejszenie zawartości cząstek izotropowych. Najbardziej korzystne warunki uzyskano przy zastosowaniu PVP o bardzo wysokiej masie cząsteczkowej, rzędu 1 300 000 g/mol, kiedy to wzrost liniowy stał się dominującym procesem, prowadząc do otrzymania nanodrutów o długości 30–50 μm i średnicy około 80 nm. Wyniki te jednoznacznie wskazują, że wyższa masa cząsteczkowa PVP sprzyja selektywnemu, kierunkowemu wzrostowi AgNWS, ograniczając równocześnie formowanie się cząstek o przypadkowej morfologii [Yang, 2018]. Natomiast Rosa da Silva i współpracownicy wykazali, że zastosowanie PVP o wysokiej masie cząsteczkowej ($\sim 1\,300\,000$ g/mol) jest

kluczowe dla ograniczenia wzrostu bocznego srebra i umożliwia powstawanie ultracienkich nanodrutów o bardzo dużym wydłużeniu. Wysoka masa cząsteczkowa polimeru zapewnia skuteczną, stabilną pasywację określonych płaszczyzn krystalicznych, co prowadzi do uzyskania nanodrutów o średnicy <20 nm i stosunku długości do średnicy przekraczającym 1000 przedstawionych na Rysunku 10. [Rosa da Silva, 2016].



Rysunek 10. Obrazy mikroskopii TEM nanodrutów srebra wytworzonych z wykorzystaniem PVP o masie cząsteczkowej 1 300 000 g/mol [Rosa da Silva, 2016].

Dodatkowym czynnikiem jest konformacja łańcucha PVP w warunkach wysokiej temperatury (160–180 °C), typowej dla syntezy poliolowej. W takich warunkach polimer ulega częściowemu zwinięciu, odsłaniając liczne grupy pirolidonowe zdolne do wielopunktowego wiązania z powierzchnią srebra. Efekt poliwalentny zwiększa selektywność adsorpcji w porównaniu z małymi cząsteczkami, które oddziałują wyłącznie punktowo [Al-Saidi, 2012]. Rozpuszczalność PVP w poliolach sprzyja dynamicznej adsorpcji i desorpcji, utrzymując równowagę pomiędzy wzrostem struktur a ich stabilizacją.

PVP pełni także istotną funkcję stabilizującą, tworząc powłokę polimerową na powierzchni nanodrutów i zapobiegając ich aglomeracji w roztworze. Ta powłoka zwiększa stabilność koloidalną w polarnych rozpuszczalnikach, takich jak etanol czy woda, jednak w zastosowaniach urządzeniowych może stanowić ograniczenie. W przezroczystych warstwach przewodzących izolacyjna powłoka PVP zwiększa opór w miejscach kontaktu srebro-srebro, co obniża przewodnictwo. Dlatego stosuje się różne procedury posyntezowe – wyżarzanie, płukanie rozpuszczalnikami czy obróbkę plazmową – w celu częściowego usunięcia lub degradacji PVP [Hemmati, 2020].

Song i współpracownicy porównali syntezy przeprowadzone z PVP o $M_w = 8\,000$, $29\,000$, $40\,000$ oraz $1\,300\,000$, utrzymując takie same stężenia reagentów i warunki reakcji. Stwierdzili, że dla PVP o najmniejszej masie dominują struktury drutopodobne, często złączone ze sobą w przypadkowy sposób (np. końcami lub bokami). Świadczy to o tendencji nanodrutów do agregacji i łączenia się, zamiast tworzenia jednorodnych, oddzielnych drutów. Dla PVP o średniej długości łańcucha zaobserwowano powstawanie głównie nanocząstek izometrycznych. W przypadku PVP $\sim 29\,000$ uzyskano wysoki udział monodispersyjnych nanocząstek srebra o średnicy ok. 60 nm, którym towarzyszył brak wydłużonych drutów. PVP o zbliżonej masie cząsteczkowej $\sim 40\,000$ (często

stosowany komercyjnie PVP K30/K40) pozwoliło na otrzymanie mieszaniny produktów – pojawiają się nanodrut, ale również powstaje znaczna frakcja nanocząstek o nieregularnych kształtach i rozmiarach. Otrzymanie czystych, jednorodnych drutów przy użyciu takiego średniego PVP wymaga bardzo precyzyjnej kontroli warunków reakcji, a drobne odchylenia (np. w temperaturze czy obecności gazów) mogą istotnie zmieniać uzyskaną morfologię. Natomiast zastosowanie PVP o bardzo wysokiej masie cząsteczkowej (rzędu milion) radykalnie zmienia przebieg wzrostu – otrzymuje się nanodrut srebrowy o wysokiej wydajności (>90% produktów) i dużej jednorodności [Song, 2014].

Z drugiej strony, ekstremalnie duże masy PVP mogą wprowadzać nowe efekty – Zeng i współpracownicy zaobserwowali, że zastosowanie ultra-długich łańcuchów PVP skutkowało formowaniem nanodrutów o nietypowej strukturze rdzeń-powłoka z polikrystalicznym rdzeniem, co sugeruje łączenie się wielu zarodków wzdłuż drutu. Tego typu struktury pojawiały się dopiero przy najwyższych masach PVP i wskazują, że nadmierna długość polimeru może sprzyjać agregacji wielu krystalitów w jednym drucie, zamiast wzrostu idealnie monokrystalicznego [Zeng, 2014].

Poliwinylopirolidon pełni funkcję krytycznego regulatora w syntezie polioliowej nanodrutów srebra. Selektywna adsorpcja polimeru decyduje o anizotropowym wzroście, jego masa cząsteczkowa i stężenie determinują morfologię i współczynnik kształtu, a jego powłoka stabilizująca zapewnia koloidalną stabilność podczas reakcji. Jednocześnie izolacyjny charakter PVP wymaga starannej optymalizacji oraz dodatkowych zabiegów posyntezy w przypadku niektórych zastosowań. Równowaga tych czynników przesądza o sukcesie procesu syntezy i jednoznacznie wskazuje, że PVP nie jest jedynie dodatkiem, lecz kluczowym czynnikiem kształtującym strukturę AgNWs.

1.2. WŁAŚCIWOŚCI NANODRUTÓW SREBRA

Nanodrut srebrny (AgNWs) stanowi jedną z najlepiej zbadanych grup jednowymiarowych metalicznych nanostruktur, co wynika z ich unikatowego połączenia właściwości elektrycznych, optycznych i mechanicznych, które ujawniają się w skali nanometrycznej. W odróżnieniu od makroskopowego srebra, którego właściwości są zdominowane przez charakter sieci krystalicznej, w przypadku nanodrutów kluczową rolę odgrywa geometria – wysoki współczynnik kształtu, średnica w skali nanometrów oraz specyfika materiału znajdującego się na powierzchni AgNWs. Parametry te sprawiają, że nanodrut łączy przewodnictwo typowe dla srebra w stanie stałym z efektami charakterystycznymi dla nanoskali, takimi jak zlokalizowany powierzchniowy rezonans plazmonowy (LSPR), rozpraszanie światła czy przewodnictwo elektryczne [Xiong, 2013; Zhang, 2017; Sanniccolo, 2016].

Kluczowym elementem kształtującym właściwości nanodrutów jest ich morfologia, determinowana w dużej mierze przez warunki syntezy. Szczególną rolę odgrywają czynniki stabilizujące i kierujące wzrostem, takie jak poliwinylopirolidon, który poprzez

selektywną adsorpcję na określonych płaszczyznach krystalicznych wpływa na kierunek elongacji i końcowy kształt struktur [Koczkur, 2015]. Zależności te sprawiają, że uzyskiwane właściwości optyczne i elektryczne AgNWs są ściśle sprzężone z parametrami morfologicznymi oraz środowiskiem, w którym funkcjonują.

W dalszych podrozdziałach szczegółowo omówiono najważniejsze aspekty fizykochemiczne nanodrutów srebra – ich właściwości optyczne, zjawiska plazmoneczne oraz przewodnictwo elektryczne – ze szczególnym podkreśleniem zależności tych parametrów od wymiarów geometrycznych i czynników zewnętrznych.

1.2.1. WŁAŚCIWOŚCI OPTYCZNE

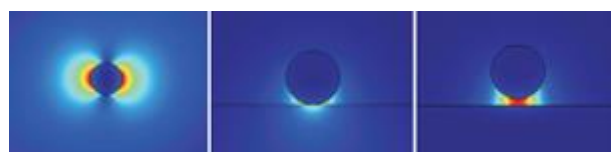
Właściwości optyczne nanodrutów srebra (AgNWs) należą do najbardziej charakterystycznych cech tej klasy nanostruktur i wynikają przede wszystkim z ich zdolności do silnego oddziaływania z promieniowaniem elektromagnetycznym w skali submikronowej, co odróżnia je od materiałów makroskopowych. Rozproszone lub tworzące sieci perkolacyjne AgNWs wykazują bardzo wysoką transmitancję w zakresie widzialnym dzięki geometrii umożliwiającej powstawanie dużych przestrzeni otwartych między poszczególnymi drutami. Takie uporządkowanie pozwala na swobodne przenikanie światła przy jednoczesnym zachowaniu ciągłości ścieżek przewodzących w sieci metalicznej [Hu, 2010; Kumar, 2021].

Odmienne niż przezroczyste tlenki przewodzące, takie jak ITO, które wykazują absorpcję w bliskiej podczerwieni, warstwy AgNW transmitują promieniowanie w szerszym zakresie spektralnym. Cecha ta jest niezwykle istotna dla zastosowań w ogniach fotowoltaicznych, detektorach podczerwieni i oknach optoelektronicznych, gdzie pełne wykorzystanie widma słonecznego lub detekcja w bliskiej podczerwieni decydują o sprawności urządzeń [Kumar, 2021; Lee, 2013].

Rozpraszanie światła w warstwach nanodrutów jest jednak silnie uzależnione od ich średnicy. Nanodrutu grubsze niż 30 nm generują zauważalne efekty rozpraszania („mgiełkę optyczną”) wskutek wzbudzenia poprzecznych modów plazmonowych. Z kolei ultracienkie nanodrutu o średnicy poniżej 20 nm redukują rozpraszanie i przesuwają pasmo rezonansu plazmonowego ku ultrafioletowi, co zwiększa przejrzystość w zakresie widzialnym i poprawia jakość optyczną filmów [Lee, 2013; Rosa da Silva, 2016]. Zjawisko to jest kluczowe w wyświetlaczach elastycznych i ekranach dotykowych wysokiej rozdzielczości, gdzie wymagana jest jednocześnie wysoka przezroczystość i minimalne zniekształcenia optyczne. Właściwości optyczne AgNWs można dodatkowo modulować poprzez gęstość powierzchniową sieci, stopień uporządkowania oraz obróbkę powierzchniową, co sprawia, że precyzyjna kontrola procesu syntezy i nanoszenia powłok bezpośrednio determinuje parametry użytkowe warstw transparentnych [Kumar, 2021; Lee, 2013; Coskun, 2011].

Oprócz właściwości sieci AgNWs, istotne znaczenie mają cechy pojedynczych krystalicznych nanodrutów. Dzięki ich wydłużonej geometrii i gładkiej, pentagonalnie zbliźniaczonej strukturze możliwe jest efektywne prowadzenie powierzchniowych

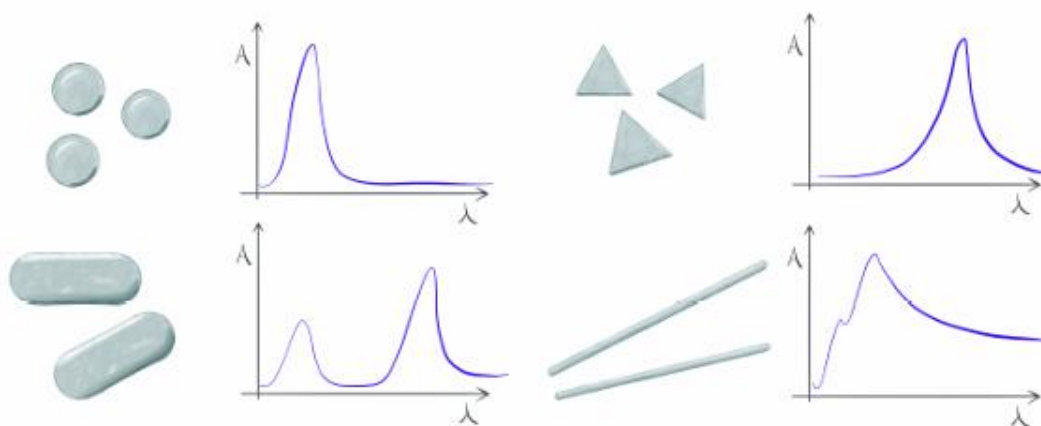
polarytonów plazmonowych (SPP) wzdłuż ich powierzchni. Dzięki jednowymiarowej geometrii umożliwiają silne ograniczenie pola elektromagnetycznego poniżej granicy dyfrakcji i efektywne prowadzenie światła na skalę nanometryczną. Cechują się wysoką przewodnością optyczną i niskimi stratami propagacyjnymi w zakresie widzialnym i bliskiej podczerwieni, co czyni je idealnymi falowodami, rezonatorami oraz nanoantenami. Ich właściwości sprzyjają wykorzystaniu w układach fotonicznych nowej generacji, w tym w czujnikach, źródłach pojedynczych fotonów i układach logiki optycznej [Xiong, 2013]. Rysunek 11. przedstawia rozkład pola elektrycznego propagujących się modów plazmonowych wokół nanodrutu, zarówno w wolnej przestrzeni, jak i w kontakcie z podłożem.



Rysunek 11. Rozkłady pola elektrycznego modów wędrujących dla przekroju poprzecznego AgNWs [Xiong, 2013].

1.2.2. ZJAWISKO REZONANSU PLAZMONOWEGO

Kluczowym czynnikiem determinującym właściwości optyczne nanodrutów srebra jest zjawisko lokalnego rezonansu plazmonów powierzchniowych. Efekt ten wynika z kolektywnych oscylacji elektronów w paśmie przewodnictwa, indukowanych przez padające promieniowanie elektromagnetyczne, które prowadzą do powstania charakterystycznych modów rezonansowych zależnych od geometrii drutu, jego otoczenia dielektrycznego oraz uwarunkowań krystalograficznych [Xiong, 2013; Zhang, 2017]. Położenie i charakter maksimum rezonansu plazmonowego w metalicznych nanostrukturach jest silnie uzależnione od ich kształtu i wymiarów, co obrazuje Rysunek 12. Dla nanocząstek kulistych, maksimum rezonansu występuje w zakresie krótszych długości fali i ma stosunkowo wąski charakter. Zmiana morfologii na struktury o bardziej złożonej geometrii, takie jak trójkątne nanopryzmy, powoduje przesunięcie maksimum w stronę fal dłuższych, sięgając zakresu bliskiej podczerwieni. Szczególnie wyraźne efekty obserwuje się w przypadku struktur wydłużonych – nanorodsów i nanodrutów. Oprócz rezonansu poprzecznego, pojawia się wówczas rezonans wzdłużny, którego położenie przesunę się wraz ze wzrostem stosunku długości do średnicy (aspect ratio). W praktyce oznacza to, że zwiększanie wydłużenia nanostruktury prowadzi do silnego przesunięcia maksimum plazmonowego ku dłuższym falom, nawet powyżej 1,5 μm , co otwiera możliwość dostrajania tych układów do szerokiego zakresu zastosowań fotonicznych i biosensorycznych [Niedziółka-Jönsson, 2019].



Rysunek 12. Wpływu morfologii nanostruktur metalicznych na kształt rezonansu plazmonowego [Niedziółka-Jönsson, 2019].

W przypadku AgNWs wyróżnia się dwa podstawowe mody: poprzeczny, odpowiadający oscylacjom elektronów prostopadłym do osi drutu, oraz podłużny, związany z oscylacjami wzdłuż jego długości. Rezonans poprzeczny dla nanodrutów o średnicach powyżej 30 nm mieści się zwykle w zakresie widzialnym, natomiast dla ultracienkich struktur (<20 nm) przesuwa się w stronę ultrafioletu, zwiększając przezroczystość w zakresie światła widzialnego. Z kolei rezonans podłużny ulega przesunięciu ku czerwieni i skaluje się wraz ze wzrostem współczynnika kształtu, osiągając obszar bliskiej podczerwieni [Lee, 2013; Rosa da Silva, 2016].

Przedstawiony na Rysunku 13. wzór to uogólnienie teorii Miego w przybliżeniu dipolowym dla elipsoidy (tzw. teoria Gansa) zastosowane do nanodrutów i nanorodsów. Współczynnik ekstynkcji γ dla zespołu losowo zorientowanych cząstek ma postać:

$$\gamma = \frac{2\pi N V \epsilon_m^{3/2}}{3\lambda} \sum_j \frac{(1/P_j^2) \epsilon_2}{\left(\epsilon_1 + \frac{1 - P_j}{P_j} \epsilon_m \right)^2 + \epsilon_2^2}$$

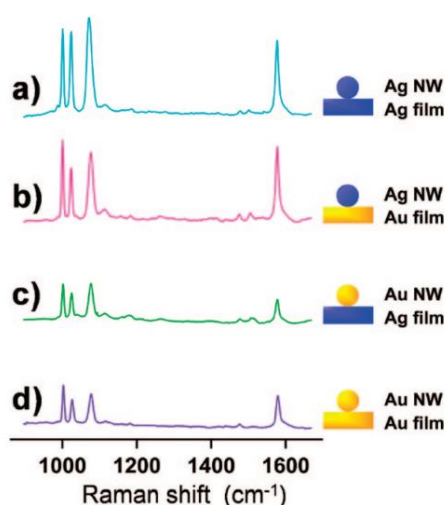
Rysunek 13. Wzór współczynnika ekstynkcji rozważany dla nanodrutów metalicznych, gdzie: N — liczba cząstek w jednostce objętości; V — objętość pojedynczej cząstki; ϵ_m — stała dielektryczna otaczającego ośrodka; λ — długość fali światła padającego; ϵ_1, ϵ_2 — odpowiednio część rzeczywista i urojona zespolonej funkcji dielektrycznej materiału cząstki; P_j — współczynniki depolaryzacji (zależny od kształtu) [Link, 1999].

W opisie Miego–Gansa maksimum LSPR w AgNWs wynika z kolektywnego drgania elektronów wzbudzanych przez światło. Jego położenie wyznacza warunek dopasowania odpowiedzi metalu i otoczenia na granicy faz: większa przenikalność

dielektryczna medium silniej „obciąża” układ, osłabia siłę odtwarzającą równowagę ładunków powierzchniowych i obniża częstotliwość własną oscylacji, co przesuwa maksimum ku dłuższym falom. Kształt drutu decyduje o anizotropii odpowiedzi: tryb podłużny, z gromadzeniem ładunku na końcach, ma małą „sztywność” elektryczną i jest wyjątkowo czuły na zmianę właściwości otoczenia; tryby poprzeczne są sztywniejsze i słabiej reagują, pozostając przy krótszych falach. W konsekwencji położenie maksimum pasma LSPR można stroić, dobierając rozpuszczalnik lub matrycę, kontrolując grubość i rodzaj powłok tlenkowych/organicznych oraz funkcjonalizację powierzchni, które modyfikują lokalne warunki brzegowe wokół nanodrutu [Link, 1999].

Możliwość inżynierii LSPR – zarówno poprzez dostrajanie geometrii nanodrutów (np. średnicy i długości, a tym samym współczynnika kształtu), jak i projektowanie architektury folii (kontrola gęstości złączy, orientacji czy wzorowania) – stanowi podstawowy kierunek optymalizacji AgNWs dla zastosowań w nanofotonice i czujnikach. Dzięki temu możliwe jest projektowanie materiałów o precyzyjnie zaprojektowanej odpowiedzi spektralnej, łączących wysoką transmitancję w zakresie widzialnym z funkcjonalnością plazmonicznych platform detekcyjnych.

Takie właściwości plazmoniczne nadają AgNWs unikatowy charakter anten i rezonatorów w skali nanometrycznej. Po ekspozycji na światło generują one silne lokalne wzmocnienia pola elektromagnetycznego, szczególnie skoncentrowane na ostrych krawędziach, zakończeniach oraz złączach pomiędzy drutami. Te tzw. „gorące punkty” umożliwiają szereg zastosowań opartych na wzmacnianiu lokalnych pól, w tym rozpraszanie Ramana wzmocnione powierzchniowo (SERS), intensyfikację emisji fluorescencyjnej oraz ultraczuły pomiar współczynnika załamania [Xiong, 2013; Zhang, 2017; Mao, 2023]. Zjawiska te pozwalają np. na detekcję molekuł w oparciu o przesunięcie częstotliwości rezonansowej AgNW w odpowiedzi na adsorpcję analitów lub zmiany środowiskowe, co umożliwia detekcję biochemiczną bez konieczności stosowania znaczników. Obecność nanodrutów srebra pozwala na istotne wzmocnienie widma benzenotolu przedstawione na Rysunku 14. [Yoon, 2009].



Rysunek 14. Widma SERS benzenotolu dla czterech różnych podłoży Ag/Au NWs [Yoon, 2009].

W sieciach perkolacyjnych dodatkowo dochodzi do sprzężenia pomiędzy sąsiednimi nanodrutami, które prowadzi do hybrydyzacji modów plazmonowych. Skutkuje to poszerzeniem pasma rezonansowego, modyfikacją charakteru rozpraszania oraz pojawieniem się kolektywnych modów plazmonicznych. W kontekście aplikacyjnym efekt ten pełni podwójną rolę: z jednej strony sprzyja perkolacji elektrycznej, a z drugiej umożliwia szerokopasmową absorpcję i skuteczniejsze pułapkowanie światła, co znajduje zastosowanie m.in. w fotowoltaice nowej generacji [Lee, 2013; Mao, 2023].

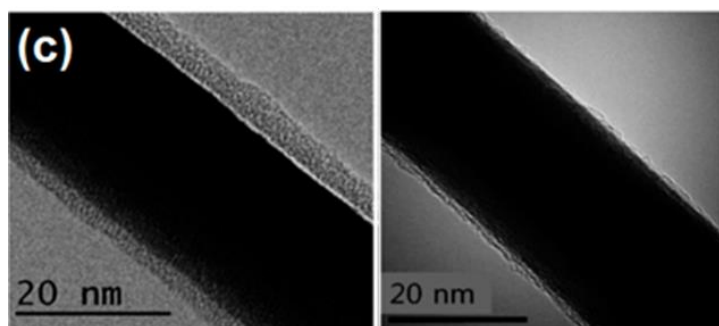
Analiza wyników wskazuje, że szczególnie istotnym aspektem w kontekście zastosowań nanodrutów srebra jest możliwość precyzyjnej kontroli położenia maksimum rezonansu plazmonowego poprzez modyfikację ich geometrii oraz grubości powłoki powierzchniowej. Regulacja stosunku długości do średnicy nanodrutów pozwala na systematyczne przesuwanie maksimum w stronę dłuższych długości fali, podczas gdy wprowadzenie kontrolowanych powłok dielektrycznych lub organicznych umożliwia dalsze dostrajanie odpowiedzi optycznej poprzez zmianę lokalnego środowiska dielektrycznego. Takie podejście daje możliwość projektowania nanostruktur o ściśle określonych właściwościach optycznych, co jest szczególnie istotne w kontekście zastosowań w fotonice, optoelektronice i biosensoryce, gdzie selektywna interakcja ze światłem w określonym zakresie spektralnym decyduje o funkcjonalności urządzenia.

1.2.3. PRZEWODNICTWO ELEKTRYCZNE

Właściwości elektryczne nanodrutów srebra należą do ich najbardziej atrakcyjnych cech aplikacyjnych, ponieważ srebro charakteryzuje się najwyższą przewodnością elektryczną spośród wszystkich metali. Pojedyncze nanodruty zachowują charakter metaliczny nawet przy średnicach rzędu 15–20 nm, choć obserwuje się odchylenia od przewodności objętościowej związane ze zwiększonym rozpraszaniem elektronów na powierzchniach oraz granicach ziaren [Lee, 2013]. Co istotne, AgNWs otrzymywane w procesach pozbawionych polioili lub halogenków często charakteryzują się wysoką krystalicznością, wystarczającą do utrzymania przewodności zbliżonej do wartości objętościowych, co czyni je doskonałymi elementami budulcowymi sieci przewodzących o niskiej rezystancji [Mao, 2023; Zięba, 2006].

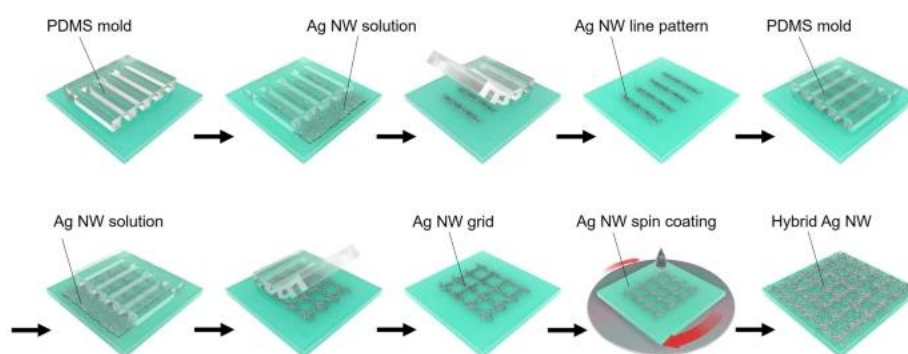
W przypadku warstw opartych na sieciach AgNW całkowite przewodnictwo elektryczne wynika nie tylko z rezystywności samych nanodrutów, ale również z rezystancji kontaktowej na ich złączach. Nanodrut w stanie surowym są najczęściej pokryte warstwą stabilizatora, np. poliwinylolipirolidonu, który zapewnia stabilność koloidalną podczas syntezy, lecz jednocześnie ogranicza transport elektronów przez punkty styku [Koczkur, 2015; Zięba, 2006]. Z tego względu opracowano szereg metod obróbki końcowej, takich jak wyżarzanie termiczne, prasowanie mechaniczne, spawanie chemiczne czy osadzanie wtórnych metali, w celu redukcji rezystancji na złączach i poprawy przewodnictwa całkowitego [Kumar, 2021; Lee, 2013]. Dobrym przykładem jest elektrochemiczne osadzanie złota na stykach nanodrutów, które znacząco obniża

rezystancję warstwy, nie pogarszając jednocześnie jej transmisji optycznej. Rysunek 15. Przedstawia obrazy z mikroskopii elektronowej nanodrutów srebra bezpośrednio po syntezie oraz po dwudziestokrotnym płukaniu wodą dejonizowaną. Widoczny jest wyraźny ubytek polimerowej powłoki stabilizującej [Kumar, 2021].



Rysunek 15. Obrazy TEM nanodrutu srebra z powłoką PVP bezpośrednio po syntezie oraz po 20-krotnym płukaniu wodą dejonizowaną [Kumar, 2021].

Dzięki optymalizacji zarówno syntezy, jak i procesów post-syntetycznych, sieci AgNW mogą osiągać rezystancję powierzchniową poniżej $10 \Omega/\text{sq}$ przy zachowaniu transmitancji powyżej 85–90%, co plasuje je na poziomie porównywalnym z wysokiej jakości warstwami ITO [Kumar, 2021; Lee, 2013]. W odróżnieniu od ITO, który jako kruchy tlenek ceramiczny łatwo ulega degradacji mechanicznej, nanodruity srebra oferują znacznie wyższą odporność na zginanie, rozciąganie i wielokrotne składanie [Hu, 2010; Rosa da Silva, 2016]. Wykazano, że AgNWs wkomponowane w elastomerowe matryce, takie jak PDMS, mogą wytrzymywać jednoosiowe odkształcenia sięgające 50% przy minimalnej utracie przewodnictwa, co potwierdza ich przydatność w projektowaniu elektroniki rozciągliwej i ubieralnej [Hu, 2010; Rosa da Silva, 2016; Parente, 2020; Ha, 2017].



Rysunek 16. Schemat wytwarzania hybrydowych elektrod AgNWs w matrycy PDMS [Ha, 2017].

Rozwój nowych technik syntezy dodatkowo zwiększa skalowalność i powtarzalność parametrów elektrycznych AgNWs. Do najważniejszych osiągnięć w tym zakresie należą procesy zarodkowania w polialkoholach, wysokociśnieniowe warianty metody poliolowej oraz syntezy bezhalogenkowe, pozwalające na uzyskanie nanodrutów jednorodnych, o regulowanej średnicy i wysokiej czystości [Lee, 2013; Mao, 2023; Rosa da Silva, 2016; Cirit, 2024]. Postępy te nie tylko poprawiają właściwości elektryczne i optyczne materiału, ale również zapewniają stabilność produkcji w skali przemysłowej, otwierając drogę do szerokiego wykorzystania AgNWs w transparentnych warstwach przewodzących, nowej generacji elektrodach i czujnikach.

Analizując informacje dotyczące konieczności wykonywania dodatkowych operacji po naniesieniu nanodrutów na podłoże, doszłam do wniosku, że jest to zagadnienie o dużym znaczeniu praktycznym i wymagające dalszych badań. W związku z tym podjęłam rozważania nad możliwością zastąpienia stabilizatora PVP innymi związkami, które zapewniłyby stabilność koloidalną, a jednocześnie ograniczyły konieczność stosowania dodatkowej obróbki po depozycji nanodrutów.

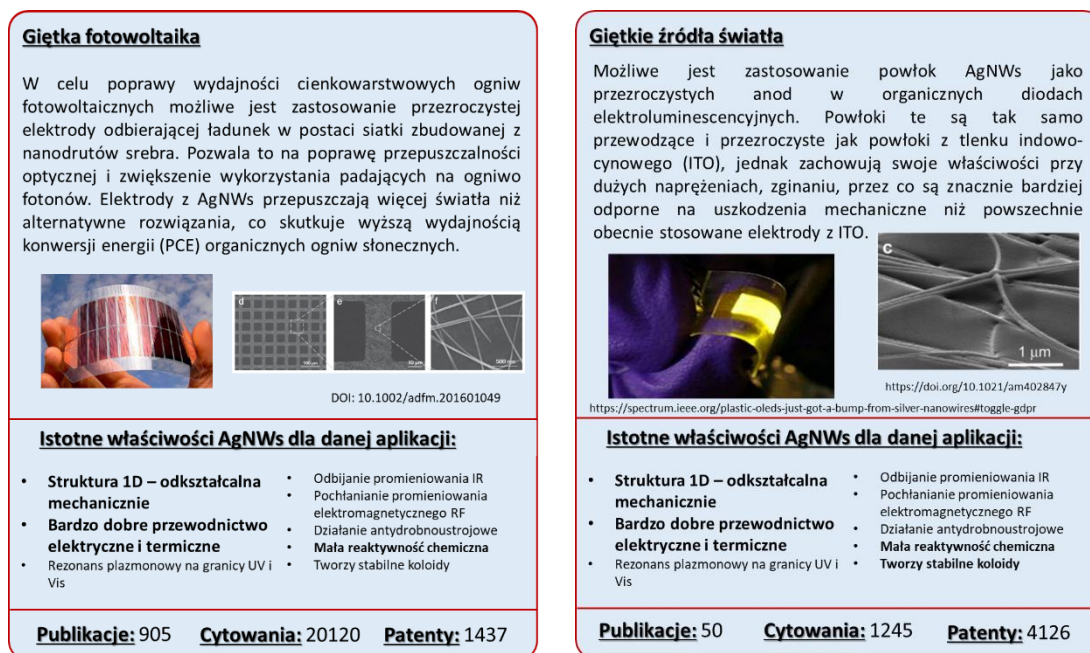
1.3. ZASTOSOWANIE NANODRUTÓW SREBRA

Wielofunkcyjny charakter nanodrutów srebra (AgNWs) sprawia, że stanowią one kluczowy element nowoczesnych technologii optoelektronicznych oraz systemów sensorycznych. Ich znaczenie wynika przede wszystkim z trzech fundamentalnych zalet. Po pierwsze, umożliwiają one skalowalną produkcję w oparciu o procesy roztworowe, w pełni kompatybilne z technologiami drukowania i metodami typu *roll-to-roll*, co otwiera drogę do przemysłowej integracji w dużej skali. Po drugie, nanodruły srebra pozwalają na unikatowe połączenie wysokiej przezroczystości optycznej z niską rezystancją arkusza, czyniąc je atrakcyjną alternatywą dla klasycznych materiałów elektrod przezroczystych, takich jak ITO. Po trzecie, dzięki wysokiej wytrzymałości mechanicznej i odporności na odkształcenia, AgNWs doskonale sprawdzają się w zastosowaniach wymagających elastyczności, giętkości i trwałości mechanicznej, co jest niezbędne w elektronice ubieralnej, urządzeniach przenośnych oraz nowych generacjach wyświetlaczy [Hu, 2010], [Sanniccolo, 2016], [Zhang, 2017].

W kolejnych podrozdziałach omówiono dwa kluczowe obszary wykorzystania AgNWs – przezroczyste elektrody przewodzące oraz układy czujnikowe. Uwzględniono przy tym zarówno ich przewagi technologiczne, jak i wyniki ilościowe osiągnięte w najnowszych badaniach, które potwierdzają potencjał tej klasy nanomateriałów do zastosowań komercyjnych. Przedstawione zostaną również fiszki (Rysunek 17. – Rysunek 23.) przedstawiające przykłady zastosowań AgNWs. Zawierają one opis aplikacji, parametry istotne dla danej aplikacji oraz statystyki w formie: publikacji, cytowań i patentów z danego obszaru.

1.3.1. PRZEZROCZyste ELEKTRODY

Przezroczyste elektrody przewodzące (TCE) stanowią kluczowy element w wielu urządzeniach optoelektronicznych, takich jak ogniwa słoneczne, organiczne diody elektroluminescencyjne (OLED), ekrany dotykowe czy okna elektrochromowe. Dotychczas w tej roli dominował tlenek indowo-cynowy, jednak jego kruchość mechaniczna oraz ograniczona dostępność indu znacząco utrudniają dalszy rozwój technologii, zwłaszcza w kontekście elastycznej i ubieralnej elektroniki. W konsekwencji AgNWs zostały zidentyfikowane jako jeden z najbardziej obiecujących zamienników, zdolny do osiągania porównywalnej, a niekiedy nawet wyższej wydajności optoelektronicznej przy jednoczesnym zapewnieniu odporności mechanicznej [Sanniccolo, 2016], [Zhang, 2017].

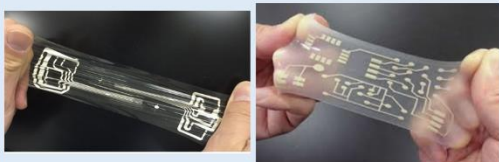


Rysunek 17. Aplikacje AgNWs w giętkiej fotowoltaice oraz giętkich źródłach światła.

Wyniki badań eksperymentalnych jednoznacznie wskazują na potencjał AgNWs jako materiału elektrod. Zoptymalizowane sieci nanodrutów mogą osiągać rezystancję powierzchniową rzędu $8 \Omega/\text{sq}$ przy transmitancji rozproszonej na poziomie 80% oraz $20 \Omega/\text{sq}$ przy transmitancji zwierciadlanej również 80%, co lokuje je w tym samym przedziale wydajności co wysokiej jakości elektrody ITO na podłożach polimerowych [Hu, 2010]. Co istotne, w zakresie bliskiej podczerwieni AgNWs przewyższają ITO, oferując nawet dwukrotnie wyższą transmisję, co czyni je szczególnie atrakcyjnymi dla nowoczesnych ogniw fotowoltaicznych zaprojektowanych do zbierania fotonów w tym obszarze widma [Hu, 2010].

Powłoki i ścieżki przewodzące na podłożach giętkich lub elastycznych

Wykorzystanie AgNWs do wytwarzania tuszy przewodzących przystosowanych do nakładania na rozciągliwe podłoża. Materiał zachowuje wysokie przewodnictwo w stanie odkształcenia.



https://www.sumibe.co.jp/english/solution/mobility/AD_ADAS/duraq.html

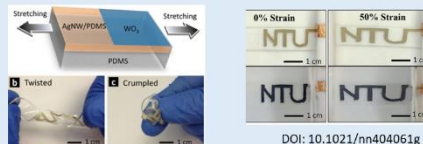
Istotne właściwości AgNWs dla danej aplikacji:

- **Struktura 1D – odkształcalna mechanicznie**
- **Bardzo dobre przewodnictwo elektryczne i termiczne**
- Rezonans plazmowy na granicy UV i Vis
- Odbijanie promieniowania IR
- Pochłanianie promieniowania elektromagnetycznego RF
- Działanie antyodrobnoustrojowe
- Mała reaktywność chemiczna
- Tworzy stabilne koloidy

Publikacje: 17 **Cytowania:** 407 **Patenty:** 235

Giętkie wyświetlacze

Rozciągliwe urządzenia elektrochromowe WO_3 wykorzystują nanodrut srebro (AgNW) znajdują zastosowanie jako elastyczne wyświetlacze, nadające się do noszenia i integrowania ich z tekstyliami. Urządzenia te są wytrzymałe mechanicznie i można je rozciągać, skręcać, składać i zgniatać bez utraty wydajności. Szybki czas barwienia (1 s) i wybielania (4 s) oraz dobrą stabilność cykliczną (81% retencji po 100 cyklach) umożliwiają ich praktyczne zastosowanie.



DOI: 10.1021/nn404061g

Istotne właściwości AgNWs dla danej aplikacji:

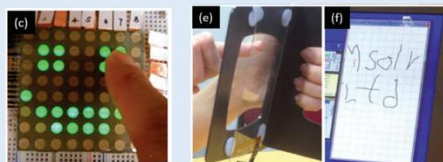
- **Struktura 1D – odkształcalna mechanicznie**
- **Bardzo dobre przewodnictwo elektryczne i termiczne**
- Rezonans plazmowy na granicy UV i Vis
- Odbijanie promieniowania IR
- Pochłanianie promieniowania elektromagnetycznego RF
- Działanie antyodrobnoustrojowe
- Mała reaktywność chemiczna
- Tworzy stabilne koloidy

Publikacje: 141 **Cytowania:** 3485 **Patenty:** 1751

Rysunek 18. Aplikacje AgNWs w giętkich wyświetlaczach oraz powłokach i ścieżkach przewodzących na podłożach elastycznych.

Ekran dotykowy

Pojemnościowe moduły dotykowe wykorzystują przezroczyste folie przewodzące z elektrodami wykonanymi na bazie AgNWs. Tego typu urządzenia produkowane są na skalę przemysłową i cechują się wysoką niezawodnością w różnych środowiskach (temperatura, wilgotność względna).



DOI: 10.1002/sml.201602581

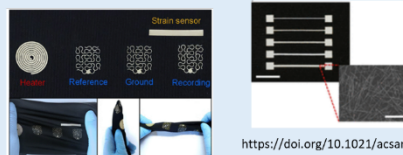
Istotne właściwości AgNWs dla danej aplikacji:

- **Struktura 1D – odkształcalna mechanicznie**
- **Bardzo dobre przewodnictwo elektryczne i termiczne**
- Rezonans plazmowy na granicy UV i Vis
- Odbijanie promieniowania IR
- Pochłanianie promieniowania elektromagnetycznego RF
- Działanie antyodrobnoustrojowe
- Mała reaktywność chemiczna
- Tworzy stabilne koloidy

Publikacje: 37 **Cytowania:** 3069 **Patenty:** 3741

Elektrody do rejestracji sygnałów biomedycznych na podłożach giętkich lub elastycznych

Elektrody wykonane z AgNWs znajdują szerokie zastosowanie w aplikacjach biomedycznych np. do śledzenia aktywności, rehabilitacji oraz w medycynie sportowej. Możliwe jest wykonanie materiału zawierającego suche elektrody elektrofizjologiczne, pojemnościowy czujnik naprężenia i bezprzewodowy grzejnik służący do: monitorowania elektrofizjologicznego, śledzenia ruchu i termoterapii.



<https://doi.org/10.1021/acsami.9b07520>

Istotne właściwości AgNWs dla danej aplikacji:

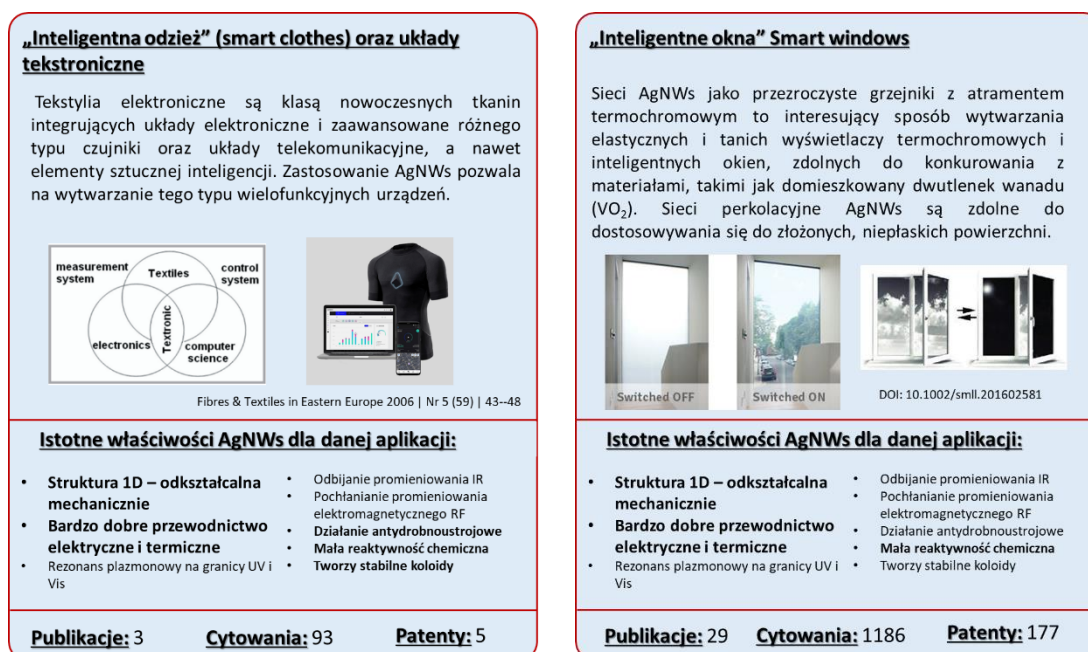
- **Struktura 1D – odkształcalna mechanicznie**
- **Bardzo dobre przewodnictwo elektryczne i termiczne**
- Rezonans plazmowy na granicy UV i Vis
- Odbijanie promieniowania IR
- Pochłanianie promieniowania elektromagnetycznego RF
- Działanie antyodrobnoustrojowe
- Mała reaktywność chemiczna
- Tworzy stabilne koloidy

Publikacje: 29 **Cytowania:** 518 **Patenty:** 246

Rysunek 19. Aplikacje AgNWs w ekranach dotykowych oraz elektrodach do rejestracji sygnałów biomedycznych na podłożach elastycznych.

Kolejnym aspektem przemawiającym na korzyść AgNWs jest ich doskonała odporność mechaniczna. Warstwy nanodrutów poddane powtarzającym się cyklom zginania wykazują minimalne zmiany przewodności, podczas gdy warstwy ITO ulegają szybkiemu spękanii i utracie funkcji [Hu, 2010], [Sannicolo, 2016]. Przykładem może być badanie urządzeń elektrochromowych, w których elektrody kompozytowe AgNW/PDMS znosiły do 50% jednoosiowego odkształcenia, zachowując jednocześnie stabilne procesy barwienia i wybielania przy czasach przełączania wynoszących jedynie 1–4 s, co potwierdza wysoką aktywność elektrochemiczną także pod wpływem silnych naprężeń mechanicznych [Yan, 2014].

Istotnym atutem jest również skalowalność procesu. Przy zastosowaniu metody powlekania prętem Meyera możliwe było wytworzenie jednorodnych warstw AgNWs o kontrolowanej grubości mokrej w zakresie 4–60 μm , przy pełnej kompatybilności z przemysłowymi liniami produkcyjnymi roll-to-roll [Hu, 2010]. Ponadto, zastosowanie nowoczesnych technik wzorowania, takich jak ablacja laserowa, fotolitografia czy druk atramentowy, umożliwiało tworzenie elektrod pikselowanych o liniach przewodzących o szerokości zaledwie 20 μm , niewidocznych gołym okiem, co otwiera drogę do zastosowania AgNWs w wyświetlaczach o ultrawysokiej rozdzielczości i w panelach dotykowych nowej generacji [Huang, 2021].



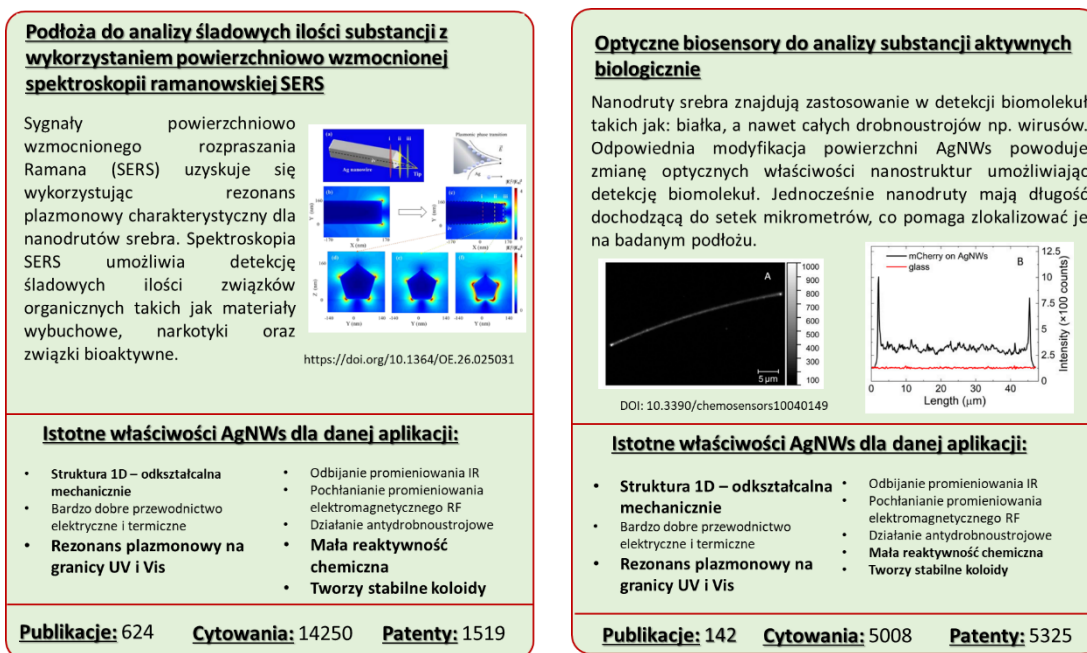
Rysunek 20. Aplikacje AgNWs w układach tektronicznych oraz smart windows.

Na uwagę zasługuje także aspekt ekonomiczny. Ilość srebra wymagana do osiągnięcia wydajności porównywalnej z elektrodami ITO jest minimalna – zaledwie kilkadziesiąt miligramów na metr kwadratowy, co jest istotnie niższą wartością niż masa indu stosowana w warstwach ITO [Sannicolo, 2016]. Zestawienie wysokiej wydajności optoelektronicznej, elastyczności mechanicznej oraz niskiego zużycia materiału sprawia, że AgNWs stanowią obecnie jeden z najbardziej perspektywicznych materiałów dla transparentnych elektrod przewodzących.

1.3.2. SENSORY

Zastosowania czujnikowe nanodrutów srebra (AgNWs) opierają się na dwóch fundamentalnych właściwościach: zjawiskach plazmonicznych oraz przewodnictwie sieci perkolacyjnych. Dzięki temu AgNW mogą pełnić funkcję niezwykle czułych elementów w optycznych systemach detekcyjnych, rezystancyjnych i pojemnościowych czujnikach odkształceń, detektorach temperatury i ciśnienia, a także w wielofunkcyjnych tekstyliach elektronicznych.

Czujniki optyczne i plazmoniczne wykorzystują zlokalizowany rezonans plazmonów powierzchniowych (LSPR), którego maksimum przesuwają się wraz ze zmianą współczynnika załamania światła otoczenia, umożliwiając detekcję cząsteczek bez konieczności ich znakowania. Nanodruły o średnicach poniżej 20 nm, charakteryzujące się poprzecznym rezonansem plazmonów w zakresie ultrafioletu, rozszerzają zakres operacyjny do detekcji w obszarze widzialnym i bliskiej podczerwieni [Rosa da Silva, 2016]. Złącza między nanodrutami generują tzw. „gorące punkty”, w których lokalne wzmocnienie pola umożliwia powierzchniowo wzmocnione rozpraszanie Ramana (SERS), pozwalając na ultraczułą identyfikację analitów śladowych [Xiong, 2013], [Zhang, 2017].



Rysunek 21. Aplikacje AgNWs w podłożach do analizy śladowych ilości substancji oraz optycznych biosensorach.

Sieci perkolacyjne AgNW są również podstawą rozciągliwych czujników odkształceń i ciśnienia. Kompozyty AgNW/PDMS wytwarzane metodą druku atramentowego wykazują charakterystyczne trzy etapy odpowiedzi rezystancyjnej podczas cyklicznego rozciągania: kondycjonowanie, stan równowagi oraz stopniowy wzrost rezystancji, co odzwierciedla reorganizację struktury sieciowej [Huang, 2018]. Stabilność w wielu cyklach pracy i jednoznaczna korelacja rezystancji z poziomem

odkształcenia umożliwiają zastosowanie tych materiałów jako rozciągliwych tensometrów i przenośnych monitorów ruchu.

AgNW znalazły również zastosowanie w czujnikach temperatury oraz przezroczystych, elastycznych grzałkach. Wydrukowane przewodniki z nanodrutów wykazują zdolność do równomiernego rozpraszania ciepła, a kompozyty AgNW/PDMS utrzymują przewodnictwo elektryczne podczas ogrzewania i odkształcenia, wykazując jednocześnie regulowaną odpowiedź rezystancyjną na temperaturę, co umożliwia pełnienie funkcji termistorów [Huang, 2018].

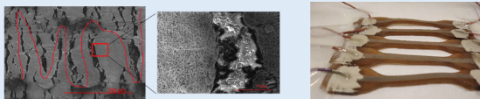
Szybko rozwijającym się kierunkiem są tekstylia elektroniczne. Tkaniny funkcjonalizowane nanodrutami srebra zachowują stabilną przewodność nawet po 50 cyklach prania, przy jednoczesnym utrzymaniu elastyczności i komfortu użytkowania [Yao, 2019]. Tego typu e-tekstylia umożliwiają równoczesne monitorowanie wielu sygnałów fizjologicznych, takich jak napięcia towarzyszące ruchowi, temperatura ciała czy sygnały elektrofizjologiczne (EKG, EMG). Ich wielofunkcyjność predestynuje je do zastosowań w ubieralnych systemach monitorowania zdrowia, a wcześniejsze badania w dziedzinie tekstroniki wskazywały na skuteczność tekstyliów przewodzących w monitorowaniu np. aktywności oddechowej [Zięba, 2006].

Kolejnym obszarem są biosensory wszczepialne. Najnowsze badania wykazały, że hydrożele domieszkowane AgNW charakteryzują się przewodnictwem zależnym od częstotliwości oraz czułością na pH, co pozwala na monitorowanie parametrów fizjologicznych w czasie rzeczywistym *in vivo* [Cirit, 2024]. Dodatkowym atutem jest wrodzona aktywność antybakteryjna i dobra biokompatybilność srebra, zwiększające perspektywy zastosowań w implantowalnych systemach czujnikowych.

Nanodruty srebra znalazły zastosowanie w szerokim spektrum czujników – od plazmonicznych biosensorów, przez układy mechaniczne i termiczne, po platformy biomedyczne. Ich wszechstronność wynika z unikalnego połączenia efektów plazmonicznych, przewodnictwa sieciowego i elastyczności mechanicznej, które można dostosowywać na etapie syntezy, inżynierii kompozytów oraz modyfikacji warstw powierzchniowych.

Czujniki siły i odkształceń na podłożach elastycznych

Czujniki wykonane z gumy otrzymanej w procesie beziarkowej wulkanizacji (w celu zabezpieczenia srebra przed korozją chemiczną), nanodrutów srebra (AgNWs) nakładanych metodą natryskową oraz gumowej warstwy ochronnej nanoszonej przez natryskiwanie roztworu lateksów są znacznie tańszym i prostszym rozwiązaniem w porównaniu do powszechnie stosowanych czujników. Czujniki te są wykonane na bazie elastycznego podłoża, przeznaczone do pomiaru naprężeń mechanicznych i ciśnienia, stosowane w medycynie, budownictwie i inżynierii materiałowej.



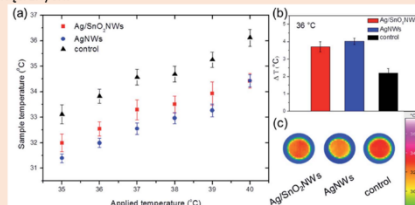
Istotne właściwości AgNWs dla danej aplikacji:

- Struktura 1D – odkształcalna mechanicznie
- Bardzo dobre przewodnictwo elektryczne i termiczne
- Rezonans plazmowy na granicy UV i Vis
- Odbijanie promieniowania IR
- Pochłanianie promieniowania elektromagnetycznego RF
- Działanie antydrobnoustrojowe
- Miała reaktywność chemiczna
- Tworzy stabilne koloidy

Publikacje: 277 **Cytowania:** 8007 **Patenty:** 145

Elastyczne powłoki termoizolujące i termozabezpieczające

Tkaniny bawełniane modyfikowane AgNWs mogą pełnić funkcję termoizolacyjną. Powłoka z nanodrutów tworzy sieć przewodzącą, która jest wysoce izolująca termicznie, ponieważ odbija promieniowanie podczerwone emitowane przez ciało lub zabezpiecza przed nagrzewaniem się przez promieniowanie ze źródeł zewnętrznych.



Istotne właściwości AgNWs dla danej aplikacji:

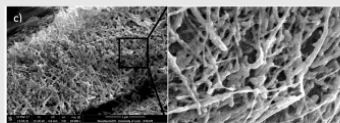
- Struktura 1D – odkształcalna mechanicznie
- Bardzo dobre przewodnictwo elektryczne i termiczne
- Rezonans plazmowy na granicy UV i Vis
- Odbijanie promieniowania IR
- Pochłanianie promieniowania elektromagnetycznego RF
- Działanie antydrobnoustrojowe
- Miała reaktywność chemiczna
- Tworzy stabilne koloidy

Publikacje: 61 **Cytowania:** 1532 **Patenty:** 7425

Rysunek 22. Aplikacje AgNWs w czujnikach siły oraz elastycznych powłokach termoizolujących i termozabezpieczających.

Powłoki antydrobnoustrojowe o dużej adhezji do powierzchni tkanin

Tkaniny bawełniane i wiskozowe modyfikowane przy użyciu nanodrutów srebra (AgNWs) i dwutlenku tytanu (TiO_2) wykazują właściwości antydrobnoustrojowe. Przykładowo wykazano antybakteryjne działanie wobec bakterii *S. aureus* i *K. pneumoniae* dla tkaniny bawełnianej modyfikowanej AgNWs/ TiO_2 wyniosła odpowiednio 99,8% i 99,9%. Zmodyfikowana tkanina wykazywała działanie bakteriostatyczne i bakteriobójcze.



<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.08.087>

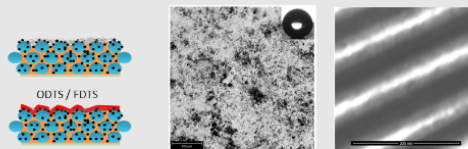
Istotne właściwości AgNWs dla danej aplikacji:

- Struktura 1D – odkształcalna mechanicznie
- Bardzo dobre przewodnictwo elektryczne i termiczne
- Rezonans plazmowy na granicy UV i Vis
- Odbijanie promieniowania IR
- Pochłanianie promieniowania elektromagnetycznego RF
- Działanie antydrobnoustrojowe
- Miała reaktywność chemiczna
- Tworzy stabilne koloidy

Publikacje: 137 **Cytowania:** 3240 **Patenty:** 132

Powłoki modyfikujące strukturę powierzchni nadające jej właściwości superhydrofobowe

AgNWs naniesione na mikrochropowate podłoże nadają mu nanochropowatość. Tak wytworzona struktura hierarchiczna zmodyfikowana powierzchniowo związkami o bardzo niskiej swobodnej energii powierzchniowej staje się superhydrofobowa.



<https://doi.org/10.1364/OE.26.025031>

Istotne właściwości AgNWs dla danej aplikacji:

- Struktura 1D – odkształcalna mechanicznie
- Bardzo dobre przewodnictwo elektryczne i termiczne
- Rezonans plazmowy na granicy UV i Vis
- Odbijanie promieniowania IR
- Pochłanianie promieniowania elektromagnetycznego RF
- Działanie antydrobnoustrojowe
- Miała reaktywność chemiczna
- Tworzy stabilne koloidy

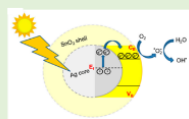
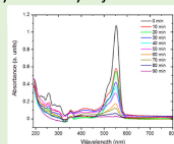
Publikacje: 35 **Cytowania:** 569 **Patenty:** 52

Rysunek 23. Przykłady innych obszarów zastosowań AgNWs.

Elementy aktywne lub nośniki w elektro i fotokatalizatorach



Fotokataliza opiera się na połączeniu plazmonicznego działania nanodrutów srebra i aktywnych fotokatalitycznie tlenków niemetalu. Srebro ułatwia wygenerowanie pary elektron-dziura pod wpływem promieniowania słonecznego. Układ core-shell cechuje się dłuższym czasem rekombinacji pary elektron-dziura, natomiast struktura nanodrutu umożliwia przesłanie nośników ładunku wzdłuż drutu praktycznie bez strat, co wpływa na wydajność fotokatalityczną.



<https://doi.org/10.3390/catal12010030>

Istotne właściwości AgNWs dla danej aplikacji:

- Struktura 1D – okształcalna mechanicznie
- Bardzo dobre przewodnictwo elektryczne i termiczne
- Rezonans plazmowy na granicy UV i Vis
- Odbijanie promieniowania IR
- Pochłanianie promieniowania elektromagnetycznego RF
- Działanie antyobnoustrojowe
- Mała reaktywność chemiczna
- Tworzy stabilne koloidy

Publikacje: 141

Cytowania: 7708

Patenty: 4927

Filtry UV zabezpieczające wrażliwe materiały

Włókna aramidowe znajdują szerokie zastosowanie w specjalnych akcesoriach odzieżowych i wyrobach technicznych. Możliwa jest ich modyfikacja z wykorzystaniem nanodrutów srebra, które pochłaniają promieniowanie UV w zakresie od 300 do 400 nm. Zabezpiecza to przed degradacją polimerów (aramidów) i przeciwdziała pogorszeniu ich właściwości mechanicznych.



<https://doi.org/10.3390/molecules27061952>

Istotne właściwości AgNWs dla danej aplikacji:

- Struktura 1D – okształcalna mechanicznie
- Bardzo dobre przewodnictwo elektryczne i termiczne
- Rezonans plazmowy na granicy UV i Vis
- Odbijanie promieniowania IR
- Pochłanianie promieniowania elektromagnetycznego RF
- Działanie antyobnoustrojowe
- Mała reaktywność chemiczna
- Tworzy stabilne koloidy

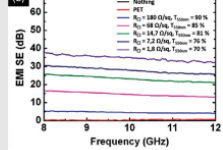
Publikacje: 2

Cytowania: 7

Patenty: 5

Materiały ekranujące fale radiowe

Elektrody wykonane z AgNWs posiadają zdolność do skutecznego tłumienia fal elektromagnetycznych (EM). Efekt ekranowania wynika z odbicia fal EM od powierzchni materiałów ekranujących (straty odbicia), lub z pochłaniania fal EM (straty absorpcji) dodatkowo wzmocnionego przez wielokrotne odbicia zachodzącego wewnątrz samego materiału ekranującego.



<https://doi.org/10.1002/sml.201602581>

Istotne właściwości AgNWs dla danej aplikacji:

- Struktura 1D – okształcalna mechanicznie
- Bardzo dobre przewodnictwo elektryczne i termiczne
- Rezonans plazmowy na granicy UV i Vis
- Odbijanie promieniowania IR
- Pochłanianie promieniowania elektromagnetycznego RF
- Działanie antyobnoustrojowe
- Mała reaktywność chemiczna
- Tworzy stabilne koloidy

Publikacje: 153

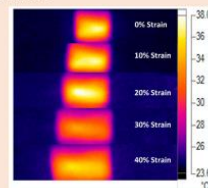
Cytowania: 2463

Patenty: 3116

Przezroczyste grzałki : odładzanie, przeciwdziałanie zaparowywaniu



Cienka powłoka wykonana z nanodrutów srebra dzięki swojemu przewodnictwu elektrycznemu i dobrej przezroczystości może być zastosowana jako przezroczysta grzałka.



DOI: 10.1080/21663831.2018.1563837

Istotne właściwości AgNWs dla danej aplikacji:

- Struktura 1D – okształcalna mechanicznie
- Bardzo dobre przewodnictwo elektryczne i termiczne
- Rezonans plazmowy na granicy UV i Vis
- Odbijanie promieniowania IR
- Pochłanianie promieniowania elektromagnetycznego RF
- Działanie antyobnoustrojowe
- Mała reaktywność chemiczna
- Tworzy stabilne koloidy

Publikacje: 155

Cytowania: 2717

Patenty: 29076

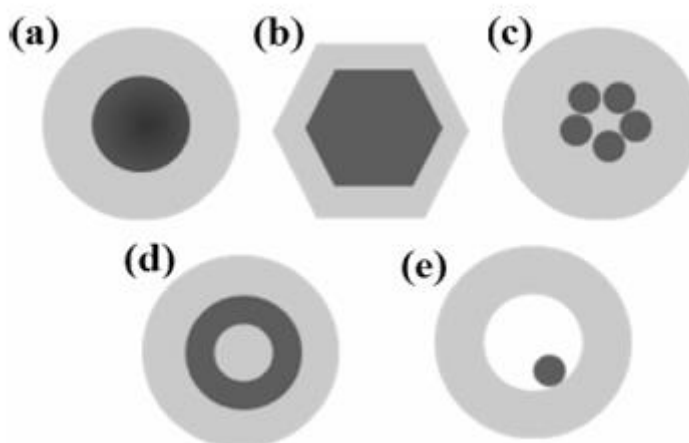
Rysunek 23c.d.. Przykłady innych obszarów zastosowań AgNWs.

Wnioski z analizy literatury w zakresie wytwarzania i stosowania nanodrutów srebra.

Duża ilość aplikacji nanodrutów srebra wskazuje na celowość i potrzebę prowadzenia badań związanych z kształtowaniem ich właściwości, tak aby jak najlepiej odpowiadały specyficznym potrzebom wynikającym z danego obszaru ich zastosowań.

2. STRUKTURY CORE@SHELL

Nanostruktury typu core@shell stanowią jedną z najbardziej intrygujących i dynamicznie rozwijających się klas współczesnych nanomateriałów. Ich istota opiera się na integracji dwóch odmiennych komponentów: centralnego „rdzenia”, determinującego podstawowe właściwości optyczne, elektryczne oraz otaczającej go „powłoki”, która pełni funkcję stabilizującą, ochronną lub modyfikującą ogólną wydajność układu hybrydowego. Wytworzenie takiego układu pozwala na nadanie układowi nowych funkcjonalności np. fotokatalitycznych. Tego rodzaju architektura przypomina ochronny, a zarazem funkcjonalny pancerz, w którym rdzeń stanowi źródło aktywności, natomiast powłoka zapewnia trwałość i zdolność adaptacji do rzeczywistych warunków środowiskowych. Rysunek 24. obrazuje szereg nanocząstek core-shell o różnym układzie. Koncepcja ta została szczegółowo opisana przez Chaudhuri i Parię, którzy przedstawili zarówno klasyfikację tego typu nanostruktur, jak i szeroki zakres metod ich syntezy oraz zastosowań. Autorzy podkreślili, że materiał powłoki nigdy nie jest biernym otoczeniem – w sposób fundamentalny modyfikuje zachowanie całego układu poprzez wpływ na chemię powierzchni, transfer elektronów, właściwości absorpcyjne oraz odporność na czynniki środowiskowe [Chaudhuri 2012].

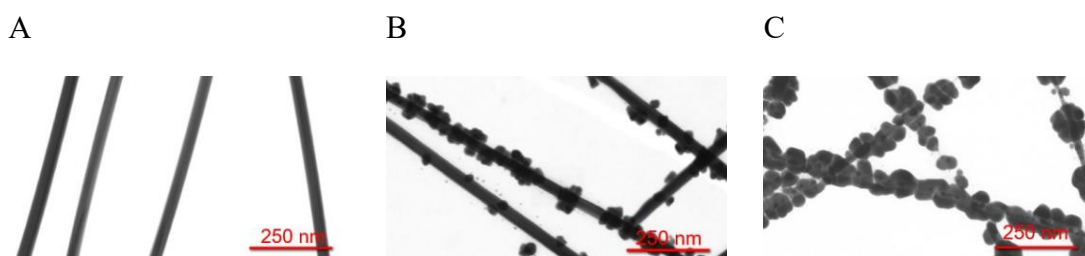


Rysunek 24. Nanocząstki typu rdzeń/powłoka (a) sferyczne nanocząstki core@shell; (b) heksagonalne nanocząstki core@shell; (c) wiele małych materiałów rdzeniowych pokrytych materiałem pojedynczej powłoki; (d) materiał nanomatryushka; (e) ruchomy rdzeń w pustym materiale powłoki. [Chaudhuri 2012]

Z perspektywy syntezy nanostruktury core@shell mogą być wytwarzane zarówno metodami top-down, jak i bottom-up. Pierwsze obejmują powlekanie uprzednio otrzymanych nanostruktur materiałami wtórnymi, m.in. w procesach sol-żel, osadzania z fazy gazowej czy mikroemulsji. Z kolei metody bottom-up wykorzystują procesy samoorganizacji lub bezpośredni wzrost chemiczny na granicy faz. W każdym przypadku kluczowe znaczenie ma uzyskanie precyzyjnej równowagi: powłoka powinna być dostatecznie cienka, aby nie maskować właściwości rdzenia, a zarazem na tyle jednorodna i zwarta, by zapewniała skuteczną ochronę. Właśnie ten kompromis nadaje unikatowy charakter poszczególnym systemom.

Wszechstronność struktur core@shell znajduje odzwierciedlenie w ich szerokim spektrum zastosowań. W katalizie powłoki tlenkowe stabilizują i jednocześnie nadaje właściwości katalityczne materiałowi. W biomedycynie powłoki polimerowe lub krzemionkowe umożliwiają kontrolowane uwalnianie substancji czynnych oraz zastosowanie w bioobrazowaniu. Z kolei w urządzeniach energetycznych przezroczyste tlenki funkcjonują jako warstwy ochronne dla metali plazmonicznych, zachowując wysoką przepuszczalność optyczną przy równoczesnym utrzymaniu doskonałego przewodnictwa elektrycznego. Uniwersalność koncepcyjna tego typu materiałów stanowi główną przyczynę intensywnego zainteresowania nanostrukturami core@shell opartymi na srebrze, a w szczególności AgNWs pokrywanymi warstwami tlenkowymi.

Nanodruty srebra wyróżniają się unikatowym połączeniem makroskopowego przewodnictwa elektrycznego z nanoskalowym rezonansem plazmonicznym. Ich wysoki stosunek długości do średnicy umożliwia tworzenie przezroczystych sieci przewodzących, stanowiących konkurencyjną alternatywę wobec tlenku ITO w urządzeniach optoelektrycznych. Jednocześnie AgNWs mogą pełnić funkcję anten plazmonicznych, zdolnych do lokalnej koncentracji promieniowania elektromagnetycznego. Istotnym ograniczeniem ich praktycznego zastosowania pozostaje jednak niska stabilność chemiczna. Właściwości, które czynią srebro szczególnie atrakcyjnym – duża powierzchnia właściwa, nanometryczne rozmiary oraz wysoka reaktywność – sprzyjają równocześnie szybkim procesom degradacyjnym. Baranowska-Korczyk i współpracownicy szczegółowo opisali mechanizmy utraty integralności AgNWs: w atmosferze powietrza dochodzi do ich utleniania, w obecności związków siarki – do siarczowania z wytworzeniem nieprzewodzących warstw Ag_2S , natomiast w środowisku wodnym – do rozpuszczania i fragmentacji nanodrutów na krótsze segmenty. Nawet powszechnie stosowany stabilizator poliwinylpirolidon (PVP), skuteczny podczas syntezy, okazuje się przepuszczalny dla gazów i nie zapobiega procesom korozyjnym, co przedstawiono na Rysunku 25. [Baranowska-Korczyk, 2020].



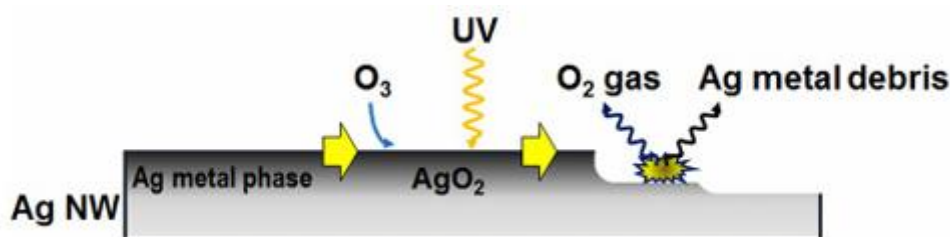
Rysunek 25. Obrazy mikroskopii elektronowej nanodrutów srebra (A) bezpośrednio po syntezie, (B) po 2 tygodniach od syntezy oraz (C) po ponad 2 miesiącach od syntezy [Baranowska – Korczyk, 2021].

W celu ograniczenia degradacji niezbędne jest zastosowanie powłok tlenkowych, które pełnią wieloaspektowe funkcje ochronne i funkcjonalne. Po pierwsze, stanowią

fizyczną barierę izolującą srebro od czynników agresywnych, takich jak tlen, wilgoć czy jony. Po drugie, wiele tlenków metali (np. TiO_2 , ZnO , SnO_2) wykazuje charakter półprzewodnikowy, co umożliwia udział w procesach fotokatalitycznych oraz w transferze ładunku. Po trzecie, tlenki są chemicznie trwałe oraz optycznie przezroczyste, dzięki czemu nie tłumią odpowiedzi plazmonicznej srebra. Chaudhuri i Paria podkreślali, że powłoki tlenkowe generalnie obniżają reaktywność nanostruktur, zwiększając jednocześnie ich odporność termiczną i dyspersyjność, bez istotnego wpływu na właściwości optyczne [Chaudhuri, 2012].

2.1. STRUKTURY CORE@SHELL TYPU AgNWs@MeO

Nanodruty srebra pokryte warstwami tlenków metali (AgNWs@MeO) stanowią rozległą rodzinę nanostruktur typu core@shell, w których synergia pomiędzy plazmonicznym rdzeniem metalicznym a półprzewodnikowymi bądź izolacyjnymi powłokami decyduje zarówno o funkcjonalności, jak i długoterminowej stabilności materiału. Zabezpieczenie powierzchni srebra jest niesamowicie istotne z aplikacyjnego punktu widzenia, ponieważ niezabezpieczona powierzchnia AgNWs ulega łatwej degradacji w wyniku działania tlenu, wilgoci oraz promieniowania ultrafioletowego. Proces ten prowadzi do utleniania srebra, zmian morfologii nanostruktur i utraty ich właściwości plazmonicznych, co przedstawiono na Rysunku 26. [Choo 2017].



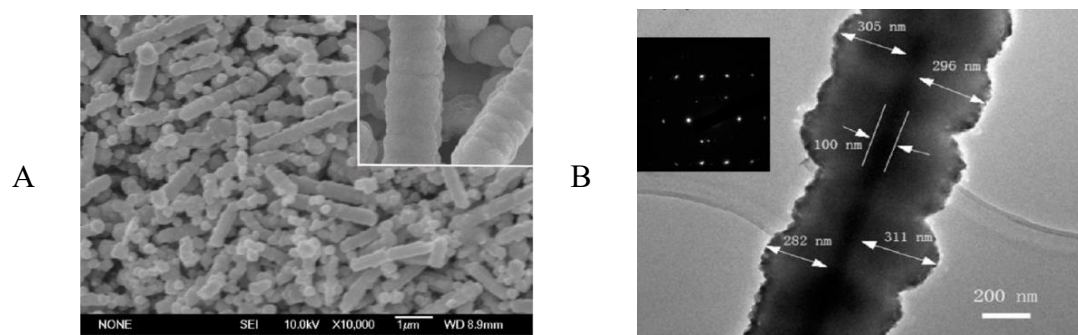
Rysunek 26. Reakcje chemiczne na powierzchniach Ag NWs. [Choo, 2017]

W przypadku powłok TiO_2 wykazano, że cienkie powłoki zwiększają aktywność fotokatalityczną poprzez wykorzystanie zlokalizowanego powierzchniowego rezonansu plazmonowego (LSPR) srebra, co umożliwia poszerzenie zakresu absorpcji światła na obszar widzialny, a równocześnie sprzyja efektywnej separacji ładunków na granicy faz Ag- TiO_2 . Kluczowym parametrem pozostaje grubość powłoki: ultracienkie warstwy zachowują silne sprzężenie bliskiego pola, natomiast grubsze zapewniają skuteczniejszą pasywację i trwałość chemiczną, co prowadzi do optimum wydajności zamiast trendu monotonicznego [Kim, 2017]. Transparentne elektrody przewodzące oparte na AgNWs@ TiO_2 charakteryzują się dodatkowo obniżoną rezystancją złącza i większą odpornością na zginanie, gdyż powłoka tlenkowa jednocześnie „zgrzewa” styki nanodrutów i zabezpiecza srebro przed siarczkowaniem, przewyższając pod tym względem niepowlekane sieci Ag [Wang, 2020]. Badania fotokatalityczne, m.in. w procesach degradacji barwników, jednoznacznie dowodzą, że AgNWs@ TiO_2 znacząco przyspieszają reakcje w porównaniu z czystymi tlenkami, co potwierdza dominującą rolę

wstrzykiwania gorących elektronów oraz stabilizacji międzyfazowej, a nie wyłącznie efektów optycznego pułapkowania światła [Chandran, 2015; Selvam, 2020].

Modyfikacja nanodrutów srebra tlenkiem cynku pozwala na stworzenie heterostruktury, która łączy przewodnictwo i właściwości plazmoneczne srebra z fotokatalitycznością półprzewodnika o szerokiej, bezpośredniej przerwie energetycznej. Sam ZnO jest obiecującym fotokatalizatorem, lecz jego wydajność ogranicza szybka rekombinacja par elektron–dziura. Na styku Ag/ZnO metal ułatwia transfer ładunku z pasma przewodnictwa ZnO do srebra, pozostawiając dziury w ZnO. Pozwala to na skuteczniejsze rozdzielanie nośników, tłumienie fotoluminescencji oraz wzrost szybkości procesów utleniania i redukcji na powierzchni. Dodatkowo, lokalne pola plazmonowe Ag wzmacniają absorpcję i mogą przyspieszać generację reaktywnych form tlenu ($\cdot\text{OH}$, O_2^-), co przekłada się na wyższą aktywność fotokatalityczną i stabilność pracy.

Z perspektywy inżynierskiej ZnO można równomiernie nanosić na AgNWs w niskiej temperaturze, uzyskując pełne pokrycie rdzeni metalicznych nanocząstkami ZnO i kontrolując ich morfologię przedstawioną na Rysunku 27. Tak wytworzone struktury rdzeń–powłoka charakteryzują się podwyższoną czułością fotoelektryczną oraz znacznie krótszym czasem „powrotu” w czujnikach UV w porównaniu z samymi nanodrutami ZnO. W aplikacjach środowiskowych i energetycznych kompozyty Ag/ZnO wykazują wielokrotnie wyższą aktywność degradacji barwników niż czysty ZnO i – co istotne praktycznie – przewyższają również standardowy TiO_2 (P25), co przypisuje się synergii na granicy faz, efektywniejszej separacji ładunku oraz większej powierzchni czynnej. Połączenie przewodzącego, transparentnego rusztowania AgNWs z półprzewodnikową powłoką ZnO otwiera zatem zastosowania nie tylko w fotokatalizie (oczyszczanie wody/powietrza), ale także w czujnikach UV, sensorach gazów, materiałach bakteriobójczych oraz w układach opartych na wzmocnionym efekcie Ramana [Kadam 2018; Liu 2012; Shen, 2014].



Rysunek 27. Obrazy (A) SEM oraz (B) TEM nanodrutów srebra modyfikowanych tlenkiem cynku [Liu, 2012]

Oprócz TiO_2 i ZnO , zastosowanie znajdują również inne powłoki tlenkowe. Tlenki przewodzące, takie jak In_2O_3 czy jego domieszkowane odmiany, np. ITO, łączą wysoką przezroczystość optyczną z przewodnictwem zbliżonym do metalicznego, co czyni je obiecującymi powłokami w katalizie i elektrokatalizie. Obliczenia DFT wskazują, że hydroksylacja powierzchni ITO może stabilizować rozproszone atomy i klastry metali, skutecznie zapobiegając ich spiekaniu w warunkach eksploatacyjnych, co jest kluczowe w projektowaniu trwałych katalizatorów jednoatomowych [Kumari, 2021]. Podobnie tlenki cyny domieszkowane Sb wykorzystywano jako wysoko przewodzące i odporne na korozję rusztowania, stabilizujące atomowo zdyspergowaną platynę, przewyższając konwencjonalne katalizatory Pt/C pod względem trwałości w środowisku elektrochemicznym [Kim, 2017].

Izolujące tlenki, takie jak SiO_2 czy Al_2O_3 , pełnią z kolei rolę chemicznie obojętnych barier tunelowych, które zabezpieczają rdzeń przed degradacją, a jednocześnie umożliwiają kontrolowaną propagację oddziaływań plazmonicznych. Ich znaczenie jest szczególnie istotne w zastosowaniach fotonicznych i SERS, gdzie odległość między analitem a rdzeniem plazmonicznym musi być precyzyjnie regulowana. Inne powłoki półprzewodnikowe, m.in. Fe_2O_3 , CuO czy NiO , oferują dodatkową absorpcję w zakresie widzialnym oraz selektywność redoks, jednak wymagają inżynierii defektów i optymalizacji interfejsów w celu zapewnienia odpowiedniej stabilności i mobilności nośników [Chaudhuri, 2012].

Struktura AgNWs@MeO bazuje na subtelnej równowadze pomiędzy efektem plazmonicznym, dynamiką transferu ładunku na granicy faz, stabilnością chemiczną i wytrzymałością mechaniczną. Rdzeń srebrny zapewnia doskonale właściwości optyczne i przewodnictwo, natomiast powłoki tlenkowe decydują o trwałości i praktycznej użyteczności układu w katalizie, fotonice, czujnikach czy transparentnej elektronice. Parametry krytyczne, takie jak grubość powłoki, natura defektów, domieszkowanie czy kompatybilność środowiskowa, okazują się decydujące dla końcowej wydajności, a liczne badania wskazują, że znaczna część obserwowanych korzyści – tradycyjnie przypisywana efektom plazmonicznym – w rzeczywistości wynika z podwyższonej stabilności zapewnianej przez odpowiednio zaprojektowane powłoki tlenkowe [Muneer, 2013].

W dalszej części pracy koncentruję się na układach Ag-SnO_2 , w których tlenek cyny dzięki amfoterycznemu charakterowi skutecznie stabilizuje strukturę i wykazuje wysoką odporność na zmiany środowiskowe (pH, wilgotność, skład chemiczny otoczenia). Ta cecha ogranicza degradację oraz wahania parametrów elektrycznych i optycznych, zapewniając powtarzalność wyników oraz trwałość materiału. Istotnym wątkiem moich badań jest kontrola grubości powłoki tlenkowej i możliwość jej świadomej modyfikacji. Precyzyjne kształtowanie warstwy SnO_2 pozwala ograniczać rekombinację ładunku, regulować własności powierzchni i dostrajać odpowiedź optyczną. Taki, skalowalny sposób projektowania otwiera drogę do wielu zastosowań, w tym fotonicznych, gdzie stabilność i możliwość strojenia parametrów są kluczowe dla funkcjonalności układu.

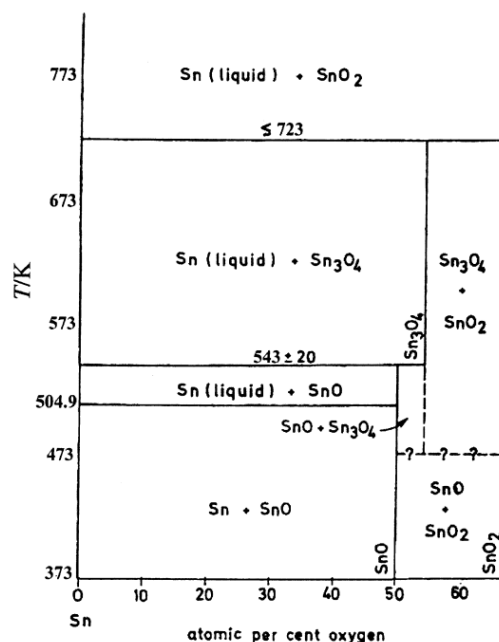
2.2. STRUKTURY AgNWS@SnO₂

Szczególnie interesującym rozwiązaniem jest połączenie srebra z tlenkiem cyny(IV), które łączy wysoką przewodność i właściwości plazmoneczne rdzenia metalicznego z szeroką przerwą energetyczną, odpornością chemiczną i aktywnością fotokatalityczną powłoki. Układy rdzeń–powłoka typu Ag@SnO₂ nie tylko zabezpieczają srebro przed utlenianiem i degradacją, lecz także wykazują efekty synergiczne: warstwa tlenkowa zwiększa stabilność chemiczną, a równocześnie umożliwia dostrajanie oddziaływań światło–materia w zastosowaniach optoelektronicznych [Chaudhuri, 2012]. Obecność powłoki SnO₂ hamuje również agregację oraz topienie nanodrutów srebra pod wpływem promieniowania lub ciepła, co zapewnia długotrwałą stabilność optyczną i przewodnictwo elektryczne. Nanostruktury typu rdzeń–powłoka Ag@SnO₂ stanowią przykład, jak staranne projektowanie materiałów pozwala zniwelować ograniczenia srebra i jednocześnie nadać mu nowe funkcjonalności. Ochronna warstwa tlenkowa zachowuje właściwości rdzenia metalicznego, a równocześnie wnosi cechy komplementarne, dzięki czemu hybrydowe układy mogą pełnić rolę trwałych i wydajnych komponentów w nowoczesnych zastosowaniach fotonicznych, katalitycznych i elektronicznych (Choo, 2017; Chaudhuri, 2012).

2.2.1. TLENEK CYNY (IV)

W układzie Sn–O (przy ciśnieniu atmosferycznym) wyróżnia się trzy zasadnicze tlenki cyny: SnO, Sn₃O₄ oraz SnO₂. Tlenek cyny(II), SnO, wykazuje najszerszy zakres stabilności po stronie uboższej w tlen i dominuje w warunkach redukujących. Faza mieszanej wartościowości Sn₃O₄ jest stabilna jedynie w wąskim przedziale składu (~57–60 at.% O) i podwyższonych temperaturach, stanowiąc obszar przejściowy między SnO a SnO₂. Termodynamicznie najstabilniejszą postacią po stronie bogatej w tlen jest SnO₂, stabilna już od temperatury pokojowej. Rysunek 28. przedstawia wykres fazowy dla układu cyna – tlen [Cahen, 2003].

Ditlenek cyny (SnO₂) jest szeroko badanym półprzewodnikiem typu n o przerwie energetycznej 3,6–3,8 eV, który dzięki wysokiej stabilności chemicznej i możliwości modyfikacji strukturalnych znajduje zastosowanie w katalizie, czujnikach, systemach konwersji i magazynowania energii oraz w remediacji środowiskowej. W literaturze opisano różnorodne strategie jego syntezy, które pozwalają kontrolować zarówno morfologię, jak i właściwości elektronowe. Ważnym aspektem jest również amfoteryczność tlenku cyny (IV). Ze względu na tę właściwość powierzchnia może reagować zarówno z kwasami jak i zasadami. Pozwala to na zachowanie stabilności w szerokim zakresie pH, a co za tym idzie wysoką odporność chemiczną układu [Rac, 2014].



Rysunek 28. Diagram fazowy Sn-O w zależności od temperatury [Cahen, 2003].

Muneer i współpracownicy wykorzystali metodę hydrotermalną z udziałem alkoholu izoamyłowego jako rozpuszczalnika, co umożliwiło uzyskanie nanocząstek SnO_2 o rozmiarze 0,1–5 nm. Otrzymane materiały charakteryzowały się wysoką wydajnością w fotodegradacji zieleni metylowej, co dowodzi kluczowego wpływu użytego medium reakcyjnego na morfologię i aktywność katalityczną [Muneer, 2013]. Begum i współpracownicy zastosowali ekologiczną metodę opartą na L-lizynie jako stabilizatorze i reduktorze, uzyskując nanokrystaliny rutowego SnO_2 o średnicy 4–17 nm. Materiały te skutecznie degradowały barwniki malachitowej zieleni i Victoria blue B w świetle słonecznym oraz redukowały 4-nitrofenol do 4-aminofenolu, wykazując wysoką aktywność katalityczną i przyjazny środowisku charakter syntezy [Begum, 2016].

Chandran i współpracownicy opracowali metodę sol–żel do syntezy kobaltem domieszkowanych nanocząstek SnO_2 , które wykazywały zwężenie przerwy energetycznej oraz przesunięcie absorpcji ku zakresowi widzialnemu. Skutkowało to istotnym wzrostem wydajności fotodegradacji metylowego błękitu w świetle dziennym oraz dodatkową aktywnością przeciwdrobnoustrojową wynikającą z generacji reaktywnych form tlenu [Chandran, 2015]. Wang opracował metodę niskotemperaturowego odlutowywania stopów $\text{Cu}_{70}\text{Sn}_{30}$ w roztworze HNO_3 , uzyskując SnO_2 o substrukturze 2,5–6 nm. Tak przygotowane katalizatory przewyższały aktywnością komercyjny SnO_2 w degradacji rodamin B, co wskazuje na potencjał metody jako prostego i skalowalnego procesu przemysłowego [Wang, 2020].

Znaczenie środowiskowe SnO_2 podkreślili Selvam i współpracownicy, którzy zastosowali zieloną syntezę z użyciem ekstraktów roślinnych. Otrzymane nanocząstki (5–38 nm) wykazywały pasmo energetyczne 2,8–3,1 eV i skutecznie degradowały rodaminę B w świetle słonecznym z wydajnością sięgającą 86% [Selvam, 2020]. Z kolei Pham zwrócił uwagę na rolę SnO_2 w katalitycznym utlenianiu NO_x , wskazując na potencjał modyfikacji tej fazy przez inżynierię pasma, wprowadzanie defektów czy konstrukcję heterozłączy, aby zwiększyć skuteczność oczyszczania powietrza [Pham, 2022].

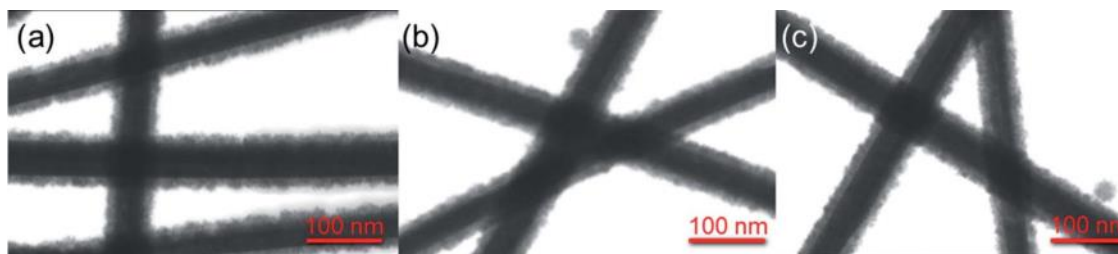
Badaniu poddane zostały również nanocząstki srebra modyfikowane tlenkiem cyny (IV). Wykazano, że można uzyskać powłoki o grubości od 2 do 13 nm, a napromieniowanie mikrofalowe znacząco poprawia stabilność w roztworach biologicznych. Częstki o grubszych powłokach były odporne na roztwory cyjanku do 0,1% wag. Wskazuje to, że obróbka mikrofalowa w połączeniu z powłoką SnO_2 może rozszerzyć zastosowanie nanostruktur srebra w środowiskach biologicznych i medycznych [Baranowska-Korczyc, 2020].

2.2.2. NANODRUTY SREBRA MODYFIKOWANE TLENKIEM CYNY (IV) AgNWs@SnO_2

Jedno z pierwszych systematycznych badań nad AgNWs@SnO_2 przeprowadził Liu i współpracownicy, którzy opracowali dwuetapowe podejście hydrotermalne, polegające na syntezie nanodrutów srebra, a następnie pokryciu ich powłoką SnO_2 , wykorzystując $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ jako prekursor. Powstałe struktury charakteryzowały się jednorodną warstwą SnO_2 i znacząco zwiększyły aktywność fotokatalityczną w degradacji rodaminy B. To zwiększenie przypisano efektywnemu rozdzieleniu par elektron–dziura na granicy faz Ag-SnO_2 oraz absorpcji światła z rdzenia srebrnego indukowanej plazmonami. Autorzy podkreślili, że same nanocząstki SnO_2 były mniej wydajne, a sprzężenie z AgNWs nie tylko stabilizowało półprzewodnik, ale także poprawiało absorpcję światła widzialnego dzięki efektom plazmonicznym. Niniejsze badanie wykazało potencjał AgNWs@SnO_2 jako wielofunkcyjnych katalizatorów, chociaż autorzy zauważyli, że synteza była stosunkowo złożona i wymagała precyzyjnych warunków hydrotermalnych [Liu, 2014].

Baranowska-Korczyc i współpracownicy zaproponowali prostszą, jednoetapową metodę hydrolizy z użyciem cynianu sodu w roztworze wodnym w temperaturze 100 °C, wytwarzając AgNW równomiernie pokryte powłoką rutilową SnO_2 o grubości około 14 nm. Wykazano, że te nanodruby typu rdzeń@powłoka są wyjątkowo stabilne: zachowały integralność strukturalną i wysokie odbicie podczerwieni przez ponad cztery miesiące w powietrzu, a nawet w silnie kompleksujących roztworach KCN, co przedstawiono na Rysunku 29. Po osadzeniu na tkaninach paraaramidowych, AgNWs@SnO_2 zachowały swoje właściwości optyczne, co czyni je odpowiednimi do tekstyliów z inteligentnym zarządzaniem termicznym. Autorzy krytycznie porównali syntezę wspomaganą mikrofalami, która dała powłoki o niższej stabilności, podkreślając, że warunki syntezy

silnie wpływają na jakość powłoki. W ten sposób ich praca podkreśliła nie tylko funkcję ochronną SnO_2 , ale także jego kompatybilność z zastosowaniami tekstylnymi, choć przyznali, że konieczna jest dalsza optymalizacja, aby zrównoważyć przezroczystość i przewodność w zastosowaniach elektronicznych [Baranowska-Korczyc, 2021].



Rysunek 29. Obrazy STEM AgNWs@SnO_2 (a) bezpośrednio po syntezie, (b) po 3 tygodniach i (c) po 4 miesiącach przechowywania na powietrzu, w temperaturze pokojowej [Baranowska-Korczyc, 2021]

Zhao i współpracownicy zaproponowali elegancką metodę opartą na roztworze, umożliwiającą osadzanie monowarstwy SnO_2 bezpośrednio na AgNW poprzez reakcję redoks między powierzchniowymi atomami srebra a jonami Sn^{2+} . Uzyskana ultracienka powłoka zachowała zarówno wysoką przezroczystość optyczną (86,6%), jak i niską rezystancję powierzchniową ($19 \Omega/\text{sq}$), jednocześnie radykalnie poprawiając odporność na utlenianie, siarczkowanie i degradację termiczną. W przeciwieństwie do niepowlekanych nanodrutów, które szybko ulegały degradacji w środowisku naturalnym i korozyjnym, druty pokryte SnO_2 pozostały nienaruszone i przewodzące. Autorzy podkreślili, że ich metoda jest prosta, skalowalna i bardziej ekonomiczna niż osadzanie warstw atomowych. Ograniczeniem tego podejścia był jednak fakt, że wytworzono jedynie powłokę monowarstwową, co może nie być wystarczające w skrajnie agresywnych środowiskach, choć zapewniało doskonałą równowagę między stabilnością a wydajnością optoelektroniczną [Zhao, 2019]. Badania te dają wieloaspektowy obraz materiałów AgNWs@SnO_2 . Przedstawione wyniki potwierdzają, że sprzężenie Ag– SnO_2 przynosi efekty synergiczne: rdzeń srebrny zapewnia wysoką przewodność i aktywność plazmoniczną, podczas gdy powłoka SnO_2 zapewnia stabilność, trwałość, a w niektórych przypadkach funkcjonalność katalityczną.

Wnioski z analizy literatury w zakresie wytwarzania struktur core@shell.

Na podstawie analizy literatury wysnułam wniosek, że odpowiednia optymalizacja przebiegu syntezy może umożliwić precyzyjne sterowanie położeniem maksimum rezonansu plazmonowego. Ujęcie to wykorzystałam w badaniach, traktując warunki syntezy metalicznego rdzenia, jak i optymalizacji wytwarzania powłok tlenkowych do regulacji geometrii i środowiska dielektrycznego nanodrutów. W dostępnych źródłach nie odnalazłam opisu kontroli położenia maksimum LSPR nanodrutów srebra opisaną powyżej metodą.

3. MODYFIKACJA ORGANICZNA AgNWS

Organiczna modyfikacja powierzchni nanodrutów srebra stanowi kluczową metodę pozwalającą na dostosowanie ich właściwości fizykochemicznych i znaczące poszerzenie zakresu potencjalnych zastosowań. Dzięki odpowiednio dobranym grupom funkcyjnym możliwe jest kontrolowanie dyspersyjności nanostruktur w różnych środowiskach, poprawa ich stabilności oraz zmniejszenie oporu elektrycznego na granicach między drutami. Ułatwia to integrację nanodrutów z materiałami polimerowymi i prowadzi do powstawania jednorodnych warstw o wysokiej przewodności i dobrej przejrzystości optycznej. Modyfikacja powierzchni pełni również rolę ochronną, zwiększając odporność nanodrutów na działanie czynników zewnętrznych, takich jak wysoka temperatura czy środowisko reaktywne. Dodatkowo umożliwia precyzyjne dostrajanie właściwości optycznych i plazmonicznych, co otwiera drogę do zastosowań w fotonice, katalizie czy pozyskiwaniu energii.

Funkcjonalizacja organiczna nie tylko stabilizuje i zabezpiecza srebrne nanodrut, ale także zwiększa ich kompatybilność z innymi materiałami i rozszerza możliwości wykorzystania – od elastycznej elektroniki, przez transparentne elektrody, po zaawansowane systemy energetyczne i sensoryczne [Liang, 2015; Ramasamy, 2012].

3.1. MODYFIKACJA NANOSTRUKTUR SREBRA ZWIĄZKAMI ORGANICZNYMI

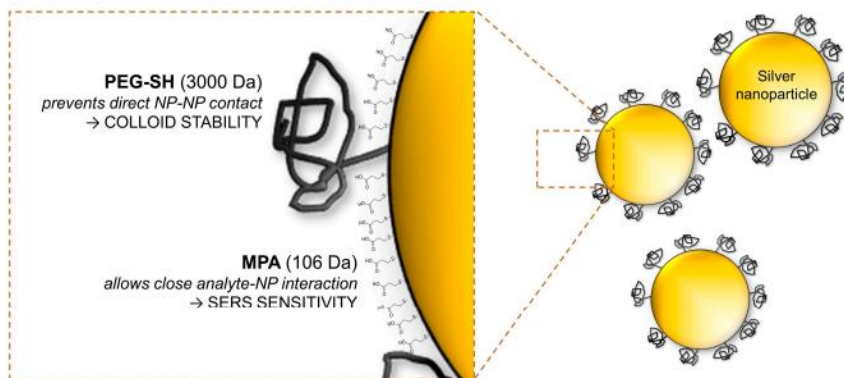
Modyfikacja powierzchni nanostruktur srebra za pomocą cząsteczek organicznych stanowi szeroko badaną strategię pozwalającą na poprawę ich stabilności chemicznej, dostrajanie właściwości powierzchniowych oraz zwiększenie funkcjonalności w zastosowaniach biomedycznych, czujnikowych i optoelektronicznych. W tym celu stosuje się zróżnicowaną gamę ligandów – od małych cząsteczek tioli po polimery i związki funkcyjne – z których każdy nadaje powierzchni srebra określone cechy fizykochemiczne, rozszerzając tym samym spektrum potencjalnych aplikacji.

Szczególnie istotną grupę modyfikatorów stanowią tiole, które dzięki silnym wiązaniom Ag–S umożliwiają wszechstronną funkcjonalizację powierzchni. Liang i Graham przeprowadzili modyfikację nanodrutów srebra z użyciem tioli o zróżnicowanej polarności, takich jak 3-merkapt-1-propanosulfonian sodu, dekanotiol oraz merkapt-1-ol. Zastąpienie klasycznego stabilizatora PVP warstwami tiolowymi prowadziło do powstania nanodrutów o poprawionej dyspersji oraz niższej rezystancji złącza. Co więcej, wprowadzenie polarnych tioli, np. 3-merkapt-1-propanosulfonianu sodu, zwiększyło kompatybilność z polimerami przewodzącymi typu PEDOT:PSS, umożliwiając otrzymanie jednorodnych, przezroczystych elektrod o znacząco obniżonej rezystancji powierzchniowej przy zachowaniu wysokiej transmitancji. Wyniki te podkreślają znaczenie chemii organicznej w integracji nanodrutów srebra z matrycami polimerowymi i w poprawie ich właściwości elektrycznych [Liang, 2015]. Analogiczne podejście przedstawili Lopez-Diaz i współpracownicy, badając wymianę PVP na alkiłtiole o różnej długości łańcucha (C8, C12, C18). Choć sama morfologia nanodrutów

pozostała niezmienną, to długość łańcucha alkilowego determinowała stopień agregacji bocznej i jakość uzyskanych warstw. Najkorzystniejszy kompromis między przewodnością a transmitancją optyczną osiągnięto dla nanodrutów modyfikowanych krótkimi C8-tiolami, co wskazuje na możliwość precyzyjnego dostrajania parametrów warstwy przez subtelne zmiany chemii powierzchni [Lopez-Diaz, 2015].

Madeira i współpracownicy zastosowali kwas 11-merkaptoundekanowy do funkcjonalizacji sieci AgNWs. Dzięki silnemu zakotwiczeniu poprzez wiązania Ag–S utworzona została zwarta monowarstwa ochronna, która w przeciwieństwie do typowych powłok polimerowych nie pogarszała właściwości optycznych ani elektrycznych, a jednocześnie istotnie ograniczała degradację w warunkach otoczenia. Sieci zabezpieczone w ten sposób wykazywały jedynie nieznaczny wzrost rezystancji po długotrwałej ekspozycji na powietrze, podczas gdy próbki niemodyfikowane ulegały szybkiemu pogorszeniu parametrów. Wyniki te wskazują na dużą skuteczność krótkich kwasów tiolowych jako tanich i efektywnych środków pasywujących, szczególnie w kontekście trwałości elektrod do zastosowań optoelektronicznych [Madeira, 2019]. W innym badaniu Ramasamy i współpracownicy wykorzystali 2-merkaptoetanol jako warstwę pośrednią umożliwiającą jednorodny wzrost powłok TiO_2 na powierzchni nanodrutów. Obecność grup hydroksylowych w zakończeniu tiolu sprzyjała kotwiczeniu prekursorów butoksydu tytanu, co pozwoliło na wytworzenie struktur rdzeń–powłoka Ag@TiO_2 o kontrolowanej grubości warstwy. Otrzymane hybrydy wykazywały zwiększoną stabilność termiczną i zmodyfikowane właściwości plazmoneczne, co otwiera możliwości ich wykorzystania w barwnikowych ogniwach słonecznych oraz nanourządzeniach plazmonecznych [Ramasamy, 2012].

Funkcjonalną rolę tioli dodatkowo podkreśliła praca Tycovej i współpracownicy, w której zaproponowano strategię podwójnego liganda. Połączenie tiolowanego glikolu polietylenowego (PEG) z kwasem 3-merkaptopropionowym umożliwiło uzyskanie układów jednocześnie stabilnych koloidalnie i aktywnych powierzchniowo. PEG, jako polimer przestrzennie rozbudowany, zapewniał barierę steryczną zapobiegającą agregacji w roztworach o wysokim zasoleniu, natomiast krótki kwas organiczny pozostawiał dostępne miejsca dla adsorpcji analitów. Dzięki temu rozwiązaniu AgNPs utrzymywały stabilność i wysoką czułość, co wykazano na przykładzie detekcji mioglobiny w roztworze soli fizjologicznej metodą SERS [Tycová, 2019].



Rysunek 30. Dwuligandowa koncepcja modyfikacji powierzchni nanocząstek srebra do czułych pomiarów SERS - połączenia tiolowanego polietylenoglikolu i kwasu 3-merkaptopropionowego [Tycová, 2019].

Funkcjonalizacja nanodrutów srebra za pomocą związków tiolowych stanowi niezwykle skuteczną strategię dostrajania ich właściwości powierzchniowych. W zależności od zastosowanego liganda możliwe jest poprawienie kompatybilności z polimerami przewodzącymi, zwiększenie stabilności chemicznej w warunkach środowiskowych, ułatwienie integracji z półprzewodnikami lub podniesienie czułości detekcyjnej. Wyniki licznych badań dowodzą, że nawet subtelne różnice w strukturze chemicznej ligandów mogą decydować o końcowych właściwościach warstw i ich przydatności w nowoczesnych urządzeniach elektronicznych i optoelektronicznych.

Na podstawie analizy literatury zdecydowałam się zastosować tiol zawierający w swojej budowie jedynie dwa atomy węgla, aby uzyskać jak najcieńszą warstwę organiczną na powierzchni AgNWs. Przeprowadziłam szereg badań weryfikacyjnych (spektroskopowych i mikroskopowych), które potwierdziły skuteczność modyfikacji oraz stabilność otrzymanej powłoki. Co najważniejsze, tak przygotowany układ posłużył przede wszystkim do wyznaczenia powierzchni właściwej nanodrutów srebra, stanowiąc punkt odniesienia dla dalszych analiz.

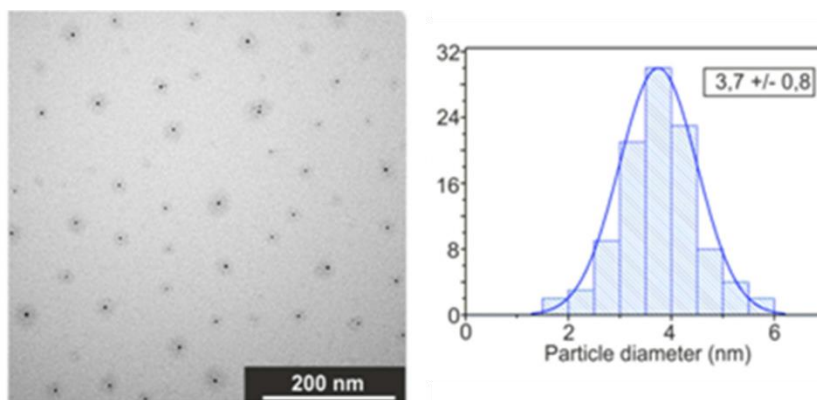
3.1.1. MODYFIKACJA NANOSTRUKTUR SREBRA MERKAPTO POLIETYLENOGLIKOLEM

Analiza literatury wskazuje, że glikol polietylenowy (PEG) odgrywa szczególną rolę w funkcjonalizacji nanostruktur srebra. Dzięki swojej biogodności, hydrofilowości oraz zdolności do ograniczania niespecyficznego adsorpcji biomolekuł, PEG jest szeroko stosowany w celu poprawy stabilności koloidalnej i bezpieczeństwa biomedycznego nanomateriałów opartych na srebrze. Liu i współpracownicy przeprowadzili badania mechanistyczne dotyczące modyfikacji trójkątnych nanopryzmatów srebra przy użyciu

PEG zakończonego grupą tiolową (PEG-SH). Wykazali, że PEG-SH indukuje stopniową transformację nanopryzmatów w cząstki dyskopodobne poprzez proces selektywnego trawienia wierzchołków i częściowego osadzania srebra. Proces ten zależał od stężenia PEG, masy cząsteczkowej polimeru oraz obecności tlenu, co wskazuje na złożoną zależność pomiędzy wiązaniem powierzchniowym a aktywnością redoks. Choć transformacja ta prowadziła do osłabienia ostrych cech plazmonicznych pryzmatów, dostarczyła jednocześnie cennych informacji dotyczących mechanizmów degradacji nanocząstek oraz ich stabilności w warunkach pegylacji. Uzyskana wiedza ma istotne znaczenie dla projektowania stabilnych nanomateriałów plazmonicznych do zastosowań w SERS, wzmacnianiu fluorescencji oraz w biosensorach [Liu, 2013].

Znaczenie PEG w biomedycynie zostało dodatkowo rozszerzone przez Liu i współpracowników, którzy opracowali srebrne nanopręty pokryte podwójną warstwą PVP i PEG jako adiuwanty niebędące nośnikami w szczepionkach przeciwko HIV. Powłoka polimerowa pełniła funkcje zarówno stabilizujące, jak i immunomodulacyjne: PVP wzmacniał aktywację komórek układu odpornościowego, natomiast PEG zapewniał ochronę steryczną, wydłużał czas krążenia i ograniczał nieswoiste wiązanie z białkami. Tak przygotowane nanopręty cechowały się wysokim profilem bezpieczeństwa biologicznego, niską cytotoksycznością i istotnie zwiększały odpowiedź humoralną u zaszczepionych myszy. Co więcej, wydłużona morfologia sprzyjała zmniejszeniu wychwytu komórkowego w porównaniu z cząstkami kulistymi, redukując toksyczność wewnątrzkomórkową przy równoczesnym wzroście skuteczności immunizacji. Badania te wykazały, jak racjonalna inżynieria powierzchni z udziałem PEG może przekształcić nanostruktury srebra w bezpieczne i wielofunkcyjne biomateriały do zastosowań w immunoterapii [Liu, 2016].

PEG wykazuje również potencjał w projektowaniu materiałów do zastosowań w technologii medycznej. Hajtuch i współpracownicy otrzymali kuliste nanocząstki srebra funkcjonalizowane PEG, kwasem liponowym i glutationem, aby ocenić ich wpływ na płytki krwi oraz cytotoksyczność wobec komórek somatycznych. Nanocząstki o średnicy 3,7 nm, uzyskane dzięki wymianie ligandów (zastąpieniu dodecyloaminy przez PEG), wykazały ograniczoną agregację płytek oraz brak cytotoksyczności wobec płytek krwi, komórek śródbłonna i fibroblastów. Wyniki te sugerują, że PEGylacja nie tylko zwiększa biogodność, lecz może również nadawać nanocząstkom właściwości przeciwpłytkowe, co ma istotne znaczenie dla konstrukcji wyrobów medycznych pozostających w kontakcie z krwią, takich jak stenty czy przeszczepy naczyniowe [Hajtuch, 2019].



Rysunek 31. Obraz TEM i histogram rozkładu wielkości nanocząstek srebra modyfikowanych PEG [Hajtuch, 2019].

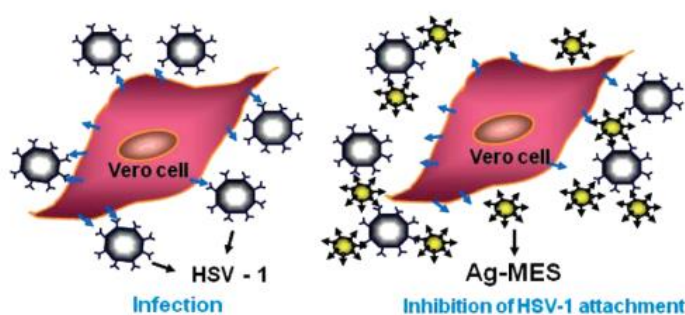
Rola PEG w modyfikacji nanodrutów srebra została szeroko przeanalizowana także w kontekście zastosowań optoelektronicznych. Kitamura i współpracownicy opracowali nową klasę ligandów polimerowych, otrzymując częściowo pegylowaną polietylenoiminę (PEI-mPEG), którą zastosowano do funkcjonalizacji nanodrutów srebra pokrytych PVP. Grupy aminowe w szkielecie polimeru zapewniały silne zakotwiczenie na powierzchni nanodrutów, natomiast segmenty PEG odpowiadały za stabilność koloidalną i ochronę przed korozją. Co więcej, modyfikację polimeru można było uzupełniać barwnikami anionowymi, umożliwiającymi kontrolę barwy transparentnych warstw przewodzących. Funkcjonalizacja za pomocą PEI-mPEG pozwoliła zachować wysoką transmisję optyczną, niską mglistość i niską rezystancję powierzchniową, a jednocześnie wyeliminowała typowe dla filmów z AgNWs żółknięcie. Projekt ten stanowi przykład, jak ligandy oparte na PEG mogą być projektowane w sposób wielofunkcyjny – łącząc stabilność, wydajność optoelektroniczną i możliwość precyzyjnego dostrajania właściwości [Kitamura, 2021].

Literatura dowodzi, że modyfikacja organiczna jest kluczowa w kształtowaniu funkcjonalności nanostruktur srebra. Szczególne znaczenie uzyskał PEG i jego pochodne, które umożliwiają nie tylko stabilizację nanocząstek, nanoprismatów, nanoprętów i nanodrutów, ale także poprawę ich bezpieczeństwa w zastosowaniach biomedycznych przy jednoczesnym zachowaniu parametrów optoelektronicznych. Efektywność pegylacji w dużym stopniu zależy od takich czynników, jak długość łańcucha polimeru, rodzaj grup funkcyjnych oraz ilości modyfikatora na powierzchni, które muszą być dostosowane do specyficznych aplikacji. Dzięki tego typu modyfikacjom nanostruktury srebra mogą być przekształcane z materiałów niestabilnych i potencjalnie cytotoksycznych w trwałe, biogodne i funkcjonalne platformy do zastosowań w detekcji, konwersji energii oraz medycynie.

3.2. MODYFIKACJA NANOCZĄSTEK SREBRA 2-MERKAPTOETANOSULFONIANEM SODU

Zastosowanie 2-merkaptoetanosulfonianu sodu jako ligandu powierzchniowego dla metalicznych nanocząstek budzi coraz większe zainteresowanie ze względu na jego unikalne właściwości chemiczne i biologiczne. MESNa należy do klasy merkaptosulfonianów, czyli związków zawierających zarówno grupę tiolową, jak i sulfonianową. Pierwsza z nich odpowiada za silne powinowactwo do powierzchni metali szlachetnych, takich jak srebro i złoto, umożliwiając tworzenie stabilnych wiązań Au-S lub Ag-S, natomiast druga – ujemnie naładowana – naśladuje strukturę glikozaminoglikanów, w tym siarczanu heparanu. Ta podwójna funkcjonalność nie tylko stabilizuje nanocząstki w środowisku wodnym, ale również sprzyja ich interakcjom z celami biologicznymi, w szczególności z wirusami wykorzystującymi proteoglikany siarczanu heparanu do wnikania do komórek gospodarza [Baram-Pinto, 2009; Cagno, 2017].

Pierwsze badania wykazały, że sposób wprowadzania MESNa na powierzchnię nanocząstek ma kluczowe znaczenie dla ich właściwości. Baram-Pinto i współpracownicy otrzymali nanocząstki złota metodą redukcji cytrynianowej, a następnie poddali je modyfikacji postsyntetycznej, wprowadzając MESNa jako ligand powierzchniowy. Uzyskane w ten sposób cząstki charakteryzowały się obecnością ujemnie naładowanych grup sulfonianowych, które zwiększały ich stabilność i potencjał biologiczny [Baram-Pinto, 2009]. Podobne podejście zastosowali Cagno współpracownicy, którzy porównali funkcjonalizację nanocząstek za pomocą MESNa i merkaptoundekanosulfonianu (MUS). Również w tym przypadku ligand wprowadzano w drodze wymiany po syntezie, jednak krótszy łańcuch MESNa narzucał ograniczoną elastyczność konformacyjną, co skutkowało wirusostatycznym, a nie wirusobójczym działaniem cząstek [Cagno, 2017].



Rysunek 32. Schemat proponowanego sposobu hamowania wirusa HSV-1 przez nanocząstki AgNPs@MES [Baram-Pinto, 2009].

Kolejne badania skoncentrowały się na ilościowych aspektach adsorpcji MESNa. Tomaszewska i współpracownicy przeprowadzili analizę pokrycia powierzchni nanocząstek złota o różnych rozmiarach, wykorzystując test Ellmana oraz izotermiczną kalorymetrię miareczkową (ITC). W tym przypadku stosowano funkcjonalizację posyntetyczną, a wyniki wskazały, że pełne pokrycie odpowiadało średnio 7 cząsteczkom MESNa na nm² według testu Ellmana oraz około 3 cząsteczkom na nm² według ITC. Co istotne, wyniki ITC dowiodły, że proces adsorpcji napędzany jest głównie tworzeniem wiązań Au–S, bez istotnego uporządkowania warstwy ligandowej. W przeciwieństwie do MUS, którego dłuższy łańcuch sprzyja tworzeniu gęstych i uporządkowanych monowarstw, MESNa prowadził do powstania rzadszych warstw o niższej sile wiązania na jednostkę powierzchni [Tomaszewska, 2024].

Piotrowski i Bukowska opisali nanocząstki srebra funkcjonalizowane MESNa jako wysoce czułe nanoczuJNIKI SERS przeznaczone do detekcji kationów metali alkalicznych i ziem alkalicznych. W ich pracy koloidy srebra o średniej średnicy 29 nm otrzymano poprzez redukcję AgNO₃ chlorowodorkiem hydroksyloaminy, a następnie poddano je posyntetycznej modyfikacji polegającej na inkubacji z roztworem MESNa i usunięciu niezwiązanych ligandów. Utworzona w ten sposób monowarstwa MESNa stabilizowała powierzchnię nanocząstek i ekspozowała grupy sulfonianowe, które oddziaływały elektrostatycznie z jonami metali. Analiza widm SERS wykazała diagnostyczne pasma rozciągające SO₃⁻, ulegające przesunięciu po związaniu kationów, co umożliwiało ilościową detekcję. Szczególnie istotne było osiągnięcie granicy wykrywalności rzędu 10⁻⁸ M dla jonów Ca²⁺, przewyższającej wiele dotychczasowych czujników optycznych. Ponadto czujnik pozwalał na równoczesną detekcję Ca²⁺ i Mg²⁺ w zakresie istotnym fizjologicznie. Ograniczeniem metody była jednak niższa skuteczność w przypadku silnie uwodnionych jonów, takich jak Mg²⁺, co zmniejszało jej uniwersalność. Niemniej badanie to dowiodło potencjału AgNP funkcjonalizowanych MESNa w analizie bioanalitycznej [Piotrowski, 2015].

Podobną koncepcję zastosowali Chen i współpracownicy, którzy opracowali oparty na SERS test do selektywnej detekcji jonów Hg²⁺. Nanocząstki srebra o średnim rozmiarze około 50 nm zsyntetyzowano metodą redukcji cytrynianowej w warunkach wrzenia, a następnie funkcjonalizowano MESNa w procesie adsorpcji. W tym przypadku kluczową rolę odgrywało silne powinowactwo rtęci do grup tiolowych, które prowadziło do desorpcji MESNa z powierzchni nanocząstek wskutek tworzenia wiązań Hg–S. Efektem było zmniejszenie intensywności pasm charakterystycznych dla MESNa, szczególnie przy 795 cm⁻¹, co umożliwiało precyzyjną kwantyfikację jonów Hg²⁺. Opracowana metoda charakteryzowała się liniową odpowiedzią w zakresie 0,01–2 μM i granicą wykrywalności na poziomie 0,0024 μM, znacznie lepszą niż w przypadku wielu czujników kolorymetrycznych. MESNa zapewniał ponadto wysoką selektywność – inne jony nie powodowały znaczących interferencji. Analiza rzeczywistych próbek wody wykazała jednak zróżnicowane odzyski (71–115%), co wskazuje na obecność efektów matrycowych [Chen, 2012].

Z kolei Vicente-Martínez i in. wykorzystali AgNP funkcjonalizowane MESNa w kontekście remediacji środowiskowej, koncentrując się na usuwaniu miedzi z wody. W tym przypadku nanocząstki srebra otrzymano poprzez redukcję AgNO_3 NaBH_4 , a następnie funkcjonalizowano in situ poprzez dodanie MES podczas syntezy. Ligand stabilizował koloidy i eksponował grupy sulfonianowe, które skutecznie kompleksowały jony Cu^{2+} . Otrzymany system AgNPs@MES połączono z techniką mikroekstrakcji micelarnej z wykorzystaniem Triton X-114, co umożliwiała przeniesienie kompleksów Cu^{2+} -MES do fazy micelarnej i ich separację po wirowaniu. Optymalizacja parametrów (pH 3, 40°C, 10 min) pozwoliła na całkowite usunięcie 10 mg/l Cu^{2+} z 20 ml roztworu wodnego. Co istotne, nie zaobserwowano wymywania srebra, a metoda była skuteczna również w próbkach rzeczywistych – wodzie kranowej i morskiej. Ograniczeniem pozostaje jednak brak oceny skuteczności w zakresie ultraniskich stężeń, istotnych w monitoringu środowiskowym [Vicente-Martínez, 2021].

Wyniki licznych badań jednoznacznie wskazują, że zarówno strategia syntezy, jak i struktura ligandu decydują o właściwościach fizykochemicznych, biologicznych i aplikacyjnych nanocząstek funkcjonalizowanych MESNa. Funkcjonalizacja in situ sprzyja wysokiej stabilności koloidalnej małych nanocząstek oraz ułatwia integrację z procesami separacyjnymi, co potwierdzono m.in. w badaniach nad remediacją jonów metali ciężkich. Z kolei modyfikacja posyntetyczna umożliwia precyzyjne kontrolowanie stopnia pokrycia powierzchni, co przekłada się na wysoką czułość i selektywność detekcji spektroskopowej, jak wykazano w czujnikach SERS do analizy jonów Ca^{2+} i Hg^{2+} . W kontekście biologicznym MESNa nadawał nanocząstkom zdolność do naśladowania siarczany heparanu, co pozwalało na skuteczne blokowanie wnikania wirusów HSV-1 i HSV-2 do komórek gospodarza. Efekt przeciwwirusowy miał jednak charakter wirusostatyczny, ponieważ otoczka wirusa pozostawała nienaruszona. Wspólnym mianownikiem wszystkich badań jest wszechstronność MESNa, wynikająca z jego wodnorozpuszczalności, niskiej toksyczności i selektywnych oddziaływań z celami biologicznymi i środowiskowymi. Jednocześnie krótki łańcuch węglowy oraz ograniczenia steryczne grupy sulfonianowej ograniczają gęstość upakowania na powierzchni, co zmniejsza stabilność i aktywność w porównaniu z tiolami o dłuższych łańcuchach. Z tego względu przyszłe strategie powinny uwzględniać stosowanie dłuższych merkaptosulfonianów (np. MUS) lub mieszanin ligandów, aby zrównoważyć selektywność, czułość i trwałość, a także zwiększyć potencjał wirusobójczy oraz skuteczność w zastosowaniach biomedycznych i środowiskowych [Piotrowski, 2015; Chen, 2012; Cagno, 2017; Tomaszewska, 2022; Tomaszewska, 2024; Vicente-Martínez, 2021].

3.2.1. OKREŚLANIE STOPNIA POKRYCIA POWIERZCHNI NPs

Modelowanie molekularne stanowi cenne narzędzie pozwalające na ilościowe oszacowanie liczby cząsteczek adsorbowanych na powierzchni nanocząstek (NPs). Podejście to opiera się na znajomości rozmiarów stosowanego modyfikatora oraz założonym, hipotetycznym sposobie jego ułożenia na powierzchni metalu [Shao, 2016; Poblete, 2016]. Należy jednak podkreślić, że przewidywania uzyskiwane drogą modelowania teoretycznego wymagają zawsze potwierdzenia w badaniach eksperymentalnych.

Jedną z metod umożliwiających takie potwierdzenie jest zastosowanie wysokosprawnej chromatografii cieczowej (HPLC), która daje możliwość ilościowego oznaczenia liczby cząsteczek związanych z powierzchnią NPs. W literaturze opisano dwa podstawowe protokoły oparte na tej technice.

Pierwszy z nich to tzw. analiza po modyfikacji. Polega ona na przeprowadzeniu następujących etapów:

1. modyfikacji nanocząstek z użyciem nadmiaru liganda,
2. oddzieleniu zmodyfikowanych NPs od roztworu poprzez wirowanie,
3. oznaczeniu stężenia wolnych, niezwiązanych cząsteczek liganda obecnych w supernatancie za pomocą HPLC
4. obliczeniu stopnia pokrycia powierzchni nanocząstek na podstawie różnicy pomiędzy stężeniem liganda przed i po procesie modyfikacji [Tomaszewska, 2021; Patra, 2008].

Metoda ta, choć pośrednia, dostarcza wiarygodnych danych ilościowych i pozwala połączyć przewidywania teoretyczne z wynikami uzyskanymi doświadczalnie.

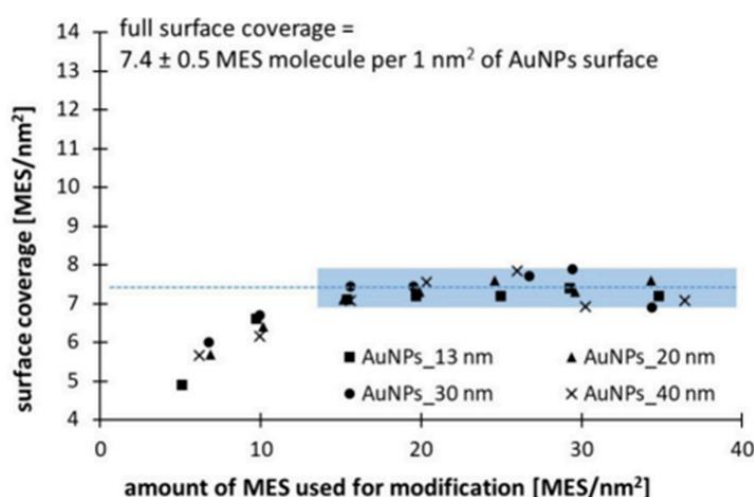
Druga metoda opiera się natomiast na bezpośrednim oznaczeniu liczby cząsteczek adsorbowanych na powierzchni NPs. Procedura ta składa się z kilku kroków:

1. usunięcia niezwiązanego nadmiaru modyfikatora z koloidu,
2. rozpuszczenia oczyszczonych nanocząstek wraz z zaadsorbowanym modyfikatorem, przy jednoczesnym zachowaniu niezminionej struktury samego modyfikatora (np. poprzez rozpuszczenie złota w roztworze KCN),
3. oznaczenia stężenia uwolnionych związków [Smith, 2015].

Oprócz technik HPLC, w badaniach nad modyfikacją powierzchni nanocząstek szerokie zastosowanie znajduje również test kolorymetryczny oparty na odczynniku Ellmana [Moser, 2016; Tovar-Sánchez, 2023.]. Metoda Ellmana jest jednym z najczęściej stosowanych narzędzi do ilościowego oznaczania grup tiolowych obecnych na powierzchni nanocząstek metali szlachetnych. Jej działanie opiera się na reakcji 5,5'-ditiobis-(2-nitrobenzoesanu) (DTNB) z wolnymi grupami $-SH$, w wyniku której powstaje intensywnie żółty anion 2-nitro-5-tiobenzoesu (NTB^{2-}). Absorbancję tego związku można z łatwością mierzyć spektrofotometrycznie przy długości fali 412 nm, a jej wartość jest bezpośrednio proporcjonalna do liczby obecnych grup tiolowych.

Dzięki temu test Ellmana pozwala na szybkie i stosunkowo proste określenie stopnia modyfikacji powierzchni nanocząstek, zarówno złota, jak i srebra. Metoda ta jest ceniona za łatwość wykonania, niskie koszty oraz możliwość zastosowania w różnych warunkach pH, przy czym wymaga starannej kalibracji i kontroli interferencji pochodzących z buforów czy jonów metali obecnych w roztworze [Moser, 2016].

W ostatnich latach test Ellmana został szeroko zastosowany do badania pokrycia powierzchni nanocząstek tiolami, w tym merkaptosulfonianami (MESNa i MUS). W pracy Tomaszewskiej i współpracowników określono stopień modyfikacji powierzchni nanocząstek złota różnej wielkości, uzyskując wartości średnio $7,4 \pm 0,5$ cząsteczki MES/nm² i $11,2 \pm 0,9$ cząsteczki MUS/nm². Co istotne, wartości te były istotnie wyższe niż wyniki uzyskane za pomocą izotermicznej kalorymetrii miareczkowej (ITC), która wskazywała odpowiednio 3 i 4 cząsteczki/nm². Różnice te wynikają z odmiennego charakteru obu metod – Ellman mierzy stężenie niezwiązanych tioli w supernatancie i zakłada pełne przereagowanie z DTNB, podczas gdy ITC rejestruje jedynie efekt cieplny towarzyszący tworzeniu wiązań Au–S, co prowadzi do bardziej konserwatywnej oceny liczby zaadsorbowanych cząsteczek [Tomaszewska, 2024].



Rysunek 33. Wykres przedstawiający zależność pokrycia powierzchni nanocząstek złota od ilości 2-merkaptioetanosulfonianu sodu wykorzystanego do modyfikacji [Tomaszewska, 2024].

Wyniki uzyskane dla nanocząstek złota można traktować jako reprezentatywne także dla nanocząstek srebra, ponieważ w obu przypadkach zachodzi silna chemisorpcja grup tiolowych do powierzchni metalu. Moser i współpracownicy wykazali, że dla nanocząstek srebra stabilizowanych kwasem 3-merkaptopropionowym (MPA) odzysk tioli przy użyciu testu Ellmana wynosił około 90% względem ilości teoretycznie użytej w syntezie, co potwierdza wysoką wiarygodność tej metody także w odniesieniu do srebra. Oznacza to, że nanocząstki srebra modyfikowane MESNa charakteryzują się podobnym stopniem pokrycia powierzchni, rzędu około 7 cząsteczek/nm², a różnice w wartości granicznej mogą wynikać z rodzaju zastosowanego stabilizatora (cytrynian, boran) lub specyficznych warunków syntezy [Moser, 2016; Tomaszewska, 2024].

Opisane wcześniej podejścia, zarówno chromatograficzne, jak i kolorymetryczne, stanowią zestaw metod komplementarnych, umożliwiających ilościową ocenę modyfikacji powierzchni nanocząstek. Każda z nich posiada specyficzne zalety i ograniczenia, jednak ich równoległe stosowanie pozwala na uzyskanie bardziej wiarygodnego i pełnego obrazu procesów zachodzących na powierzchni NPs.

Wnioski z analizy literatury w zakresie organicznej modyfikacji nanodrutów srebra.

Organiczna modyfikacja powierzchni AgNWs pozwala na dostosowanie ich właściwości fizykochemicznych i zwiększa ich kompatybilność z innymi materiałami, co rozszerza możliwości potencjalnych aplikacji tego materiału. Należy również zwrócić uwagę na fakt, że niedostępne są dane literaturowe dotyczące modyfikacji AgNWs 2-merkaptotanosulfonianem sodu. Przedstawione badania dla nanocząstek AgNPs@MES wskazują, że taki sposób modyfikacji srebra w połączeniu z unikalnymi właściwościami wynikającymi z geometrii AgNWs pozwoli na szerokie wykorzystanie tego materiału w wielu obszarach zastosowań.

Przedstawiona w CZĘŚCI TEORETYCZNEJ analiza literaturowa dowodzi, że poprzez kształtowanie właściwości nanodrutów srebra możliwe jest dostosowanie ich do wybranych obszarów zastosowań. W tym celu należy przeprowadzić optymalizację procesu wytwarzania nanodrutów srebra oraz dokonać odpowiedniej modyfikacji ich powierzchni. Modyfikacja nieorganiczna z wykorzystaniem powłok z tlenku cyny (IV) pozwala nie tylko na odpowiednie zabezpieczenie powierzchni srebra przed ich degradacją wskutek czynników środowiskowych, ale również możliwe jest kształtowanie odpowiedniej grubości tej powłoki. Założyłam, że pozwoli to z kolei na kontrolę właściwości optycznych takiego układu core@shell. Natomiast modyfikacja organiczna AgNWs pozwoli na otrzymanie oczyszczonego wodnego koloidu nanodrutów srebra o istotnie obniżonej zawartości poliwinylpiperolidonu. Metody oczyszczania AgNWs opisane w literaturze dotyczą oczyszczania już zdeponowanych nanodrutów w postaci powłok, poprzez wypłukiwanie polimeru z wykorzystaniem rozpuszczalników. Założyłam, że otrzymanie stabilnego koloidu organicznie zmodyfikowanych nanodrutów praktycznie pozbawionego PVP, pozwoli na otrzymanie przezroczystych elektrod, bez konieczności ich późniejszego oczyszczania.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

4. CEL, TEZA I ZAKRES PRACY

TEZA PRACY:

Właściwości nanodrutów srebra mogą być skutecznie dostosowywane do wybranych obszarów zastosowań poprzez optymalizację procesu ich wytwarzania i funkcjonalizacji powierzchni.

CEL PRACY:

Głównym celem niniejszej pracy jest kształtowanie właściwości nanodrutów srebra poprzez optymalizację procesu ich syntezy i modyfikacji powierzchni. Celem będzie również weryfikacja skuteczności powyższych działań w wybranych obszarach praktycznych zastosowań nanodrutów srebra.

CELE SZCZEGÓŁOWE:

- Wytworzenie nanodrutów srebra modyfikowanych tlenkiem cyny (IV) i dopasowania położenia maksimum pasma poprzecznego zlokalizowanego rezonansu plazmonowego (T-LSPR) AgNWs@SnO₂ z długością światła emitowanego przez powszechnie używany laser (405 nm).
- Wytworzenie powłok antyoblodzeniowych do których można dostarczyć energię za pomocą wiązki światła laserowego.
- Otrzymanie organicznie modyfikowanych nanodrutów srebra w celu wytworzenia ich stabilnych wodnych kolidów o istotnie obniżonej zawartości PVP.
- Wytworzenie przezroczystych elektrod z nanodrutów srebra.

ZAKRES PRACY:

- Analiza stanu wiedzy dotyczącego wytwarzania, modyfikowania i zastosowania nanodrutów srebra
- Optymalizacja syntezy nanodrutów srebra
- Wytworzenie modelowego układu nanocząstek srebra otoczonych powłoką z tlenku cyny (IV) i zbadanie ich stabilności
- Wytwarzanie struktur core@shell typu AgNWs@SnO₂ w celu kontrolowania położenia maksimum pasma poprzecznego zlokalizowanego rezonansu plazmonowego nanostruktury
- Modyfikacja powierzchni AgNWs@SnO₂ i wytworzenie powłok antyoblodzeniowych z ich udziałem
- Przygotowanie AgNWs do modyfikacji organicznej
- Modyfikacja nanodrutów srebra związkami organicznymi – otrzymywanie struktur AgNWs@PEG, AgNWs@MES
- Charakterystyka fizyko-chemiczna wyselekcjonowanych modyfikacji nanodrutów srebra
- Praktyczne zastosowanie zmodyfikowanych nanodrutów srebra do wytworzenia przezroczystych elektrod i ich charakterystyka

5. ODCZYNNIKI I MATERIAŁY

Odczynniki chemiczne wykorzystane w trakcie realizowania badań opisanych w niniejszej rozprawie doktorskiej:

- Azotan (V) srebra (I) (99,9999%, Sigma-Aldrich)
- Glikol etylenowy (cz.d.a. 99,0%, POCH)
- Poliwinylpirolidon (Mw ~55000, Sigma-Aldrich)
- Poliwinylpirolidon (Mw ~360000, Sigma-Aldrich)
- Chlorek sodu (cz.d.a. Chempur)
- Aceton (99,6%, POCH)
- Alkohol etylenowy (cz.d.a. 99,8%, POCH)
- Cytrynian trisodu dwuwodny (99,0%, Sigma-Aldrich)
- Cynian sodu trójwodny (95,0%, Sigma-Aldrich)
- Woda dejonizowana (dejonizator Millipore Simplicity UV)
- Amoniak (25%, Chempur)
- Glikol polietylenowy (Mw=800, Sigma Aldrich)
- 2-merkaptotetanosulfonian sodu ($\geq 98\%$, Sigma Aldrich)

Materiały oraz urządzenia wykorzystane w trakcie realizowania badań opisanych w niniejszej rozprawie doktorskiej:

- Kuwety kwarcowe
- Płytki krzemowe
- Szkiełka mikroskopowe
- Folia PET
- Siatki miedziane z warstwą węgla
- Membrany poliwęglanowe o średnicy 1,2 μm i 0,4 μm (Milipore, Isopore)
- Szkło laboratoryjne
- Mieszadło magnetyczne
- Waga
- Działo ultradźwiękowe
- Pompa perystaltyczna
- Dejonizator
- Wirówka laboratoryjna
- Piec laboratoryjny
- Aerograf
- Miernik elektroniczny
- Myjka plazmowa

Wykorzystane w trakcie badań szklane naczynia laboratoryjne były myte wodą królewską – mieszaniną stężonych kwasów azotowego (V) i solnego w stosunku 3:1, a następnie wielokrotnie płukane wodą dejonizowaną i suszone w suszarce laboratoryjnej.

6. TECHNIKI BADAWCZE I APARATURA

W związku z tym, że prace badawcze dotyczyły nanomateriałów (nanocząstek i nanodrutów) konieczne było zastosowanie zaawansowanych technik badawczych, które umożliwiły przeprowadzenie pełnej charakterystyki materiału. Metody charakterystyki opierały się na różnych zjawiskach fizycznych, dzięki czemu możliwe było zarówno potwierdzenie obecności wytworzonych struktur, analizę ich morfologii oraz składu chemicznego. W trakcie realizacji rozprawy doktorskiej korzystano zarówno z różnych metod spektroskopowych, dynamicznego rozproszenia światła lesera, jak i technik mikroskopowych. Poniżej pokrótce zostaną przedstawione podstawy danej metody, jej możliwości i ograniczenia oraz podstawowe parametry pomiaru.

Spektroskopia UV-Vis

Spektroskopia UV–Vis została wykorzystana do potwierdzenia obecności oraz oceny stabilności koloidalnej otrzymanych nanostruktur. Technika ta umożliwiła ponadto kontrolę grubości warstwy tlenku cyny (IV) zdeponowanej na nanodrutach srebra. Zgodnie z teorią Mie, położenie maksimum pasma absorpcyjnego zależy od rodzaju materiału oraz jego parametrów morfologicznych. Dla nanocząstek srebra maksimum absorpcji obserwuje się w zakresie 350–450 nm, natomiast dla nanocząstek złota w okolicach 500 nm. Pozycja pasma absorpcji w przypadku srebra wykazuje istotną zależność od rozmiaru cząstek – wraz ze wzrostem średnicy obserwuje się przesunięcie w stronę dłuższych fal (red-shift). Z kolei zmiana kształtu nanostruktur prowadzi do złożonych modyfikacji widma, w tym do pojawienia się dodatkowych maksimów absorpcji [Bohren, 1983].

Wartość absorpcji jest proporcjonalna do stężenia materiału absorbującego, co umożliwiło zastosowanie spektroskopii UV–Vis również do oceny stopnia pokrycia powierzchni nanodrutów metodą Ellmana. Niewątpliwą zaletą tej techniki jest możliwość prowadzenia analiz wprost po syntezie lub modyfikacji, w stanie koloidalnym, bez konieczności dodatkowego przygotowania próbek. Dodatkowo UV–Vis znalazła zastosowanie w ocenie przezroczystości powłok kompozytowych zawierających nanodruły srebra, osadzonych na podłożach szklanych lub folii PET, poprzez pomiary transmitancji.

Widma rejestrowano przy użyciu spektrofotometru UV-Vis UV-5600 Biosens (METASH) w zakresie 200–900 nm. Pomiary koloidów nanocząstek i nanodrutów wykonywano w mikrokuwetach kwarcowych, natomiast analizy stężenia tioli metodą Ellmana prowadzono w jednorazowych kuwetach fluorymetrycznych.

Spektroskopia FT-IR

Kolejną techniką zastosowaną do charakteryzacji wytworzonych nanomateriałów była spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera (FT-IR). Metoda ta umożliwia identyfikację charakterystycznych pasm absorpcji odpowiadających określonym grupom funkcyjnym obecnym w związkach organicznych, a tym samym analizę składu chemicznego powierzchni nanodrutów srebra. W badaniach wykorzystano ją między innymi do potwierdzenia modyfikacji nanostruktur 2-merkaptotanosulfonianem sodu, poprzez porównanie widm uzyskanych dla próbek badanych i wzorca. Ograniczeniem tej techniki w przypadku nanomateriałów jest intensywne rozpraszanie promieniowania podczerwonego, które może prowadzić do przesunięcia i poszerzenia pasm absorpcyjnych, a tym samym utrudniać jednoznaczną identyfikację związków zaadsorbowanych na powierzchni [Silverstein, 2007].

Pomiary wykonano przy użyciu spektrometru Nicolet iS50, wyposażonego w przystawkę odbiciową VeeMax (PIKE Technologies) pracującą przy kącie padania promieniowania równym 70° oraz przystawkę Refractor (Harrick Scientific Products, Inc.). Detekcję sygnału prowadzono za pomocą detektora MCT (HgCdTe) chłodzonego ciekłym azotem, co umożliwiło rejestrację widm z bardzo niskim szumem. W trakcie pomiarów stosowano również polaryzator (polaryzator siatkowy wykonany z ZnSe, PIKE Technologies), co pozwalało na selektywne wzmacnianie niektórych pasm i poprawę jakości widm w zakresie charakterystycznych sygnałów powierzchniowych. Analizowany materiał przygotowywano w postaci suchej poprzez jego depozycję na odpowiednio przygotowanym podłożu szklanym z napyłoną powłoką ze złota lub na płytkach stalowych o polerowanej powierzchni lustrzanej.

Spektroskopia Ramana

Spektroskopia Ramana została wykorzystana do potwierdzenia skuteczności modyfikacji nanodrutów srebra w wodnym układzie koloidalnym. Podobnie jak w spektroskopii IR, analiza opiera się na identyfikacji charakterystycznych pasm odpowiadających określonym grupom funkcyjnym obecnym w związkach organicznych [Silverstein, 2007].

Pomiary wykonano przy użyciu spektrometru Cora 5001, wyposażonego w laser o długości fali 1064 nm. Próbki analizowano w szklanych fiolkach, a zakres widmowy dobrano w taki sposób, aby zminimalizować interferencje pochodzące od pasm własnych szkła.

DLS – pomiar dynamicznego rozproszenia światła z pomiarem potencjału Dzeta

Rozkład wielkości cząstek, a dokładniej średnicy hydrodynamicznej badanych koloidów nanocząstek, określono za pomocą pomiarów dynamicznego rozproszenia światła (DLS). Technika ta pozwala na wyznaczenie rozmiaru nanocząstek metalicznych poprzez analizę zmian intensywności światła rozproszonego przez poruszające się w roztworze nanostruktury. W koloidach cząstki podlegają chaotycznym ruchom

Browna, których prędkość jest ściśle powiązana z ich wielkością. Niewątpliwą zaletą DLS jest możliwość szybkiej analizy wielkości nanocząstek w postaci koloidów, bez konieczności dodatkowego przygotowania próbek i bezpośrednio po ich syntezie. Pomiar obejmuje jednocześnie dużą populację cząstek, co sprzyja statystycznej reprezentatywności wyników. Ograniczeniem tej techniki jest natomiast trudność w analizie układów polidispersyjnych. W przypadku dużych różnic w rozmiarach cząstek obecnych w próbce mniejsze nanocząstki mogą nie być wykrywane, nawet jeśli występują w znacznej liczbie [Bohren, 1983].

Stabilność koloidalną badano poprzez pomiar potencjału Dzeta. Parametr ten można określić w przypadku układów stabilizowanych elektrostatycznie, analizując ruch nanocząstek w zmiennym polu elektrycznym. Na podstawie odpowiedzi cząstek na przyłożone napięcie wyznacza się potencjał elektryczny na granicy podwójnej warstwy elektrycznej. Przyjmuje się, że koloidy są stabilne, jeśli wartość bezwzględna potencjału Dzeta przekracza 30 mV. Należy jednak podkreślić, że w przypadku stabilizacji sterycznej metoda ta może błędnie sugerować brak stabilności, mimo faktycznego jej zachowania.

Pomiary wykonano przy użyciu analizatora cząstek Lifesizer 500 (Anton Paar). Średnicę hydrodynamiczną i stabilność koloidalną wyznaczono w temperaturze 25 °C, odpowiednio w kuwecie kwarcowej oraz kuwecie typu omega. Potencjał Dzeta analizowano zgodnie z modelem Smoluchowskiego. Wszystkie pomiary prowadzono dla koloidów bez rozcieńczania.

Skaningowa Mikroskopia Elektronowa i mikroskopia optyczna

Morfologię powłok z nanodrutów srebra, zarówno niemodyfikowanych, jak i modyfikowanych (AgNWs@MES oraz AgNWs@SnO₂), zdeponowanych na podłożach szklanych, zbadano z wykorzystaniem technik mikroskopowych. Mikroskopia optyczna umożliwiła szybką ocenę jakości wytworzonych powierzchni przy maksymalnym powiększeniu odpowiadającym obiektywowi 50×. Zastosowanie przystawki polaryzacyjnej pozwoliło dodatkowo na potwierdzenie obecności nanodrutów w próbce oraz na identyfikację agregatów AgNWs i nadmiaru polimeru. Rozszerzeniem tej analizy była mikroskopia elektronowa, która umożliwiła szczegółową charakterystykę stanu powierzchni powłok. Dzięki powiększeniom sięgającym 100 000× możliwe było monitorowanie stabilności środowiskowej zdeponowanych nanodrutów przed i po modyfikacji 2-merkaptotanosulfonianem sodu.

Obserwacje optyczne wykonano przy użyciu mikroskopu Olympus, wyposażonego w obiektywy o powiększeniu 5×, 10×, 20× oraz 50×. Analizy SEM prowadzono z wykorzystaniem detektorów elektronów wtórnych i elektronów wstecznie rozproszonych. Badania przeprowadzono przy napięciach przyspieszających 5, 7 i 10 kV za pomocą mikroskopu FEI Nova Nano SEM 450 oraz przy napięciu 5 kV przy użyciu mikroskopu Phenom G2 Pure.

Skaningowa Mikroskopia Elektronowa z detektorem STEM

Morfologia wytworzonych nanostruktur – obejmująca ich kształt, średnicę oraz rozkład wielkości - została przeanalizowana zarówno po syntezie oraz na każdym etapie procesu modyfikacji powierzchniowej z wykorzystaniem wysokorozdzielczej skaningowej mikroskopii transmisyjnej (HR-STEM). Ograniczeniem tej metody jest odpowiednia preparatyka badanej próbki – pomiar wykonywany jest w postaci suchej w wysokiej próżni. Wpływ na otrzymany wynik ma zarówno przygotowanie próbki, jak i stan siatki węglowej.

Pomiary przeprowadzono za pomocą mikroskopu NovaNanoSEM 450 (FEI, USA), pracującego w trybie immersyjnym i wyposażonego w detektor STEM II. Obrazowanie wykonano przy przyspieszającym napięciu 30 kV. Ilościowa analiza wymiarów nanodrutów została przeprowadzona poprzez pomiar średnic 500 indywidualnych nanodrutów z każdej próbki koloidalnej. Na podstawie uzyskanych danych sporządzono histogramy ilustrujące rozkład wielkości nanostruktur.

Termograwimetria (TG)

Metoda ta służyła do śledzenia zmian masy próbki podczas kontrolowanego ogrzewania (najczęściej w N₂ lub w powietrzu). Z otrzymanych krzywych TG/DTG wyznaczono temperatury i etapy rozkładu 2-merkaptioetanosulfonianu sodu, poliwinylpirolidonu oraz AgNWs@MES. W przypadku nanodrutów srebra pomiar pozwala ilościowo ocenić zawartość organicznych modyfikatorów i stabilizatorów zawartych w próbce.

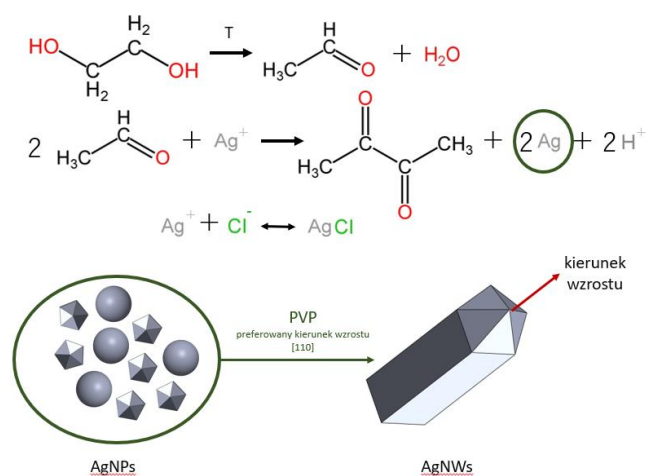
Pomiar wykonywany był z wykorzystaniem Termograwimetru TG 209 F1 Libra (Netzsch) w tyglu Al₂O₃ o objętości 85 µl. Analizę prowadzono w atmosferze azotu (przepływ 25 mL/min), w zakresie temperatur 30–1100 °C, przy stałej szybkości nagrzewu 10 °C/min. Zarejestrowano krzywe TG oraz ich pochodne DTG, na podstawie których wyznaczano etapy i temperatury rozkładu oraz ubytki masy.

7. OPTIMALIZACJA SYNTEZY NANODRUTÓW SREBRA

Proces wytwarzania nanodrutów srebra metodą redukcji chemicznej prowadzoną w polialkoholu opiera się na redukcji jonów srebra w środowisku glikolu etylenowego z udziałem odpowiednich dodatków stabilizujących i kontrolujących morfologię powstających struktur.

Podstawowym prekursorem jonów srebra był azotan(V) srebra (AgNO_3), który dostarczał kationów Ag^+ niezbędnych do formowania nanostruktur. Glikol etylenowy pełnił rolę zarówno rozpuszczalnika, jak i środka redukującego, umożliwiającego stopniową redukcję Ag^+ do formy metalicznej. Stabilizującą rolę odgrywał poliwinylpirolidon (PVP), który zapobiegał niekontrolowanej aglomeracji cząstek i jednocześnie kierunkował wzrost struktur srebra w sposób anizotropowy, sprzyjając powstawaniu nanodrutów zamiast izotropowych nanocząstek. Istotnym dodatkiem był również chlorek sodu, którego obecność wpływała na szybkość redukcji jonów srebra, a tym samym na kontrolę kształtu i wymiarów powstających nanostruktur.

Wszystkie wymienione czynniki działają synergicznie, determinując zarówno wydajność syntezy, jak i jakość otrzymanych nanodrutów. Ich dobór oraz wzajemne proporcje stanowią kluczowe elementy w procesie optymalizacji metody. Schemat przebiegu syntezy został przedstawiony na Rysunku 34..



Rysunek 34. Schemat reakcji zachodzących w trakcie syntezy nanodrutów srebra.

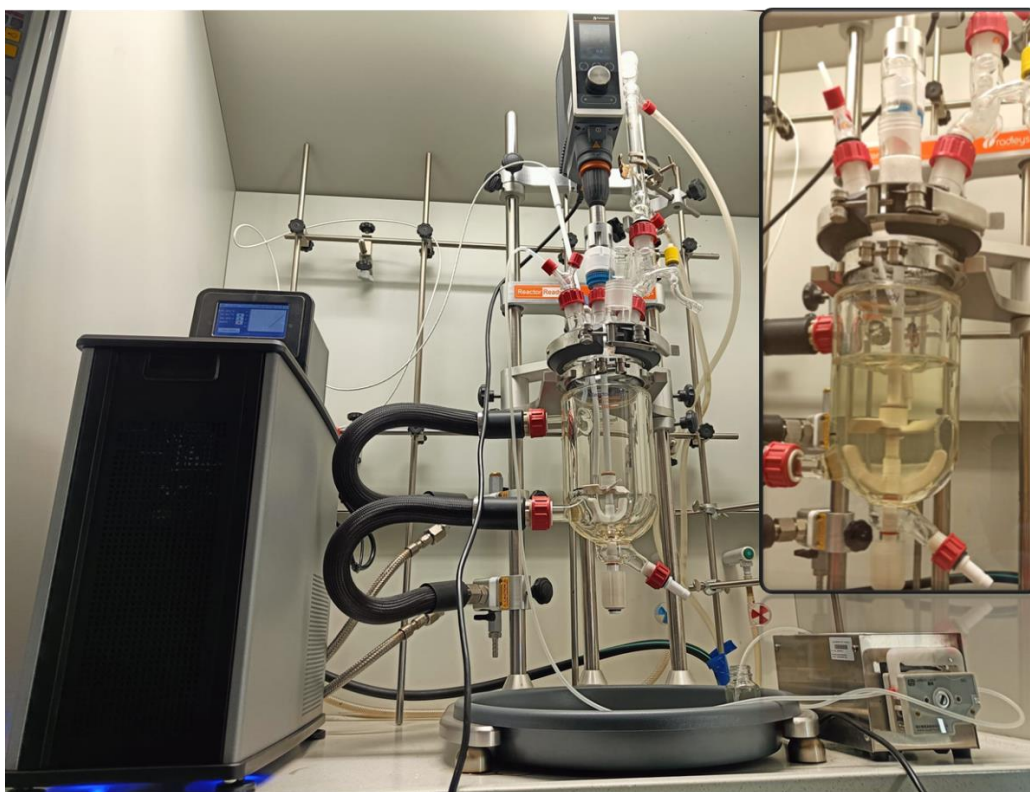
Poliwinylpirolidon jest powszechnie stosowanym stabilizatorem w syntezie nanocząstek srebra prowadzonej metodą poliolową. Literatura donosi, że obecność PVP sprzyja formowaniu podłużnych nanodrutów srebra o wysokim stosunku długości do średnicy. W warunkach obecności tego polimeru zachodzi preferencyjny, anizotropowy wzrost kryształów, podczas gdy jego brak prowadzi do powstawania głównie nanocząstek o izotropowej morfologii. Cząsteczki PVP adsorbują się selektywnie na określonych płaszczyznach krystalograficznych $\{100\}$ rosnących kryształów srebra,

ograniczając ich wzrost w wybranych kierunkach i tym samym umożliwiając ich wydłużenie w pozostałych osiach. Rysunek adsorpcji PVP na nanodrutach srebra przedstawiono w Rozdziale 1.1.1. na Rysunku 7. oraz w Rozdziale 1.1.2. na Rysunku 9. W literaturze naukowej podkreśla się, że istotnym czynnikiem wpływającym na mechanizm wzrostu jest masa cząsteczkowa zastosowanego PVP. Zmiana długości łańcucha polimerowego może prowadzić do znaczących różnic w morfologii otrzymywanych struktur srebra, nawet przy niezmiennych pozostałych warunkach syntezy [Coskun, 2011].

Liczne badania wykazały silną zależność między masą cząsteczkową PVP a otrzymywaną morfologią nanostruktur srebra. Wykorzystanie PVP o niskiej masie cząsteczkowej (rzędu kilku tysięcy) często uniemożliwia otrzymanie pełnowymiarowych nanodrutów – zamiast nich powstają nanocząstki sferyczne lub krótkie nanodurty.

7.1. PROCEDURA SYNTEZY METODĄ POLIOLOWĄ

Nanodurty srebra zostały otrzymane metodą redukcji chemicznej w środowisku polialkoholu, powszechnie znaną jako metoda poliolowa. W celu przeprowadzenia syntezy przygotowano mieszaninę reakcyjną (roztwór 1), zawierającą 600 ml glikolu etylenowego, 30 g poliwinylpirolidonu oraz 0,42 g chlorku sodu. Zastosowano dedykowane mieszadło mechaniczne reaktora firmy Radleys z prędkością 150 obr./min, w temperaturze 167 °C w reaktorze laboratoryjnym Reactor-Ready (Radleys) o pojemności 1 L, z płaszczem grzewczym w celu uzyskania jednorodnego roztworu. Temperaturę kontrolowano za pomocą zewnętrznego termostatu i termopary wprowadzonej do wnętrza reaktora. Dokładność stabilizacji temperatury wynosiła $\pm 1^{\circ}\text{C}$. Wygląd reaktora przedstawiono na zdjęciu poniżej.



Rysunek 35. Zdjęcie reaktora laboratoryjnego Reactor-Ready (Radleys).

Równolegle przygotowano roztwór prekursora srebra (roztwór 2) poprzez rozpuszczenie 6,12 g azotanu srebra w 300 ml glikolu etylenowego. Tak przygotowany roztwór wprowadzono do reaktora kropłowo, z wykorzystaniem pompy perystaltycznej z prędkością 18 obr/min. Po zakończeniu dozowania prekursora srebra, mieszaninę reakcyjną utrzymywano w temperaturze 167 °C przez 1 godzinę, a następnie w temperaturze 160 °C przez kolejne 2 godziny. Dokładną kontrolę temperatury zapewniał płaszcz grzewczy z podwójnymi ściankami, połączony z zewnętrznym termostatem.

W trakcie obróbki termicznej następowała redukcja jonów srebra w medium polioliowym, prowadząca do formowania się nanodrutów srebra. Po zakończeniu syntezy mieszaninę pozostawiono do ochłodzenia do temperatury pokojowej w ciągu około 12 godzin. W celu ułatwienia separacji otrzymanych nanodrutów, do dużego 2 litrowego cylindra z korkiem dodano aceton i mieszaninę poreakcyjną w stosunku objętościowym 1:10, następnie wstrząsano co sprzyjało ich precypitacji na ściankach naczynia. Następnie usunięto supernatant, zawierający glikol etylenowy, aceton oraz nadmiar PVP. Zebrane nanodrutuły zdyspergowano w 900 ml bezwodnego etanolu, otrzymując koloidalną dyspersję nanodrutów srebra o stężeniu 4000 ppm.

Optymalizacja procesu polegała na zmianie masy cząsteczkowej poliwinylpirolidonu z 55 kDa na 360kDa oraz ich mieszanie w stosunku masowym 1:1. W tabelach poniżej przedstawiono ilości reagentów wykorzystane w trakcie optymalizacji syntezy nanodrutów srebra.

Tabela 1. Skład roztworów wykorzystanych dla próbki - AgNWs@PVP – 55 kDa

Roztwór 1		Roztwór 2	
AgNO ₃	6,12 g	PVP M _w =55kDa	30 g
GE	300 ml	GE	600 ml
		NaCl	0,42 g

Tabela 2. Skład roztworów wykorzystanych dla próbki - AgNWs@PVP – 360 kDa

Roztwór 1		Roztwór 2	
AgNO ₃	6,12 g	PVP M _w =360kDa	30 g
GE	300 ml	GE	600 ml
		NaCl	0,42 g

Tabela 3. Skład roztworów wykorzystanych dla próbki - AgNWs@PVP – 55 kDa + 360kDa w stosunku masowym 1:1

Roztwór 1		Roztwór 2	
AgNO ₃	6,12 g	PVP M _w =55kDa	15 g
GE	300 ml	PVP M _w =360kDa	15 g
		GE	600 ml
		NaCl	0,42 g

7.2. CHARAKTERYSTYKA NANODRUTÓW SREBRA

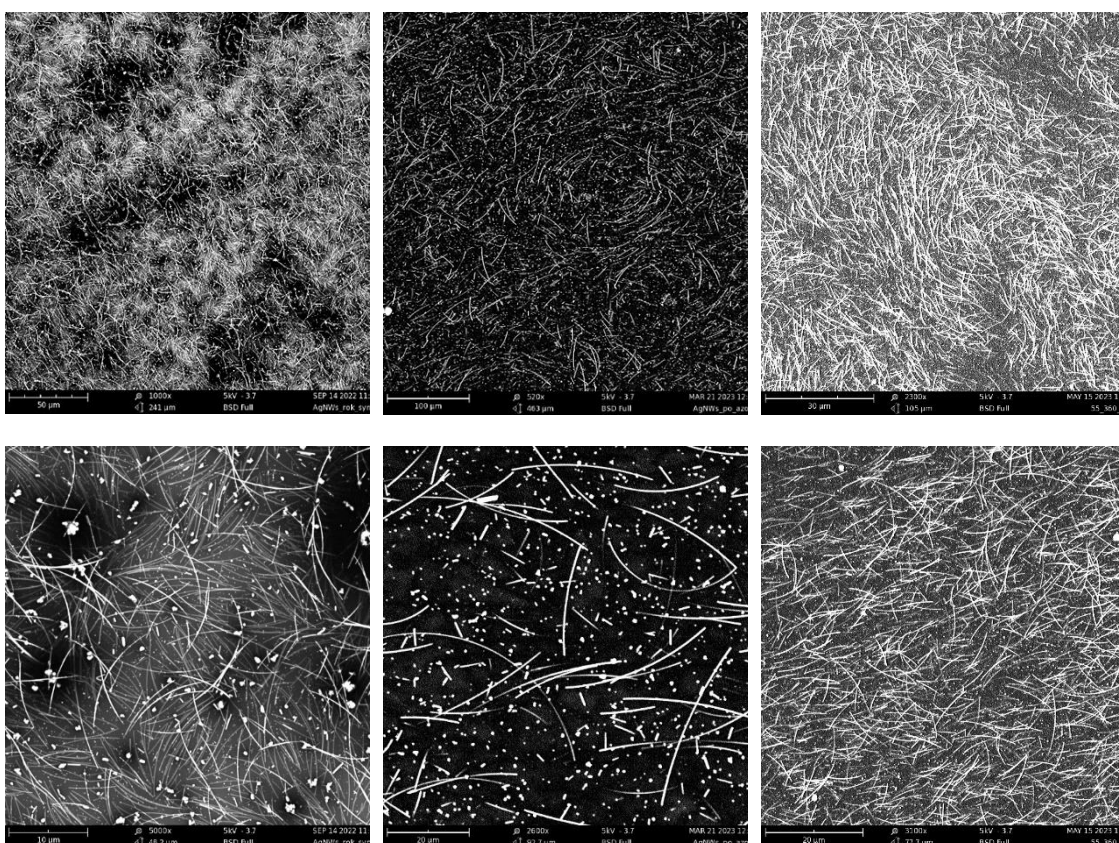
Optymalizacja syntezy nanodrutów srebra obejmowała dobór odpowiedniego rodzaju poliwinylpirolidonu (PVP), a dokładniej jego masy cząsteczkowej. Na rysunku 36. przedstawiono obrazy z mikroskopii elektronowej nanodrutów otrzymanych w obecności PVP o różnej masie cząsteczkowej.

Standardowa synteza AgNWs@PVP z wykorzystaniem PVP o masie 55 kDa pozwalała na uzyskanie nanodrutów o długości około 6 μm . Pomimo wysokiej wydajności procesu, część materiału pozostawała w formie krótkich prętów (rods) lub nanocząstek srebra. Zastąpienie PVP 55 kDa polimerem o masie 360 kDa umożliwiło otrzymanie znacznie dłuższych struktur w zakresie 20–40 μm , jednakże reakcja przebiegała z bardzo niską wydajnością. Najlepsze rezultaty uzyskano przy zastosowaniu mieszaniny obu polimerów w stosunku masowym 1:1, co pozwoliło na syntezę monodyspersyjnych nanodrutów srebra o długości około 20 μm .

AgNWs@PVP – 55kDa

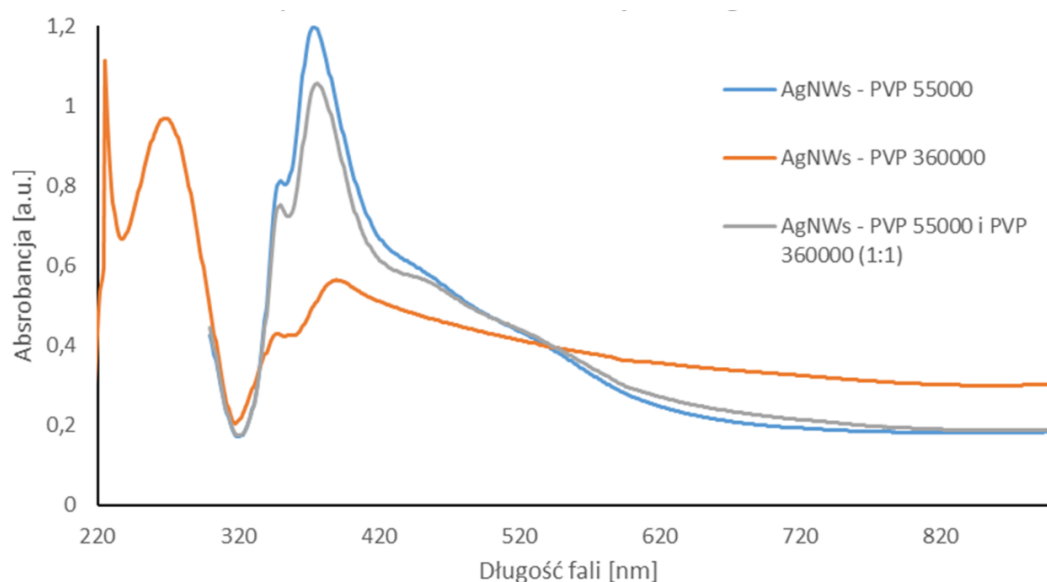
AgNWs@PVP – 360kDa

AgNWs@PVP –
55kDa+360kDa

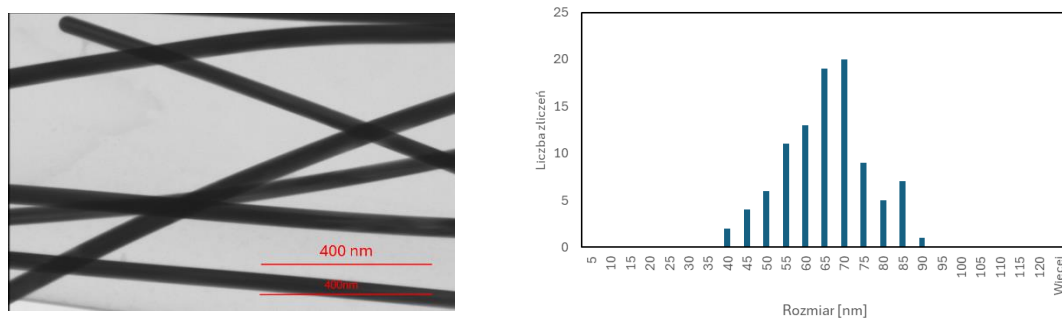


Rysunek 36. Zestawienie obrazów mikroskopii elektronowej nanodrutów srebra o zróżnicowanej masie PVP.

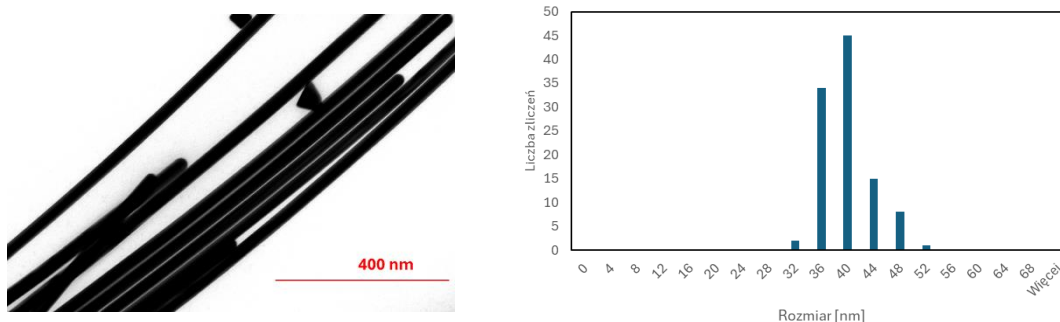
Szczegółowej analizie poddano nanodrutu otrzymane w obecności PVP 55 kDa oraz w mieszaninie PVP 55 kDa i 360 kDa. Spektroskopia UV-Vis (Rysunek 37.) jednoznacznie potwierdziła obecność koloidów w roztworze poprzez charakterystyczne dwa maksima absorpcji przy długościach fali 350 nm i 376 nm. Podwyższenie linii bazowej wykresu może świadczyć o obecności struktur rozpraszających światło.



Rysunek 37. Zależność absorbancji od długości światła dla materiałów AgNWs@PVP – 55kda oraz AgNWs@PVP 55 kDa + 360 kDa



Rysunek 38. Obraz nanodrutów srebra AgNWs@PVP 55 kDa + 360 kDa oraz histogram średnicy



Rysunek 39. Obraz nanodrutów srebra AgNWs@PVP 55 kDa oraz histogram średnicy.

Materiał scharakteryzowano również za pomocą mikroskopii elektronowej z wykorzystaniem detektora STEM o wysokiej rozdzielczości (Rysunek 38-39). Wykazano, że optymalizacja syntezy wpływała także na średnicę powstających nanostruktur: AgNWs@PVP 55 kDa miały średnicę 39 ± 4 nm, natomiast AgNWs@PVP 55 kDa + 360 kDa charakteryzowały się średnicą 63 ± 10 nm, co potwierdzają histogramy rozkładu wielkości średnicy. Tak otrzymane materiały posłużyły następnie do dalszych etapów pracy.

8. MODYFIKACJA NIEORGANICZNA AgNWS - WYTWARZANIE MODELOWYCH STRUKTUR CORE@SHELL TYPU AgNWS@SnO₂

Modyfikacja nanodrutów srebra tlenkiem cyny (IV) (SnO₂) w formie struktur typu core-shell stanowi istotny etap w kierunku poprawy ich stabilności, funkcjonalności oraz możliwości aplikacyjnych. Zastosowanie cienkiej warstwy ochronnej SnO₂ pełni kilka kluczowych funkcji, wpływających zarówno na właściwości fizykochemiczne nanostruktur, jak i ich kompatybilność z dalszymi procesami technologicznymi. Przede wszystkim, tlenek cyny skutecznie zabezpiecza powierzchnię srebra przed degradacją oksydacyjną, co znacząco wydłuża trwałość materiału, szczególnie w warunkach atmosferycznych. Powłoka ta może również poprawiać adhezję nanodrutów do różnych podłoży, co ułatwia formowanie jednorodnych i trwałych cienkich powłok tego materiału.

Istotnym aspektem jest również rola SnO₂ jako platformy do dalszych modyfikacji funkcjonalnych. Obecność tej warstwy umożliwia łatwiejsze dokowanie dodatkowych komponentów aktywnych, co rozszerza możliwości wykorzystania takich nanostruktur w dziedzinie sensorów chemicznych, fotokatalizy czy nowoczesnych urządzeń optoelektronicznych.

8.1. ANALIZA STABILNOŚCI AgNPs@SnO₂

Natura chemiczna nanocząstek srebra i nanodrutów srebra jest porównywalna, co pozwala na wykorzystanie AgNPs jako układu modelowego. Ze względu na kształt i rozmiar nanocząstek metalicznych możliwe jest monitorowanie zmian układu oraz jego stabilności z wykorzystaniem technik t.j. DLS oraz potencjał Zeta. Oczekiwano, że zdobyte informacje z badań AgNPs zostaną wykorzystane w dalszych pracach nad nanodrutami srebra.

W celu analizy stabilności wytworzonej powłoki tlenku cyny IV oraz zbadania zależności stabilności koloidu od zmiany pH zmodyfikowanych nanocząstek srebra wykonano pomiary potencjału Dzeta. Nanocząstki srebra wytworzono metodą redukcji chemicznej z wykorzystaniem cytrynianu sodu pełniącego dwojaką rolę – zarówno reduktora jak i stabilizatora. Procedura ta została opracowana w Katedrze Technologii i Chemii Materiałów przez dr Emilię Tomaszewską. Modyfikację AgNPs@SnO₂ przeprowadzono na podstawie wcześniejszych badań zespołu [Baranowska-Korczyc, 2020].

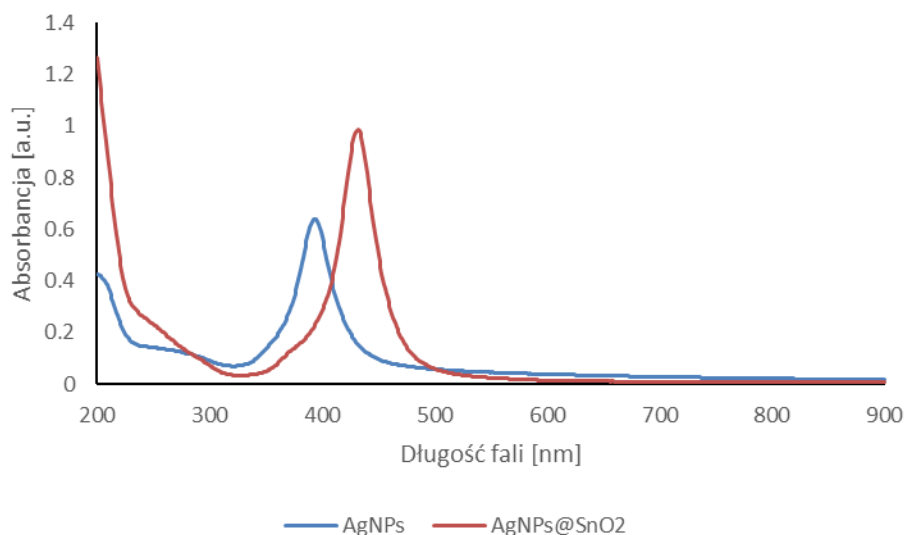
Proces modyfikacji AgNPs@SnO₂

Kolbę stożkową z koloidem nanocząstek srebra o stężeniu 20 ppm umieszczono na mieszadle magnetycznym z funkcją grzania i doprowadzono mieszaninę do wrzenia pod chłodnicą zwrotną. Następnie dodano świeży roztwór wodnego roztworu 0,25% cynianu sodu. Mieszaninę pozostawiono mieszając (600rpm) przez 15 min

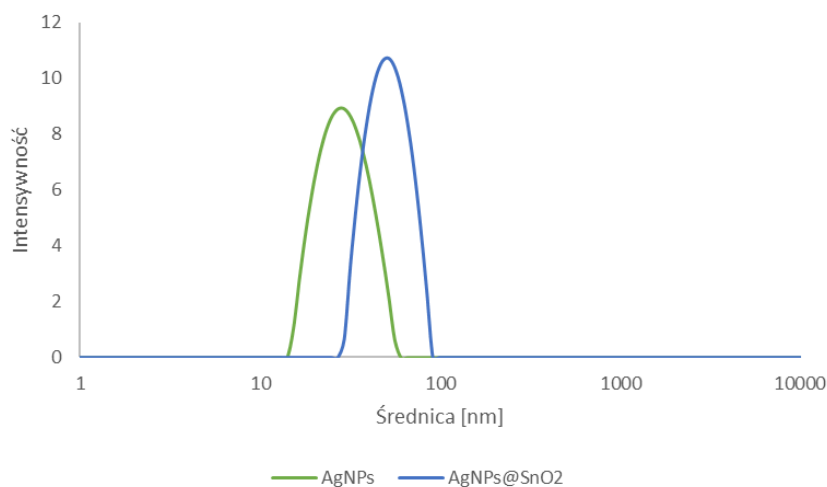
w temperaturze 100 °C. Po zakończeniu syntezy układ przeniesiono do łaźni wodnej w celu schłodzenia go do temperatury pokojowej.

Tak przygotowany układ poddano regulacji pH poprzez stopniowe dodawanie roztworów 1 M HCl lub 1 M NaOH w celu odpowiedniego obniżenia bądź podwyższenia pH koloidu. Wartości pH były na bieżąco monitorowane za pomocą pH-metru CP-502 firmy Elmetron.

Wytworzenie powłoki z tlenku cyny(IV) na nanocząstkach srebra potwierdzono za pomocą spektroskopii UV-Vis. Na rysunku 40. przedstawiono widma, które wskazują na przesunięcie maksimum absorpcji z 394 nm do 432 nm, co jednoznacznie świadczy o zmianie struktury nanocząstek po ich modyfikacji warstwą SnO_2 . Dodatkowym potwierdzeniem sukcesu syntezy był pomiar średnicy hydrodynamicznej, która wzrosła z 30 nm do 51 nm, co wskazuje na obecność dodatkowej powłoki tlenkowej.

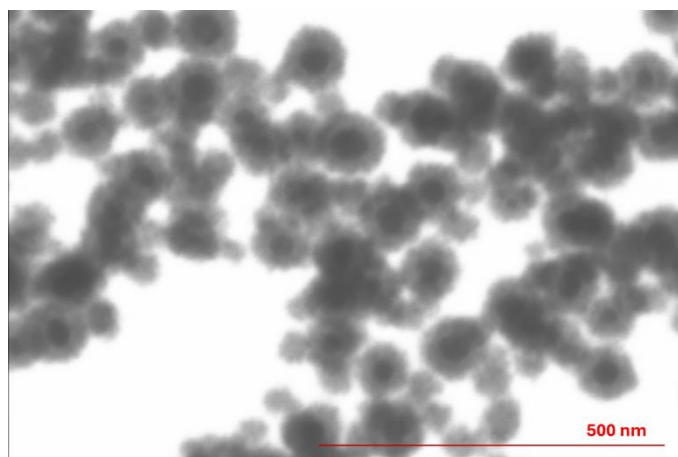


Rysunek 40. Zależność absorbancji od długości fali dla AgNPs oraz AgNPs@SnO₂.

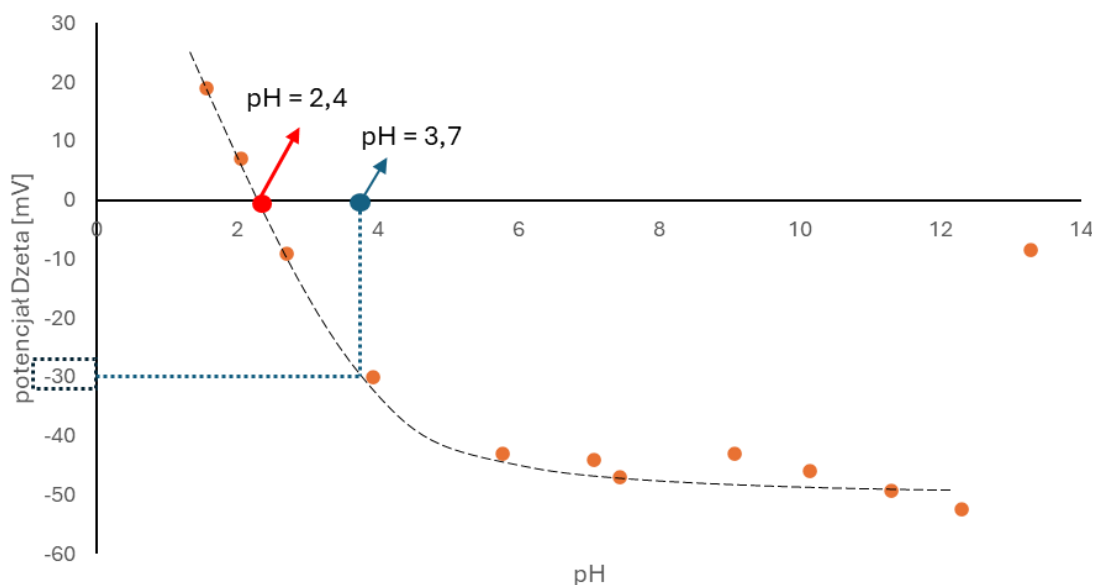


Rysunek 41. Wykres zależności intensywności od rozmiaru nanocząstek dla AgNPs oraz agNPS@SnO₂.

Otrzymane układy zostały również scharakteryzowane przy użyciu mikroskopii elektronowej. Na rysunku 42. widoczne są nanocząstki o strukturze typu core@shell, w których ciemniejszy obszar odpowiada rdzeniowi srebra, natomiast jaśniejsza otoczka związana jest z powłoką tlenkową.



Rysunek 42. Obrazy nanocząstek srebra modyfikowanych tlenkiem cyny (IV)



Rysunek 43. Wykres zależności potencjału Dzeta od wartości pH koloidu.

Nanocząstki srebra modyfikowane powłoką z tlenku cyny(IV) zostały poddane badaniom stabilności w roztworach o zmiennym pH. Na Rysunku 43. przedstawiono zależność potencjału zeta, będącego kluczowym parametrem określającym stabilność układów koloidalnych, od wartości pH środowiska. Przeprowadzone pomiary pozwoliły wyznaczyć pH punktu izoelektrycznego AgNPs@SnO_2 wynoszące około 2,4. Wyznaczono również wartość pH granicy stabilności koloidu przy której potencjał

Dzeta spada poniżej $\pm 30\text{mV}$, wartość ta wynosiła $\text{pH}=3,7$. Uzyskane wyniki wskazują, że pokrycie powierzchni srebra warstwą SnO_2 znacząco poprawia jego odporność na zmiany warunków chemicznych, zapewniając stabilność koloidu w szerokim zakresie pH od 4 do 12. Tak szeroki zakres stabilności jednoznacznie dowodzi, że powłoka tlenkowa pełni istotną funkcję ochronną, ograniczając procesy degradacyjne i minimalizując ryzyko agregacji nanocząstek. W konsekwencji nanostruktury typu Ag@SnO_2 mogą być efektywnie stosowane w środowiskach o zróżnicowanych parametrach chemicznych.

Ze względu na to, że metodyka wytworzonych powłok SnO_2 na nanocząstkach i nanodrutach jest taka sama, można przyjąć, że powyższe parametry będą bardzo podobne zarówno dla AgNPs@SnO_2 jak i dla AgNWs@SnO_2 .

8.2. JEDNOETAPOWA SYNTEZA AgNWs@SnO_2

W ramach kolejnych etapów prac, bazując na opisanej w literaturze metodzie wytwarzania struktur core@shell z tlenku cyny (IV) na nanodrutach srebra opracowałam procedurę kontroli położenia maksimum rezonansu plazmonowego AgNWs@SnO_2 .

8.2.1. PROCEDURA SYNTEZY

Syntezę nanostruktur typu core-shell AgNW@SnO_2 przeprowadzono optymalizując opisaną wcześniej procedurę [Baranowska-Korczyc, 2021]. Bazując na tych informacjach, w celu uzyskania materiałów o grubszej powłoce tlenkowej wykorzystano stechiometrię opisanej reakcji i dodawano dwu i trzy krotnie większe ilości prekursora cyny przedstawione w tabeli 4.

Tabela 4. Ilości reagentów dla wytworzenia AgNWs@SnO_2

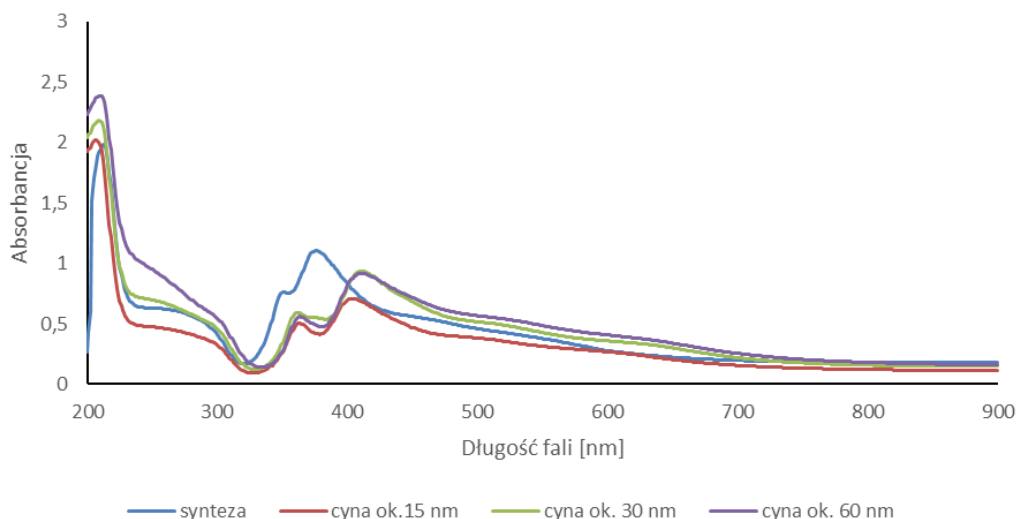
	AgNWs@SnO_2 15nm _{teoretyczne}	AgNWs@SnO_2 30nm _{teoretyczne}	AgNWs@SnO_2 60nm _{teoretyczne}
H_2O	92,720 g	92,720 g	92,720 g
Cytrynian sodu 1%	4,780 g	4,780 g	4,780 g
Koloid AgNWs o stężeniu 4000ppm	2,500 g	2,500 g	2,500 g
Cynian sodu (świeży roztwór)	5,051g ($C_p=0,25\%$)	5,051g ($C_p=0,5\%$)	5,051g ($C_p=1\%$)

Do modyfikacji wykorzystano roztwór nanodrutów srebra o stężeniu 100ppm, który zmieszano z 1% wodnym roztworem cytrynianu sodu. Roztwór ogrzewano pod chłodnicą zwrotną do wrzenia i mieszano z szybkością 300 obr./min. Następnie dodano

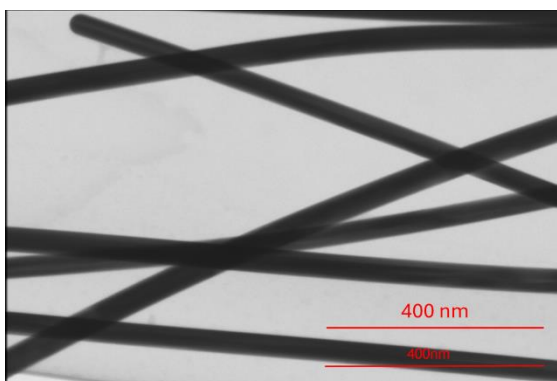
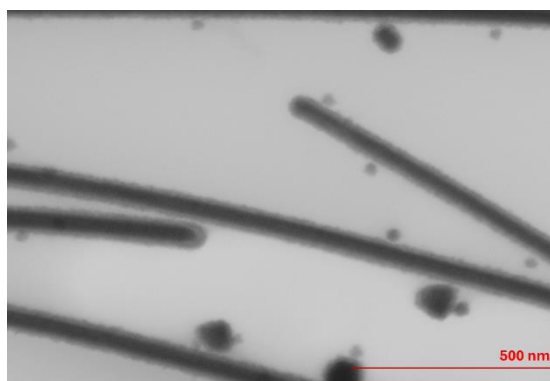
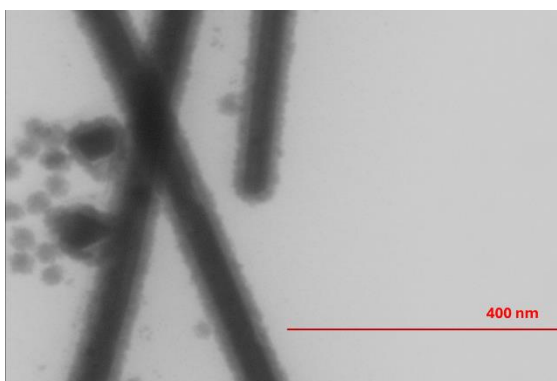
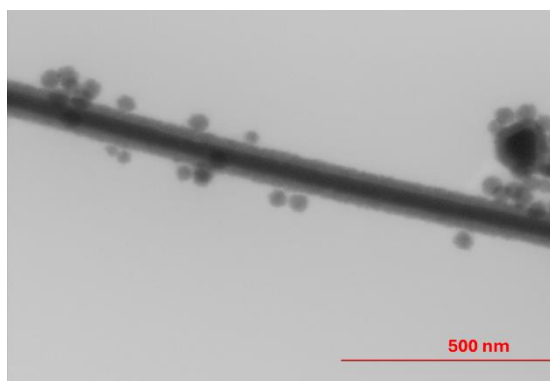
0,25% wodny roztwór cynianu sodu i ogrzewano przez 15 minut. Po zakończeniu reakcji mieszaninę schłodzono w kąpeli z zimną wodą, oczyszczono przez wielokrotną odwirowywanie z wodą dejonizowaną oraz filtrację z użyciem membrany filtracyjnej Isopore o średnicy porów $1,2\ \mu\text{m}$, a następnie zawieszono w wodzie uzyskując stężenie 1000 ppm. Przed dalszą charakteryzacją, zawiesinę koloidalną przefiltrowano dwukrotnie pod zmniejszonym ciśnieniem, stosując membrany Isopore o średnicach porów $1,2$ i $0,4\ \mu\text{m}$. Gotowe koloidy przechowywano w ciemni, w warunkach beztlenowych.

8.2.2. CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁU

Spektroskopia UV–Vis pozwala na potwierdzenie zajścia modyfikacji nanodrutów srebra tlenkiem cyny (IV). Przedstawione na Rysunku 44. widmo UV-Vis, wskazuje, że niezmodyfikowane nanodruły srebra posiadają maksimum pasma plazmonowego przy 376 nm, natomiast po modyfikacji ich powierzchni tlenkiem cyny obserwuje się systematyczne przesunięcie tego maksimum w stronę dłuższych fal: dla powłoki o grubości około 15 nm maksimum pojawia się przy 404 nm, a dla 30 nm przy 411 nm. Zwiększenie ilości cyny do poziomu odpowiadającego 60 nm nie powoduje już dalszego przesunięcia, a maksimum pozostaje na poziomie 411 nm. Taki przebieg jest charakterystyczny dla sytuacji, gdy na powierzchni drutu powstaje dielektryczna warstwa zwiększająca lokalny współczynnik załamania, co skutkuje zmianą położenia maksimum piku plazmonowego. Wraz ze wzrostem grubości warstwy efekt ten jednak stopniowo słabnie, aż w końcu osiąga stan nasycenia. Widoczny również wzrost tła w całym zakresie widma, świadczy o nasilonym rozpraszaniu światła po nałożeniu warstwy oraz o obecności dodatkowych cząstek w próbce.



Rysunek 44. Zależność absorbancji od długości fali dla nanodrutów srebra i układów AgNWs@SnO₂ wytworzonych w procedurze jednoetapowej.

A**B****C****D**

Rysunek 45. Zdjęcia mikroskopii elektronowej STEM A) nanodrutów srebra po syntezie, B) układu AgNWs@SnO₂ o grubości powłoki 15nm, C) układu AgNWs@SnO₂ o grubości powłoki 20nm, D) układu AgNWs@SnO₂ o grubości powłoki 30nm

Rysunek 45. przedstawia zdjęcia mikroskopii elektronowej dla każdego typu materiału. Obrazy te pozwalają precyzyjnie porównać teoretyczną grubość powłoki wynikającą z ilości użytego prekursora z rzeczywistą grubością widoczną na zdjęciach. W przypadku próbki, dla której teoretyczna grubość warstwy SnO₂ wynosiła około 15 nm, na obrazach mikroskopowych można zmierzyć rzeczywistą grubość na poziomie również około 15 nm, co wskazuje na pełne wykorzystanie dodanej ilości prekursora do budowy powłoki na drutach. Przy teoretycznej grubości 30 nm otrzymano jednak rzeczywistą grubość jedynie około 20 nm, a w polu widzenia pojawiły się dodatkowe nanocząstki SnO₂, które nie są związane z powierzchnią drutów. Jeszcze wyraźniej zjawisko to obserwuje się przy teoretycznej grubości 60 nm – wtedy na drutach widoczna jest warstwa o grubości rzeczywistej około 30 nm, a znaczna część nadmiarowego tlenku cyny tworzy odseparowane kuliste cząstki. Oznacza to, że wraz ze wzrostem dodawanej ilości prekursora powyżej pewnej granicy (ok. 20–30 nm) dalszy materiał nie jest już wbudowywany w powłokę otaczającą druty. Nadmiar materiału formuje liczne kuliste nanocząstki SnO₂NPs w przestrzeni między drutami. Ich obecność tłumaczy utrzymywanie się maksimum absorpcji na tym samym poziomie – dodatkowa ilość tlenku

nie przyrasta już do powierzchni drutów, lecz tworzy oddzielne cząstki, które nie wpływają na położenie pików plazmonowych, a jedynie zwiększają ogólne rozpraszanie.

Otrzymane wyniki pokazują wyraźnie, że ograniczeniem tej metody jest brak dalszego przyrostu grubości powłoki tlenkowej po przekroczeniu wartości około 20–30 nm. Nadmiar dodawanego prekursora nie zwiększa już grubości warstwy wokół nanodrutów, lecz prowadzi do powstawania odseparowanych nanocząstek SnO₂. Z tego względu metoda jednoetapowa została poddana dalszej optymalizacji, aby możliwe było uzyskanie lepszej kontroli nad procesem wzrostu powłoki i jej właściwościami.

8.3. WIELOETAPOWA SYNTEZA AgNWs@SnO₂

Na podstawie otrzymanych wyników przeprowadzono optymalizację jednoetapowej syntezy AgNWs@SnO₂ w celu uzyskania większej kontroli nad położeniem maksimum rezonansu plazmonowego.

8.3.1. PROCEDURA SYNTEZY

Wieloetapowa modyfikacja nanodrutów srebra polegała na wielokrotnym dodawaniu tej samej ilości prekursora cyny jak opisano powyżej. Ilości reagentów dla jednej porcji prekursora cyny przedstawiono poniżej w tabeli 5.

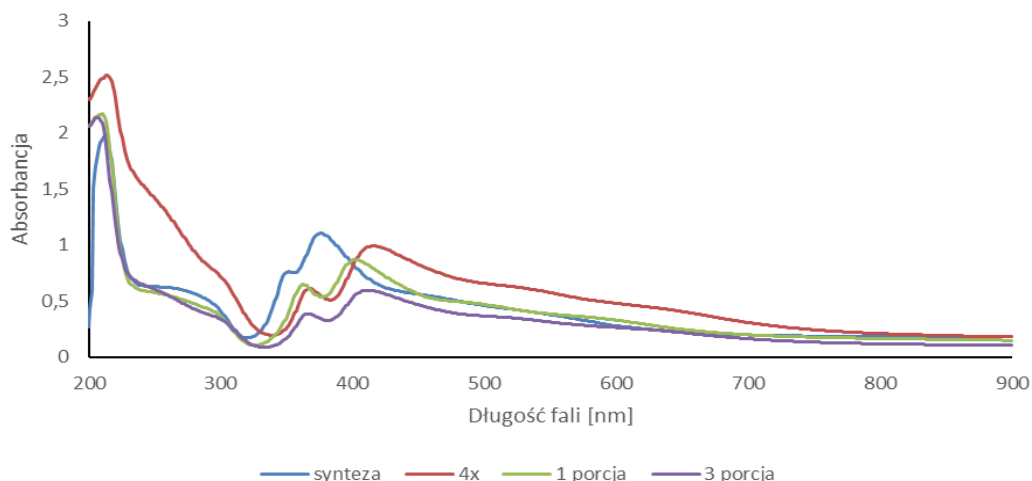
Tabela 5. Ilości reagentów dla wytworzenia AgNWs@SnO₂ dla 1 porcji prekursora cyny

	AgNWs@SnO ₂ 15nm
H ₂ O	92,720 g
Cytrynian sodu 1%	4,780 g
Koloid AgNWs o stężeniu 4000ppm	2,500 g
Cynian sodu (świeży roztwór)	5,051g (C _p =0,25%)

Do roztworu nanodrutów srebra o stężeniu 100ppm dodano 1% wodnym roztworem cytrynianu sodu. Roztwór ogrzewano pod chłodnicą zwrotną do wrzenia i mieszano z szybkością 300 obr./min. Następnie dodano 0,25% wodny roztwór cynianu sodu, mieszano i ogrzewano przez 15 minut. Następnie ponownie dodano porcję prekursora cyny, mieszano i ogrzewano przez kolejne 15 minut. Proces ten powtórzono jeszcze dwukrotnie. Po zakończeniu syntezy, mieszaninę umieszczono w kąpeli wodnej w celu schłodzenia i postępowano analogicznie do procedury opisanej w podrozdziale 9.2.1.

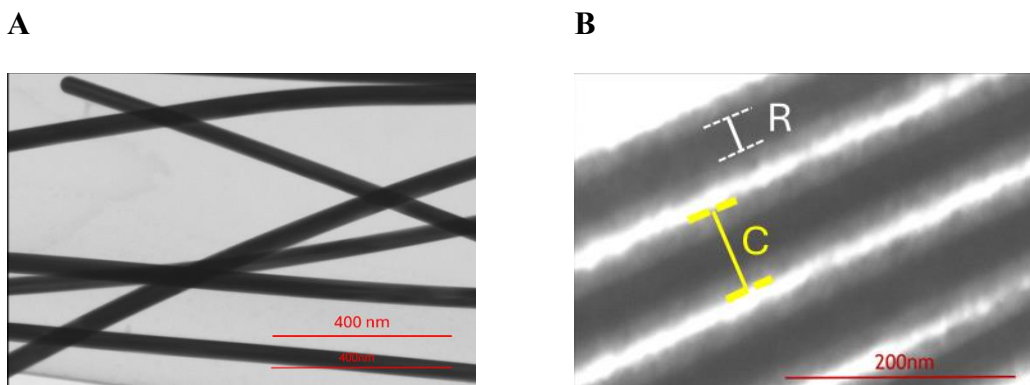
8.3.2. CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁU

Analiza wyników dla procedury wieloetapowej wskazuje, że zastosowanie sekwencyjnego dodawania porcji prekursora SnO_2 umożliwia bardziej równomierne przyrastanie warstwy tlenkowej na powierzchni nanodrutów srebra. Widma UV-Vis przedstawione na Rysunku 46. potwierdzają systematyczne przesuwanie maksimum absorpcji w kierunku dłuższych fal. Dla nanodrutów niezmodyfikowanych maksimum wynosi 376 nm, a już po pierwszym etapie, odpowiadającym dodaniu ilości prekursora wyliczonej dla około 15 nm powłoki, obserwuje się przesunięcie do 402 nm. Kolejne etapy wzmacniają ten efekt: po trzech porcjach maksimum absorpcji znajduje się przy 412 nm, a po czterech etapach osiąga wartość 416 nm. W przeciwieństwie do procedury jednoetapowej, gdzie przyrost zatrzymywał się na pewnym poziomie, tutaj widoczne jest dalsze przesuwanie piku, co wskazuje na stopniowe zwiększanie grubości powłoki. Brak plateau w tym zakresie sugeruje, że powierzchnia nanodrutów jest efektywnie pokrywana w każdym kolejnym etapie i że całość dostarczonego materiału bierze udział w budowie powłoki.



Rysunek 46. Zależność absorbancji od długości fali dla nanodrutów srebra i układów AgNWs@SnO_2 wytworzonych w procedurze wieloetapowej.

Obrazy z mikroskopii elektronowej przedstawione na rysunku 47. dodatkowo potwierdzają tę interpretację. Na zdjęciach nanodrutów po syntezie widoczna jest gładka, niepokryta powierzchnia, natomiast po czterech etapach modyfikacji obserwuje się wyraźną warstwę tlenku cyny otaczającą nanodruty. Co szczególnie istotne, w przeciwieństwie do wyników uzyskanych w procedurze jednoetapowej, nie zaobserwowano tu obecności odseparowanych nanocząstek SnO_2 w tle. Oznacza to, że cały dodawany materiał został wykorzystany do wzrostu otoczki, bez ubocznego formowania wolnych cząstek w roztworze.



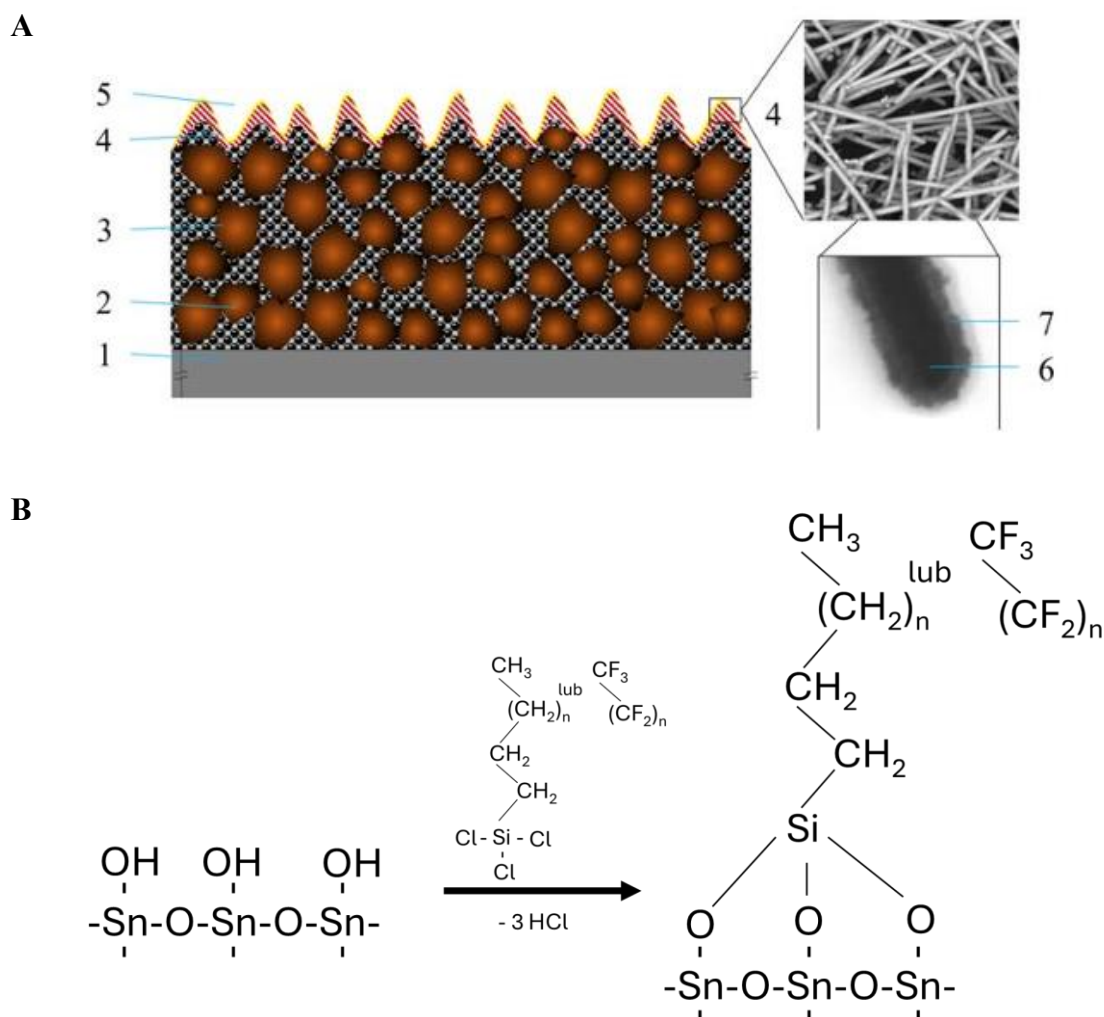
Rysunek 47. Zdjęcia mikroskopii elektronowej STEM A) nanodrutów srebra po syntezie, B) układu AgNWs@SnO₂ po całkowitej modyfikacji

Na podstawie zdjęć z mikroskopii elektronowej możliwe było określenie grubości powłoki obliczanej jako połowa wartości różnicy średnicy całego drutu (C) i średnicy rdzenia metalicznego (R).

Wieloetapowa modyfikacja pozwala bowiem na bardzo precyzyjną kontrolę położenia maksimum absorpcji materiału poprzez dostosowanie liczby etapów, a tym samym grubości otoczki. Możliwość świadomego strojenia właściwości optycznych jest niezwykle istotna w kontekście zastosowań aplikacyjnych, zwłaszcza w obszarach fotoniki, sensorów czy urządzeń optoelektronicznych, gdzie dopasowanie pasma absorpcji do określonego źródła światła lub długości fali pracy decyduje o efektywności funkcjonowania całego układu.

8.4. POWŁOKI ANTYOBLODZENIOWE

Atmosferyczne obładanie i oszranianie stanowią istotne wyzwanie dla infrastruktury transportowej, energetycznej i telekomunikacyjnej. Klasyczne strategie ochrony, takie jak ogrzewanie elektryczne czy stosowanie środków chemicznych, są często kosztowne, energochłonne i mało ekologiczne. Alternatywą są powłoki superhydrofobowe, które utrudniają adhezję lodu, jednak same w sobie nie zawsze skutecznie zapobiegają procesowi oblodzenia w warunkach dużej wilgotności. Rozwiązaniem łączącym strategie pasywne i aktywne jest zastosowanie powłok z nanodrutami srebra pokrytymi warstwą tlenku cyny (AgNWs@SnO₂), które wykazują zdolność do lokalnego nagrzewania pod wpływem wzbudzenia plazmonicznego wiązką lasera, przy jednoczesnym nadaniu powierzchni cech superhydrofobowych dzięki modyfikacji związkami fluoro- i alkilosilanowymi (1H,1H,2H,2H-perfluorodecylotrichlorosilan - FDTS, octadecylotrichlorosilan - ODTS).

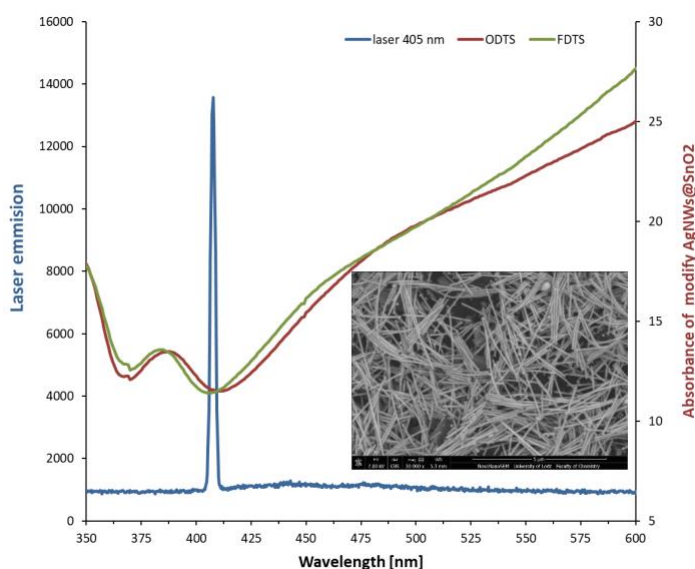


Rysunek 48. A) Schemat powłoki nanokompozytowej. (1) podłoże, (2) mikrocząstki korundu, (3) spoiwo epoksydowe z aglomeratami nanocząstek Al_2O_3 , (4) warstwa $\text{AgNW}@\text{SnO}_2$, (5) warstwa (film) fluoropolimerowa, (6) AgNWs, (7) otoczka SnO_2 . B) Schemat reakcji modyfikacji powierzchni alkilo- i fluoroalkilo- chlorosilanami.

Skuteczność opracowanej powłoki antyoblodzeniowej wynika z połączenia dwóch mechanizmów: fonicznego nagrzewania nanodrutów srebra oraz superhydrofobowości powierzchni. Nanodruły srebra otrzymane metodą redukcji w polialkoholu zostały pokryte powłoką tlenku cyny (IV) (SnO_2), co zapewniło im wysoką stabilność chemiczną i odporność na działanie środowiska. Następnie naniesiono je na powierzchnię podłoża nanokompozytu metodą natryskową, tworząc zwartą, przewodzącą sieć zdolną do efektywnego przewodzenia ciepła. Ostateczny etap polegał na chemicznej modyfikacji powierzchni przy użyciu silanów ODTS oraz FDTS, które nadały powłoce właściwości superhydrofobowe, przedstawionej na Rysunku 48.

Dzięki temu uzyskano materiał o hierarchicznej strukturze, w którym nanodrutu odpowiadają za konwersję energii świetlnej w ciepłą, a funkcjonalizacja silanami za utrzymywanie kropli wody w stanie Cassiego i ułatwianie ich spłynięcia.

Mechanizm działania tak przygotowanej powłoki polega na wzbudzeniu powierzchniowych plazmonów w nanodrutach srebra w momencie, gdy padające promieniowanie świetlne ma długość fali odpowiadającą maksimum ich absorpcji. W omawianym przypadku rezonans plazmonowy został precyzyjnie dostrojony do długości fali lasera 405 nm, co zapewnia wysoką efektywność konwersji fotonów w fonony, a w konsekwencji lokalne nagrzewanie powierzchni. Powstałe ciepło powoduje szybkie stopienie oszronienia, a superhydrofobowa warstwa ogranicza zwilżanie i umożliwia łatwe usuwanie powstałych mikrokropeł. Dzięki temu proces odladzania jest nie tylko energooszczędny i selektywny, ale również trwały, ponieważ nanodrutu chronione warstwą SnO_2 zachowują swoją stabilność w warunkach wielokrotnych cykli zamrażania i rozmrażania.



Rysunek 49. Korelacja maksimum absorpcji dla AgNWs@SnO_2 z widem światła lasera o długości fali 405nm.

Rysunek 49. przedstawia widmo absorpcji nanodrutów AgNWs@SnO_2 oraz emisję światła lasera o długości fali 405 nm. Widoczna jest ścisła korelacja maksimum absorpcji ($\lambda_{\text{max}} \approx 405 \text{ nm}$) z widmem lasera, co potwierdza dopasowanie położenia maksimum pasma rezonansu plazmonowego do zastosowanego źródła wzbudzenia. Dzięki temu możliwe jest efektywne fotoniczne wzbudzenie nanodrutów, prowadzące do generacji ciepła i topnienia szronu na powierzchni powłoki.

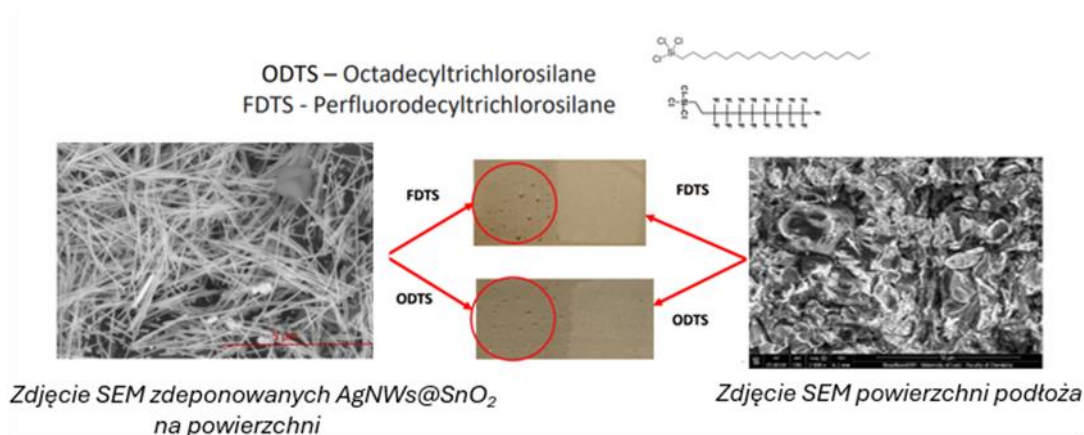
Przeprowadzone pomiary kąta zwilżania (Tabela 6.) wykazały wzrost wartości kąta dla próbek po modyfikacji FDTs i ODTs, co jednoznacznie potwierdza skuteczne udaną modyfikację powierzchni nanokompozytów i nadanie im właściwości

hydrofobowych. Powłoki poddano także testom stabilności środowiskowej: w komorze starzeniowej WEISS WK3 340/70 realizowano cykle zamrażania (15 min, $-26\text{ }^{\circ}\text{C}$) i rozmrażania (30 min, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$) przez łączny czas 448 h. Po zakończeniu procedury nie odnotowano zmian wartości kąta zwilżania, co wskazuje na wysoką trwałość modyfikacji.

Tabela 6. Kąty zwilżania wodą (WCA) oraz histerezy kąta zwilżania (CAH) zmierzone na hydrofobizowanych powierzchniach próbek kontrolnych (na podłożu szklanym) i powłok nanokompozytowych, z warstwą AgNW@SnO₂ (NWL) i bez niej, po wytworzeniu oraz po testach stabilności środowiskowej.

	Próbka kontrola podłoże szklane		Powłoka nanokompozytowa			
			po wytworzeniu		po testach środowiskowych	
	bez NWL	z NWL	bez NWL	z NWL	bez NWL	z NWL
WCA, $^{\circ}$	104 $\pm$ 2	131 $\pm$ 2	151 $\pm$ 2	155 $\pm$ 2	155 $\pm$ 2	156 $\pm$ 2
CAH, $^{\circ}$	28 $\pm$ 2	17 $\pm$ 2	7 $\pm$ 1	6 $\pm$ 1	8 $\pm$ 1	8 $\pm$ 1

Rysunek 50. przedstawia schemat eksperymentu z płytką pokrytą częściowo AgNWs@SnO₂. Po przeprowadzeniu procesu odladzania widać wyraźną różnicę pomiędzy obszarami z nanodrutami a fragmentami niepokrytymi. Tam, gdzie nanodrutu były obecne, pojawiły się krople wody – efekt fototermicznego nagrzania powierzchni i stopienia szronu. W obszarach bez nanodrutów nie zaobserwowano zmian, co jednoznacznie wskazuje, że to sieć AgNWs@SnO₂ odpowiada za generację ciepła i proces odladzania.



Rysunek 50. Schemat przedstawiający płytki po odladzaniu częściowo pokryte AgNWs@SnO₂ zmodyfikowane odpowiednio związkami ODTS i FDTS.

Otrzymane wyniki pokazują, że powłoki AgNWs@SnO₂ modyfikowane FDTS i ODTS stanowią skuteczną strategię antyoblodzeniową, łączącą pasywną superhydrofobowość z aktywnym ogrzewaniem plazmonicznym. Dzięki dopasowaniu położenia maksimum pasma poprzecznego zlokalizowanego rezonansu plazmonowego do lasera o długości fali 405 nm możliwe jest selektywne, niskoenergetyczne usuwanie szronu przy zachowaniu wysokiej stabilności chemicznej i mechanicznej materiału. Wybór tej długości światła lasera uwarunkowany został ze względów na wysoką dostępność oraz relatywnie niską cenę urządzenia. Ważnym aspektem była również zbliżona wartość długości fali do położenia maksimum pasma T-LSPR nanodrutów srebra.

Opracowana procedura wytwarzania nanodrutów srebra pokrytych różnymi grubościami powłoki tlenku cyny (IV), pozwala na skuteczną kontrolę położenia maksimum pików rezonansu plazmonowego tych struktur. Modyfikowane nanodruty AgNW@SnO₂ wykazują potencjał w zastosowaniach opartych na zjawisku ogrzewania plazmonicznego. Struktury te mogą efektywnie przekształcać promieniowanie świetlne w ciepło, co umożliwi lokalne ogrzewanie powierzchni i zapobiega jej oblodzeniu. Zintegrowanie takich nanostruktur z superhydrofobowymi powłokami pozwala na opracowanie innowacyjnych, energooszczędnych systemów pasywnej ochrony przeciwooblodzeniowej, znajdujących zastosowanie m.in. w lotnictwie, infrastrukturze transportowej, urządzeniach optycznych oraz na powierzchniach eksploatowanych w trudnych warunkach środowiskowych.

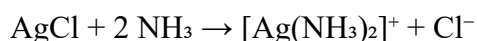
9. MODYFIKACJA ORGANICZNA AgNWS – WYTWORZENIE STRUKTUR AgNWS@MES

Ze względu na dużą zawartość poliwinylpirolidonu w próbkach nanodrutów srebra podjęto poszukiwania alternatywnej metody ich modyfikacji, umożliwiającej jednocześnie zachowanie stabilności koloidalnej. Poszukiwany był związek który nie tylko pozwoli na zapewnienie trwałości układów, ale również korzystnie wpłynie na właściwości nanodrutów srebra.

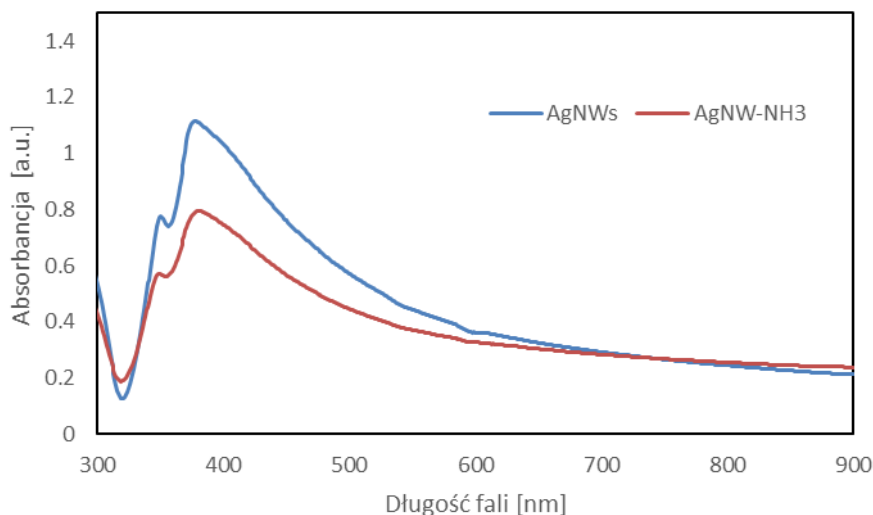
9.1. PRZYGOTOWANIE NANODRUTÓW SREBRA DO MODYFIKACJI ORGANICZNEJ

Nadmiar poliwinylpirolidonu obecny na powierzchni nanodrutów srebra może znacząco ograniczać ich przewodnictwo elektryczne oraz reaktywność chemiczną. Z tego względu kluczowym etapem przygotowania materiału do dalszych zastosowań jest usunięcie warstwy polimerowej oraz ewentualnych produktów ubocznych syntezy. [Gebeyehu, 2017] Bezpośrednio po reakcji w roztworze często współistnieją nie tylko nanodrut, lecz także sferyczne nanocząstki srebra oraz sole halogenków, takie jak chlorek srebra, powstający w obecności jonów Cl^- . Eliminacja tych zanieczyszczeń ma zasadnicze znaczenie dla uzyskania nanodrutów o wysokiej czystości i stabilnych właściwościach użytkowych. Najczęściej stosowaną metodą oczyszczania jest przemywanie nanodrutów i ich selektywne wytrącanie. Procedura ta polega na zdyspergowaniu materiału w dobrym rozpuszczalniku (np. w wodzie lub etanolu), a następnie dodaniu słabszego rozpuszczalnika, takiego jak aceton, izopropanol czy octan etylu. Powoduje to flokulację nanodrutów, które osadzają się na ściankach naczynia wciąż częściowo pokryte PVP, podczas gdy wolny polimer i drobne koloidy srebra pozostają w supernatancie. Po odwirowaniu i dekantacji można w ten sposób usunąć znaczną część zanieczyszczeń. Powtórzenie cyklu 2–3 razy, z ponownym zdyspergowaniem osadu w czystym rozpuszczalniku, pozwala uzyskać nanodrut o znacznie wyższej czystości. Proces ten często wspomaga się łagodną sonikacją, która ułatwia odrywanie polimeru od powierzchni, przy czym unika się intensywnego wykorzystania ultradźwięków ze względu na ryzyko mechanicznego uszkodzenia struktur.

W przypadku obecności chlorku srebra, widocznego zwykle jako biały osad lub przyłączone drobiny, stosuje się dodatkowo roztwór wodnego amoniaku [Zhao, 2019]. Kompleksowanie jonów srebra według reakcji:



umożliwia rozpuszczenie osadu AgCl i jego skuteczne usunięcie z powierzchni nanodrutów. Dzięki tym zabiegom możliwe jest otrzymanie materiału o wysokiej czystości, stanowiącego stabilną i przewodzącą bazę do dalszych etapów modyfikacji powierzchniowych i aplikacji funkcjonalnych.



Rysunek 51. Zależność absorbancji od długości fali dla koloidu nanodrutów srebra przed dodaniem amoniaku oraz po godzinie od dodania.

Do oczyszczania nanodrutów srebra z nadmiaru polimeru zastosowano wodny roztwór amoniaku. W tym celu AgNW o stężeniu 500 ppm zmieszano z 0,1% roztworem amoniaku w stosunku objętościowym 1:1. Powstałą mieszaninę pozostawiono do reakcji na 1 godzinę w temperaturze pokojowej. Przebieg procesu monitorowano za pomocą spektroskopii UV-Vis. Na Rysunku 51. przedstawiono zależność absorbancji od długości fali dla koloidu przed dodaniem amoniaku oraz po godzinie reakcji. Zarówno brak zmiany barwy próbki, jak i brak różnic w wartości maksimum absorbancji w widmie UV-Vis potwierdzają, że zastosowane warunki nie wpływały na właściwości optyczne badanych nanodrutów.

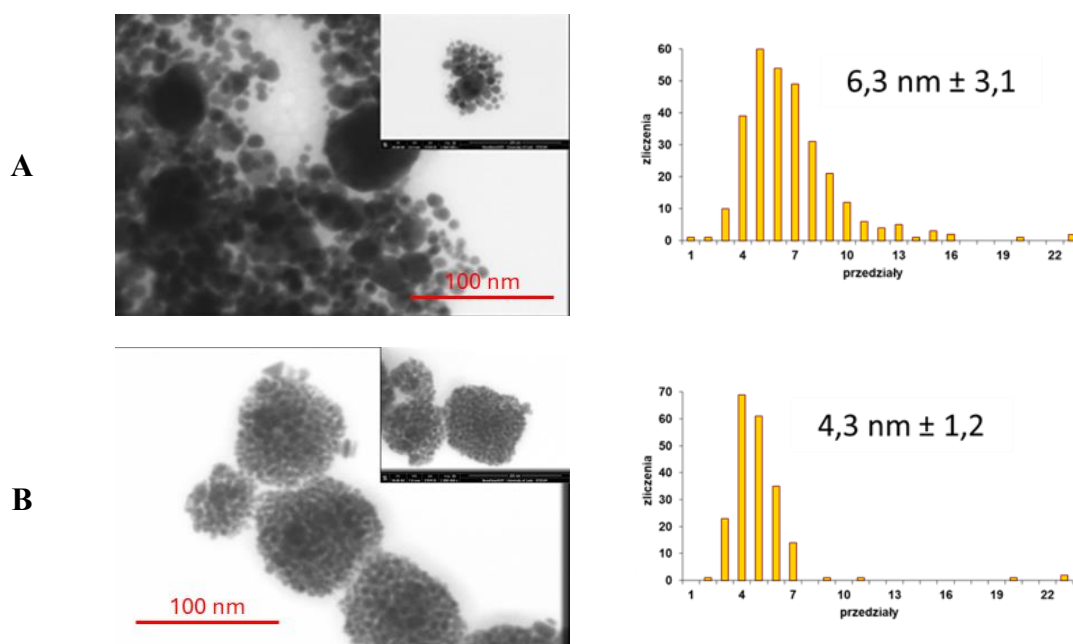
9.2. BADANIA MODELOWE AgNPs@MES

Modyfikacja nanocząstek srebra za pomocą 2-merkaptopetanosulfonianu sodu może być realizowana na dwa sposoby – poprzez wprowadzenie ligandu już na etapie syntezy albo poprzez funkcjonalizację gotowych koloidów. Oba podejścia pozwalają uzyskać kontrolowane pokrycie powierzchni, które w tym modelowym układzie określono na poziomie 5 oraz 20 cząsteczek MES na 1 nm² srebra.

Modyfikacja NPs poprzez wprowadzenie ligandu na etapie syntezy prowadzi do otrzymania nanocząstek o średnicy około 5 nm. 2-merkaptotanosulfonian sodu obecny jest w mieszaninie reakcyjnej już podczas redukcji Ag⁺. Dzięki temu ligand od razu wiąże się z formującymi się zarodkami srebra, a proces redukcji NaBH₄ przebiega w obecności stabilizatora powierzchniowego. Natomiast funkcjonalizacja koloidu po procesie syntezy dotyczy większych cząstek srebra, o średnicy około 30 nm, otrzymywanych w klasycznej syntezie cytrynianowej. W tym podejściu najpierw przygotowuje się stabilny koloid

srebra, a następnie poddaje go procesowi wymiany powierzchniowej, dodając odpowiednią ilość MESNa. Ilość ligandu obliczana jest tak, aby uzyskać docelowe pokrycie 5 lub 20 cząst/ nm², a proces przebiega w łagodnych warunkach, co sprzyja kontrolowanemu wiązaniu MESNa na powierzchni nanocząstek.

Na Rysunku 52. przedstawiono obrazy STEM nanocząstek srebra modyfikowanych MESNa na etapie syntezy o pokryciu 5 i 20 cząstek/nm². Rozmiar tak wytworzonych nanostruktur określony na podstawie histogramu rozkładu średnicy AgNPs@MES wynosi dla pokrycia 5 – około 6nm, a dla pokrycia 20 około 4 nm.



Rysunek 52. Obrazy STEM i histogram rozkładu wielkości cząstek AgNPs@MES : A) dla pokrycia 5 cząst/nm² oraz B) 20 cząst/nm².

Oba przedstawione podejścia – modyfikacja „in situ” podczas wzrostu cząstek oraz post-syntetyczna wymiana powierzchniowa – stanowią modelowy układ funkcjonalizacji srebra MESNa. Mogą być one bezpośrednio przeniesione do dalszych badań nad innymi strukturami nanomateriałów, w tym nanodrutami czy nanocząstkami o odmiennych kształtach.

9.3. MODYFIKACJA PEG AgNWs

W literaturze szeroko opisane jest wykorzystanie glikolu polietylenowego jako stabilizatora nanostruktur metalicznych. Dlatego też wykorzystano ten związek do modyfikacji powierzchni nanodrutów srebra w celu eksperymentalnego wyznaczenia powierzchni właściwej AgNWs. W tym celu przeprowadzono teoretyczne rozważanie do wyliczenia powierzchni srebra dostępnej do modyfikacji. Do obliczeń przyjęto następujące założenia:

- całe srebro obecne w koloidzie to nanodruły srebra,
- średnica nanodrutów srebra wynosi 60 nm
- długość nanodrutów srebra wynosi 30 μm .

Na podstawie tych założeń określono, że w 1 g 500 ppm roztworu nanodrutów srebra teoretyczna powierzchnia dostępna do modyfikacji wynosi $5,7 \times 10^6 \text{ nm}^2$ ($5,7 \times 10^{-12} \text{ m}^2$).

9.3.1. PROCEDURA SYNTEZY

Przygotowano koloidy nanodrutów srebra o stężeniu 100 ppm. Do uzyskanej mieszaniny dodano roztwór glikolu polietylenowego o masie cząsteczkowej 800, pełniącego funkcję modyfikatora powierzchni. Ilość roztworu modyfikatora odpowiadała częściowemu pokryciu powierzchni nanodrutów – pokrycie 2,4,6,8 oraz 10 cząsteczek PEG na nanometr kwadrat. W Tabeli 7. przedstawiono ilości modyfikatora, które wyliczone zostały teoretycznie dla nanodrutów o nieskończonej długości i średnicy 60nm. Modyfikowaną zawiesinę inkubowano w ciemności przez godzinę w celu zapobiegnięcia fotochemicznej degradacji roztworu.

Tabela 7. Ilości reagentów dla poszczególnych pokryć AgNWs@PEG.

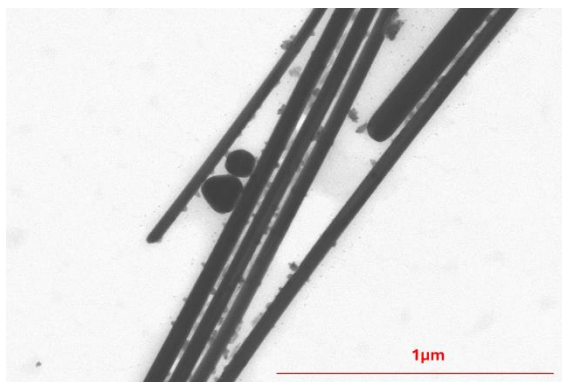
	PEG 2cząst/nm ²	PEG 4cząst/nm ²	PEG 6cząst/nm ²	PEG 8cząst/nm ²	PEG 10cząst/nm ²
Koloid AgNWs o stężeniu 100ppm	5g	5g	5g	5g	5g
Roztwór PEG	0,1g (Cp=0,01%)	0,1g (Cp=0,03%)	0,1g (Cp=0,04%)	0,1g (Cp=0,05%)	0,1g (Cp=0,06%)

9.3.2. CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁU

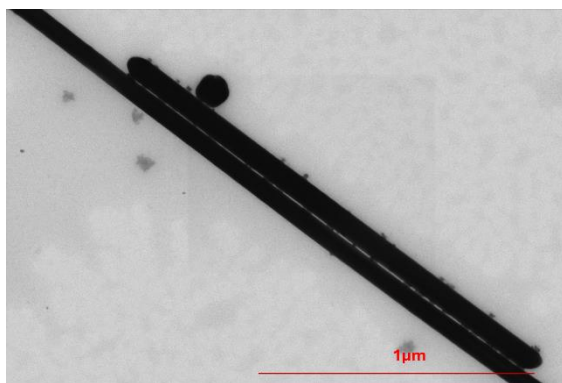
W przedstawionym eksperymencie badano wpływ ilości zastosowanego modyfikatora (PEG) na organizację nanodrutów srebra. Analiza obrazów STEM przedstawionych na Rysunku 53. pokazuje wyraźną zależność pomiędzy liczbą cząsteczek modyfikatora na jednostkę powierzchni a sposobem ułożenia nanostruktur.

Dla najmniejszego pokrycia (2 cząst./nm²) nanodrutu rozmieszczone są stosunkowo luźno i nie wykazują wyraźnej tendencji do tworzenia uporządkowanych struktur. Wraz ze wzrostem gęstości cząsteczek PEG (4–6 cząst./nm²) można zauważyć, że nanodrutu zaczynają lokalnie układać się równolegle względem siebie, co świadczy o wzroście oddziaływań pomiędzy zmodyfikowanymi powierzchniami. Przy wyższych wartościach (8–10 cząst./nm²) obserwuje się już wyraźnie zaznaczoną organizację w formie „snopków” – nanodrutu grupują się równolegle, tworząc zorganizowane pakiety. Jednocześnie widoczne są przestrzenie pomiędzy wiązkami, co sugeruje, że układ nie uległ nadmiernej agregacji i zachował stabilność strukturalną. Tego typu organizacja może być korzystna z aplikacyjnego punktu widzenia, gdyż pozwala na uzyskanie materiałów przewodzących o bardziej jednorodnym rozkładzie nanodrutów.

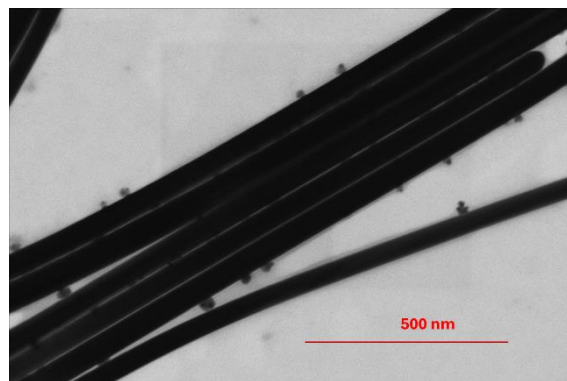
AgNWs@ PEG 2cząst./nm²



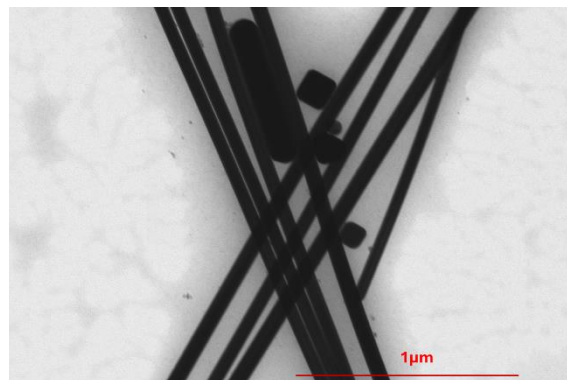
AgNWs@ PEG 4cząst./nm²



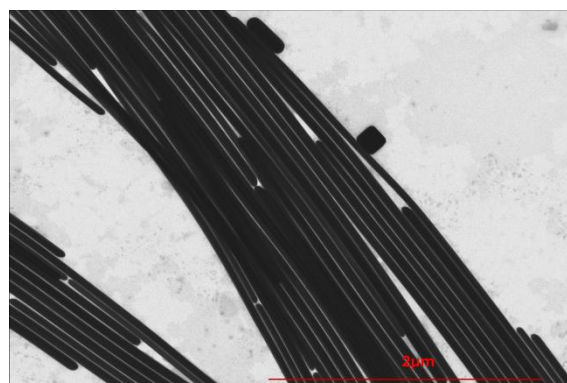
AgNWs@ PEG 6cząst/nm²



AgNWs@ PEG 8cząst/nm²



AgNWs@ PEG 10cząst/nm²



Rysunek 53. Zdjęcia STEM przedstawiające nanodruty srebra modyfikowane PEG o różnicowanej ilości cząsteczek na nm².

Warto podkreślić, że obrazy STEM zostały zarejestrowane dla próbek osadzonych na siatkach węglowych przez odparowanie roztworów. Oznacza to, że obserwowane układy mogą być w pewnym stopniu rezultatem procesu odparowywania rozpuszczalnika i suszenia próbki. Niemniej jednak, uzyskane wyniki wskazują, że kontrola ilości modyfikatora PEG pozwala na sterowanie stopniem organizacji nanodrutów, przy jednoczesnym zachowaniu ich stabilności koloidalnej do pokrycia 4 cząsteczki/nm². Otrzymane wyniki pokazują, że powyżej pokrycia 6 cząsteczek / nm² ilość modyfikatora na powierzchni jest na tyle duża, że cząsteczki PEG mogą oddziaływać między sobą i tworzyć wiązania wodorowe również pomiędzy cząsteczkami zaadsorbowanymi na różnych nanodrutach, co może sprzyjać aglomeracji.

9.4. MODYFIKACJA NANODRUTÓW SREBRA 2-MERKAPTOETANOSULFONIANEM SODU

W literaturze brak jest danych dotyczących modyfikacji nanodrutów srebra z wykorzystaniem 2-merkaptanoetanosulfonianu sodu, choć związek ten szeroko stosowano w badaniach nad nanocząstkami srebra. Dotychczasowe doniesienia potwierdzają, że MESNa skutecznie adsorbuje się na powierzchni srebra, tworząc stabilne wiązania Ag–S i prowadząc do powstania trwałych monowarstw na powierzchni srebra. W niniejszej pracy po raz pierwszy przedstawiono nanodrutu srebra funkcjonalizowane MESNa - AgNWs@MES, otrzymane w procesie wymiany ligandu na starannie oczyszczonych nanodrutach.

9.4.1. PROCEDURA SYNTEZY

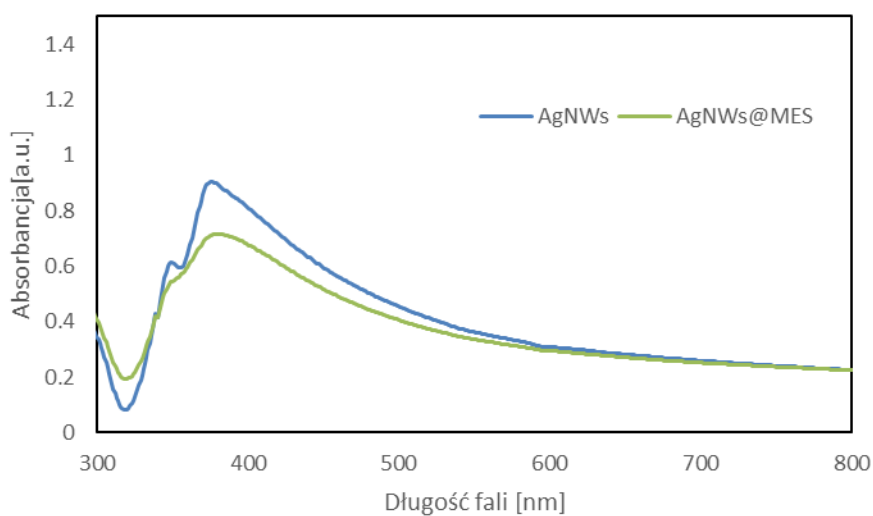
Przygotowano koloid nanodrutów srebra o stężeniu 500 ppm, po oczyszczeniu powierzchni roztworu amoniakiem. Do uzyskanej mieszaniny o masie całkowitej 100 g dodano 0,26 g 0,5% roztworu 2-merkaptanoetanosulfonianu sodu, pełniącego funkcję modyfikatora powierzchni. Modyfikowaną zawiesinę inkubowano w ciemności przez godzinę w celu zapobiegnięcia fotochemicznej degradacji roztworu.

Po zakończeniu etapu modyfikacji zawiesinę przefiltrowano przez hydrofilową membranę poliwęglanową o średnicy porów 1,2 μm (Millipore), w celu usunięcia produktów ubocznych reakcji oraz niezwiązanych cząsteczek reagentów. Otrzymane nanodrutu poddano następnie sekwencyjnemu przemywaniu: w pierwszym etapie użyto 0,01% roztworu MESNa w celu usunięcia resztek amoniaku oraz modyfikatora powierzchniowego, a następnie wielokrotnie płukano materiał wodą dejonizowaną w celu eliminacji pozostałych rozpuszczalnych zanieczyszczeń. Następnie sączone poddany został suszeniu w próżni w celu całkowitego usunięcia wody. Oczyszczone nanodrutu zważono a następnie ponownie zdyspergowano w wodzie dejonizowanej, otrzymując stabilną koloidalną zawiesinę wodną nanodrutów srebra o końcowym stężeniu 500 ppm.

9.4.2. CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁU

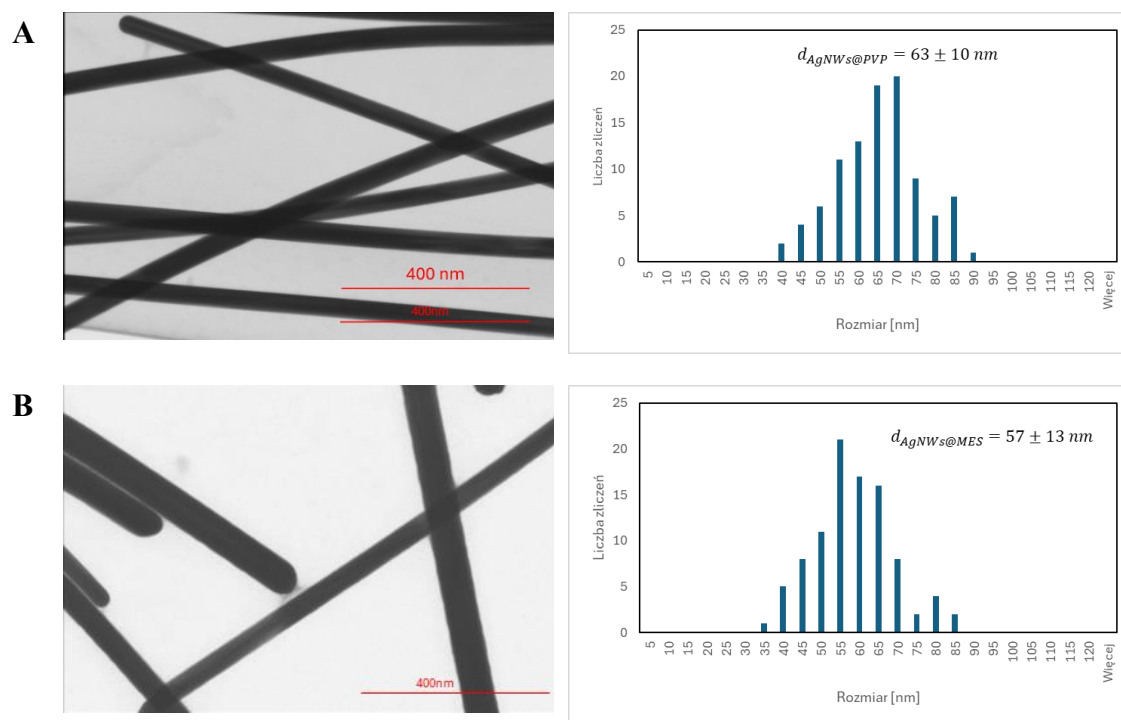
Spektroskopia UV-Vis

W celu potwierdzenia obecności nanodrutów po procesie modyfikacji oraz oceny ich stabilności w roztworze przeprowadzono analizę z wykorzystaniem spektroskopii UV-Vis. Na Rysunku 54. przedstawiono widma UV–Vis nanodrutów srebra zarejestrowane zarówno bezpośrednio po syntezie, jak i po przeprowadzeniu modyfikacji powierzchniowej z wykorzystaniem 2-merkaptanoetanosulfonianu sodu. Dla nanodrutów otrzymanych w standardowych warunkach syntezy maksimum rezonansu plazmonów powierzchniowych występowało przy długości fali 377 nm. Po modyfikacji powierzchni odnotowano niewielkie przesunięcie do 382 nm, co świadczy o zmianach w lokalnym środowisku dielektrycznym wokół nanodrutów i potwierdza skuteczność funkcjonalizacji powierzchni.



Rysunek 54. Zależność absorbancji od długości fali dla koloidu nanodrutów srebra oraz po modyfikacji 2-mekaptoetanosulfonianem sodu.

Mikroskopia elektronowa z detektorem STEM

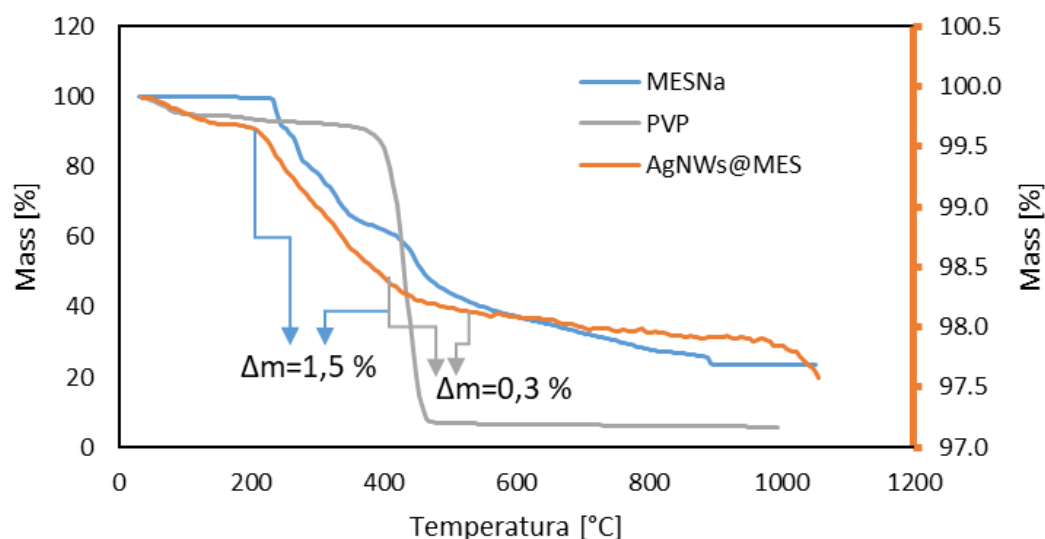


Rysunek 55. Obrazy STEM nanodrutów srebra oraz histogramy rozkładu średnicy (A) AgNWs@PVP oraz (B) AgNWS@MES

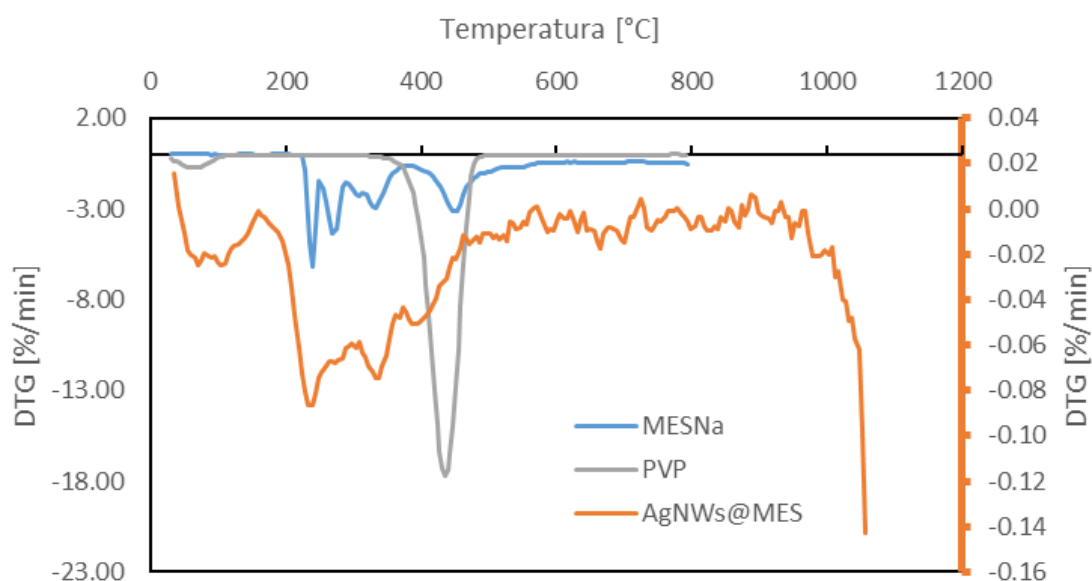
Na rysunku 55. przedstawiono obrazy STEM nanodrutów srebra bezpośrednio po syntezie, o średniej średnicy 63 ± 10 nm (Rysunek 54. A), oraz AgNW@MES, których średnia średnica wynosiła 57 ± 13 nm (Rysunek 54. B). W obu przypadkach nanostruktury zachowały wydłużoną morfologię charakterystyczną dla nanodrutów srebra, bez oznak degradacji czy utraty integralności strukturalnej. Wyniki te jednoznacznie potwierdzają, że zastosowane etapy oczyszczania i funkcjonalizacji nie wpływały negatywnie na geometrię ani stabilność badanych materiałów.

Termogravimetria

Kolejnym dowodem na skuteczną funkcjonalizację AgNWs 2-merkaptetanolsulfonianem sodu są wyniki analizy termogravimetrycznej zmodyfikowanych nanodrutów. TG wykazuje spadek masy próbki podczas ogrzewania, związany z termicznym rozkładem i ulotnieniem się materiału organicznego z powierzchni, co przedstawiono na Rysunku 56. W przypadku nanodrutów srebra pokrytych MESNa zaobserwowano ubytek masy, co potwierdza obecność warstwy organicznej na powierzchni. W przypadku rozkładu substancji wzorcowych widoczny jest początek rozkładu MESNa w temperaturze 220 °C, a początek rozkładu PVP przypada na około 400 °C. Zaznaczony na Rysunku 56. obszar rozkładu AgNWs@MES wskazuje na ubytek masy około 1,5 %, co odpowiada ilości MESNa wprowadzonej do roztworu na etapie modyfikacji powierzchni (masa wprowadzonego MESNa wynosiła 1,3 % masy koloidu). Obszar zaznaczony na szaro może odpowiadać śladowym ilościom PVP obecnym na powierzchni modyfikowanych struktur – ubytek masy 0,3%.



Rysunek 56. Wykres zależności procentowego ubytku masy w stosunku do temperatury .

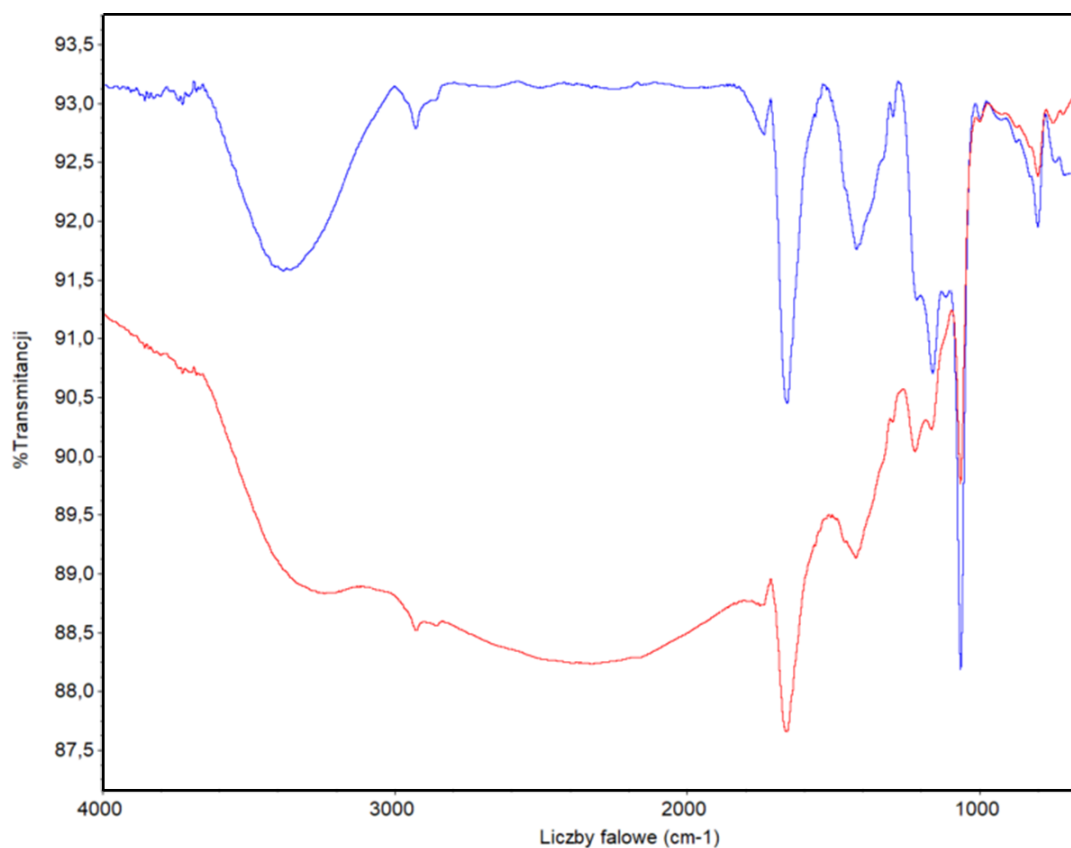


Rysunek 57. Pierwsza pochodna rozkładu DTG w stosunku do temperatury.

Przedstawione na Rysunku 57. DTG dla AgNWs@MES odpowiadają rozkładowi wzorca MESNa, co potwierdza, że na powierzchni zaadsorbowane są cząsteczki tego tiolu. Należy również zauważyć, że na powierzchni srebra znajduje się sulfonian połączony ze srebrem poprzez wiązanie Ag-S, a w przypadku rozkładu wzorca MESNa jest to wolna cząsteczka tiolu, w związku z czym możliwe są niewielkie różnice w zakresie temperatur rozkładu wolnej i przyłączonego do powierzchni srebra modyfikatora.

Spektroskopia FT-IR

Spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera została wykorzystana w celu potwierdzenia skutecznej modyfikacji powierzchni AgNWs@MES. Rysunek 58. przedstawia widma FTIR nanodrutów srebra funkcjonalizowanych MESNa przed i po korelacji linii bazowej. Zniekształcenie linii bazowej widma zarejestrowanego dla modyfikowanych nanodrutów srebra (linia czerwona Rysunek 58.) wynika z nie lustrzanego odbicia promieniowania IR z powierzchni nałożonej powłoki. W związku z tym w celu bardziej czytelnej analizy porównawczej widm dokonano korekty linii bazowej, której efekt przedstawiono na Rysunku 58. linia niebieska.

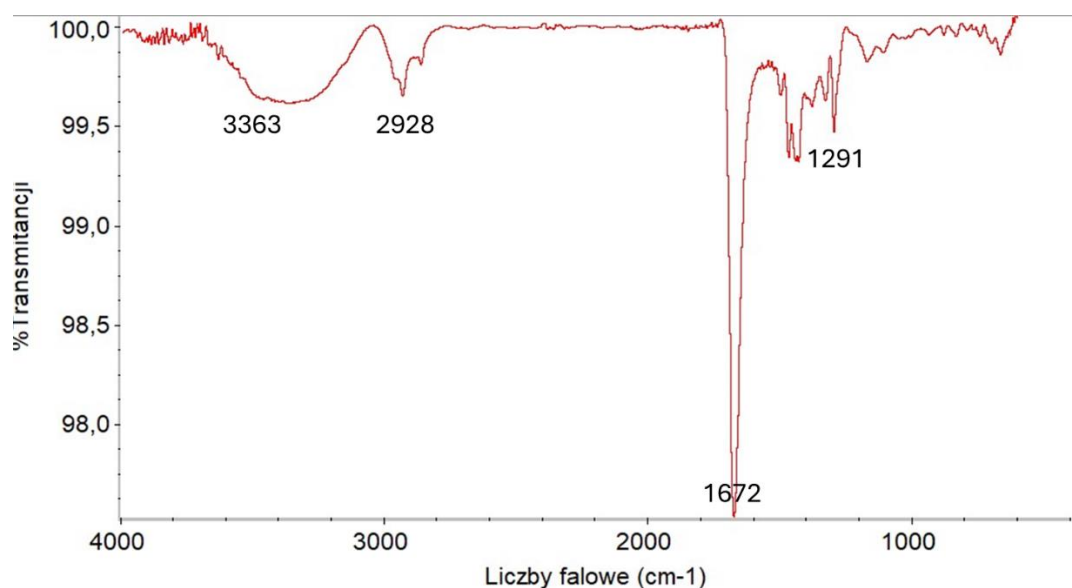


Rysunek 58. Widmo spektroskopii FTIR AgNWs@MES przed korektą (linia czerwona) i po korekcie (linia niebieska).

W Tabeli 8. przedstawiono zestawienie charakterystycznych pasm odpowiadających grupom funkcyjnym dla próbek AgNWs@MES, MESNa oraz PVP, których widma IR zaprezentowano na Rysunkach 59-62. Należy podkreślić, że widma MESNa oraz PVP, zawierające wyłącznie substancje wzorcowe, charakteryzują się wąskimi i wyraźnie zaznaczonymi pasmami odpowiadającymi grupom funkcyjnym. W przypadku próbki AgNWs@MES, ze względu na obecność nanostruktur metalicznych, obserwuje się poszerzenie pasm oraz niewielkie przesunięcia ich położenia, co jest efektem oddziaływań zachodzących pomiędzy warstwą organiczną a powierzchnią nanodrutów srebra.

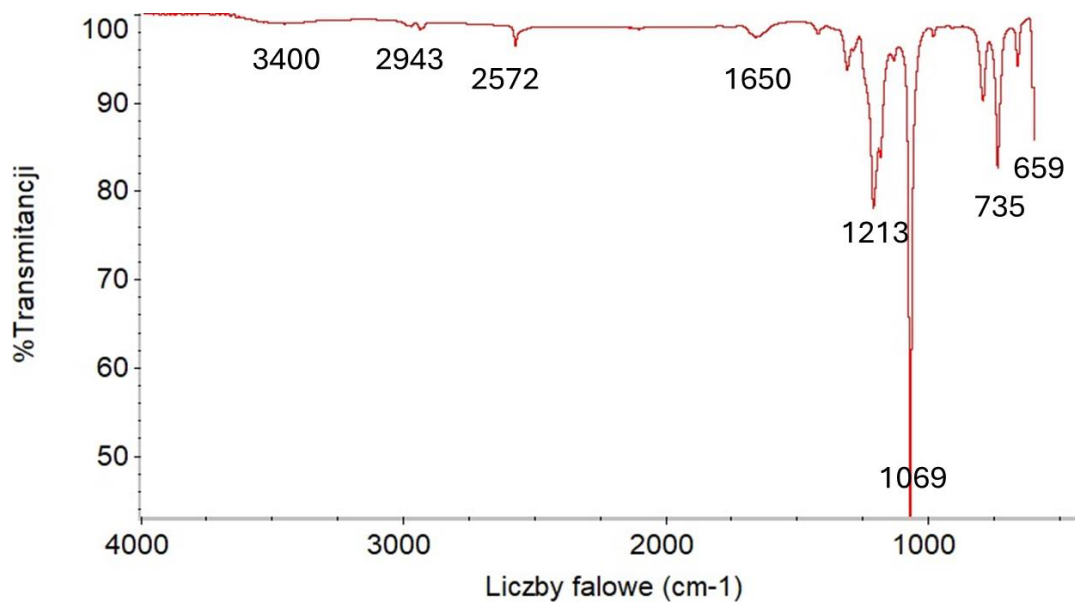
Tabela 8. Zestawienie charakterystycznych pasm odpowiadających grupom funkcyjnym.

	MESNa	PVP	AgNWs@MES
grupa – rodzaj drgań	Liczba falowa [cm^{-1}]		
H ₂ O	3400 (bardzo słabe szerokie pasmo)	3363 (szerokie pasmo)	3382 (szerokie pasmo)
N-H	-	3363	-
C-H alifatyczne	2943	2928	2929
S-H rozciągające	2572	-	(zanik świadczy o połączeniu Ag-S)
C=O rozciągające	-	1672	1658
H ₂ O	1650		1658
C-N/CH ₂ rozciągające		1291	-
S=O (-SO ₃ ⁻) asymetryczne	1213	-	1161
S=O (-SO ₃ ⁻) symetryczne	1069	-	1065
S-O, C-S	735, 659	-	801, 712



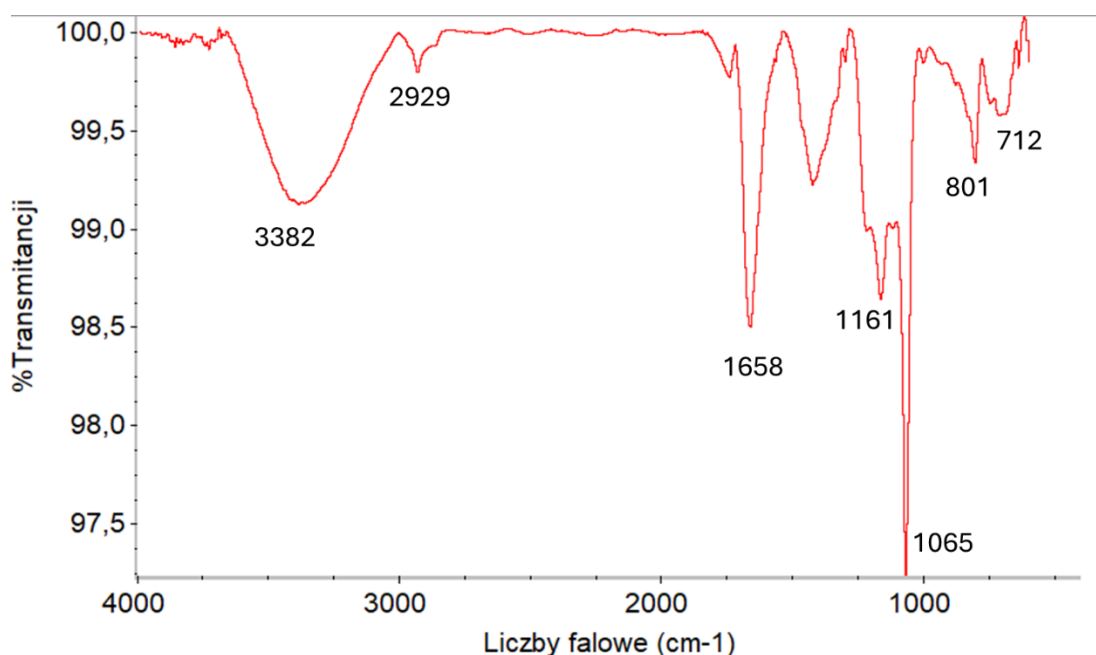
Rysunek 59. Widmo spektroskopii FTIR poliwinylpiorlidonu.

Widmo IR poliwinylpiorlidonu (Rysunek 59.) wykazuje charakterystyczne pasma odpowiadające jego strukturze chemicznej. Najintensywniejsze pasmo przy 1672 cm⁻¹ przypisuje się drganiom rozciągającym grupy karbonylowej (C=O) w pierścieniu pirolidonowym, typowym dla struktur amidowych. Szerokie pasmo przy 3363 cm⁻¹ odpowiada drganiom rozciągającym N–H, co potwierdza obecność drugorzędowych grup amidowych, oraz śladową ilość wody. Pasma przy 2928 cm⁻¹ jest związane z alifatycznymi drganiami rozciągającymi C–H. Pasma przy 1291 cm⁻¹ przypisane jest drganiom rozciągającym C–N. Analiza widmowa potwierdza obecność grup funkcyjnych charakterystycznych dla PVP i jest zgodna z danymi literaturowymi [Khademalrasool 2015; Silverstein, 2007].



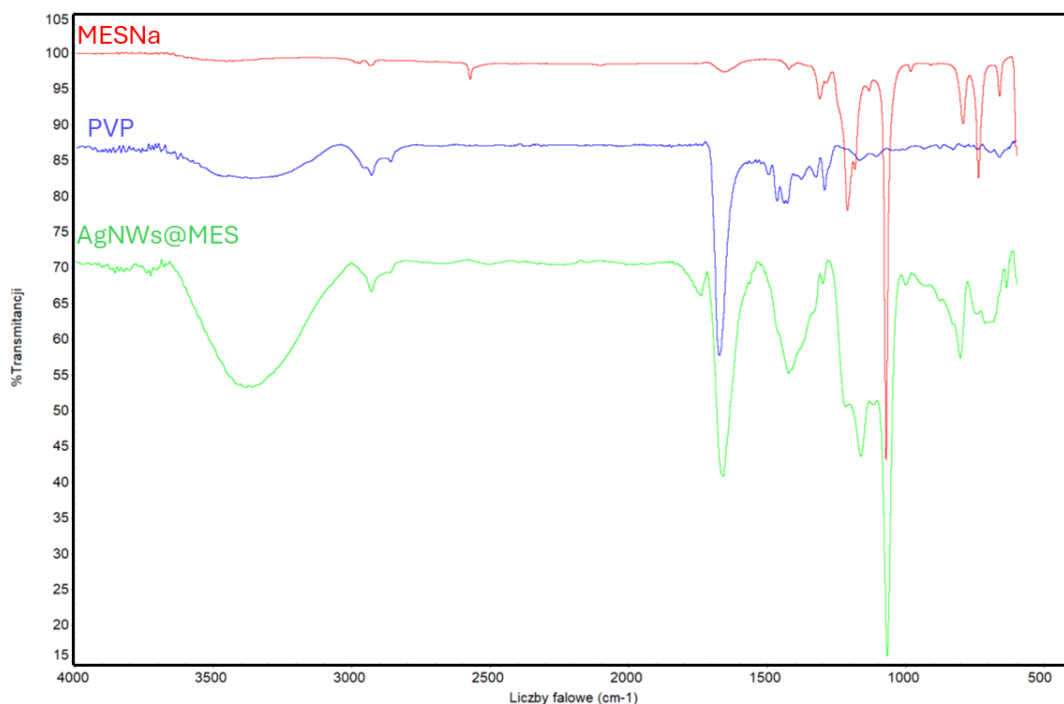
Rysunek 60. Widmo spektroskopii FTIR 2-merkaptoetanosulfonianu sodu.

Widmo IR 2-merkaptoetanosulfonianu sodu (Rysunek 60.) wykazuje charakterystyczne pasma odpowiadające grupie sulfonianowej: silne sygnały przy 1213 i 1069 cm^{-1} przypisuje się asymetrycznym i symetrycznym drganiom rozciągającym wiązań S=O. Pasma obserwowane w zakresie 736–797 cm^{-1} można przypisać drganiom zginającym grup CH_2 lub wiązań S–O/C–S. Pasma rozciągającego S–H odpowiada wartości 2572 cm^{-1} . Ze względu na sposób przygotowywania próbki – odparowywanie z roztworów wodnych, możliwe są śladowe ilości wody w widmie widoczne przy 3400 i 1650 cm^{-1} . Dane spektroskopowe potwierdzają obecność kluczowych grup funkcyjnych charakterystycznych dla struktury MESNa [Silverstein 2007, Li, 2003].



Rysunek 61. Widmo spektroskopii FTIR AgNWs@MES

Widmo IR próbki AgNWs@MES (Rysunek 61.) wykazuje charakterystyczne pasma odpowiadające obecności zarówno 2-merkptoetanosulfonianu sodu, jak i poliwinylpirolidonu. Brak pasma rozciągającego S–H ($2550\text{--}2600\text{ cm}^{-1}$) świadczy o zaangażowaniu tej grupy w tworzenie wiązania Ag–S. Budowę siatki AgNWs na powierzchni badanej próbki, sprzyja kondensacji kapilarnej wody na próbce. Również hydrofilowy charakter materiału sprzyja kondensacji pary wodnej na powierzchni AgNWs. Dlatego też obserwowane jest pasmo przy 3382 cm^{-1} oraz poszerzenie pasma przy 1658 cm^{-1} , mogące świadczyć o śladowych ilościach wody obecnych w badanej próbce. Absorpcja przy 1658 cm^{-1} wskazuje na obecność grupy karbonylowej (C=O) typowej dla pierścienia pirolidonowego w PVP. Intensywne pasma przy 1065 cm^{-1} oraz 1161 cm^{-1} potwierdzają obecność grup sulfonianowych (SO_3^-) charakterystycznych dla MESNa. Pasma obserwowane w zakresie $712\text{--}801\text{ cm}^{-1}$ można przypisać drganiom zginającym grup CH_2 lub wiązań S–O/C–S [Silverstein 2007; Li, 2003].

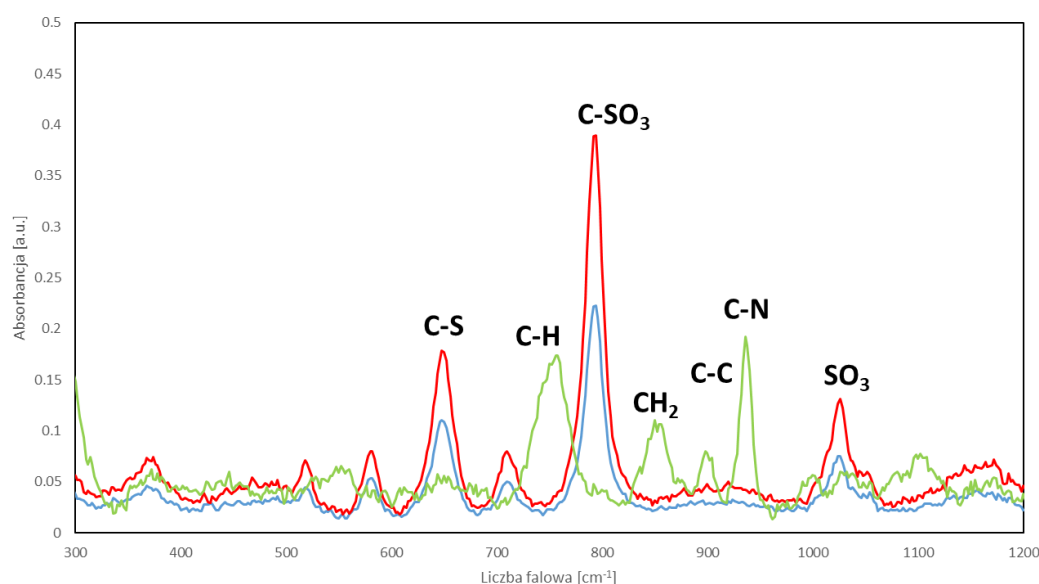


Rysunek 62. Zestawienie widm spektroskopii FTIR AgNWs@MES (zielona linia), poliwinylpirolidon (niebieska linia) i 2-merkaptoetanosulfonian sodu (czerwona linia).

Rysunek 62. przedstawia widma FTIR nanodrutów srebra funkcjonalizowanych MESNa (zielona linia) wraz z dwoma widmami referencyjnymi: poliwinylpirolidonu (PVP, niebieska linia) i 2-merkaptoetanosulfonianu sodu (MESNa, czerwona linia). Analiza ta jednoznacznie potwierdza udaną modyfikację powierzchni nanodrutów srebra za pomocą MESNa, oraz obecność śladowych ilości PVP używanego podczas syntezy tego materiału [Silverstein 2007; Li, 2003].

Spektroskopia Ramana

W celu potwierdzenia skuteczności modyfikacji powierzchni nanodrutów srebra 2-merkaptotanosulfonianem sodu wykorzystano również spektroskopie Ramana. Na Rysunku 63. przedstawiono widma dla nanodrutów funkcjonalizowanych MESNa (linia niebieska), poliwinylolipirolidonu (linia zielona) oraz czystego MESNa (linia czerwona). Charakterystyczne pasmo przy 795 cm^{-1} przypisano drganiom rozciągającym wiązanie C–S, w którym atom siarki pochodzi z grupy sulfonowej. Dodatkowo, pasmo zlokalizowane przy 650 cm^{-1} odpowiada drganiom C–S pochodzącymi z grupy tiolowej. Grupa sulfonowa odpowiada pasmu przy 1040 cm^{-1} . W przypadku roztworu poliwinylolipirolidonu charakterystyczne drgania C–N, C–H oraz CH_2 nie są obserwowane w próbce AgNWs@MES , co oznacza o śladowej ilości PVP na modyfikowanych nanostrukturach.

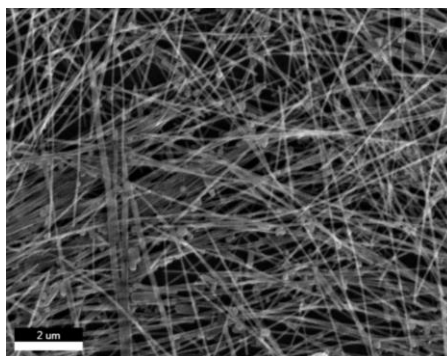


Rysunek 63. Widma Spektroskopii Ramana nanodrutów srebra z funkcjonalizacją MESNa (niebieska linia), poliwinylolipirolidonu (zielona linia) i 2-merkaptotanosulfonianu sodu (czerwona linia).

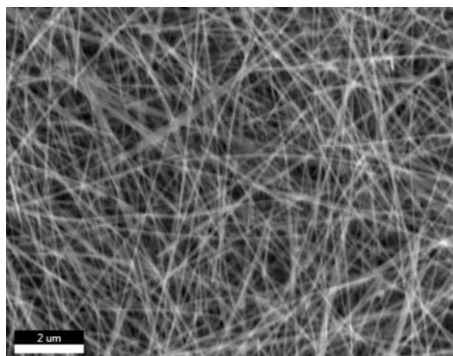
Spektroskopię rentgenowską z dyspersją energii (EDS)

Obecność jonów chlorkowych na powierzchni nanodrutów srebra może wynikać z niedokładnego usunięcia soli powstających w trakcie procesu syntezy. Dlatego do potwierdzenia ich obecności oraz ilościowego określenia zawartości chloru zastosowano spektroskopię rentgenowską z dyspersją energii (EDS). Analiza ta pozwoliła również ocenić skuteczność opracowanej procedury oczyszczania w eliminacji resztkowych zanieczyszczeń. Na Rysunku 64. przedstawiono obrazy z mikroskopii elektronowej próbek (A) AgNWs@PVP oraz (B) AgNWs@MES wykorzystanych do analizy EDS oraz wykresy analizy zawartości pierwiastkowej badanych próbek.

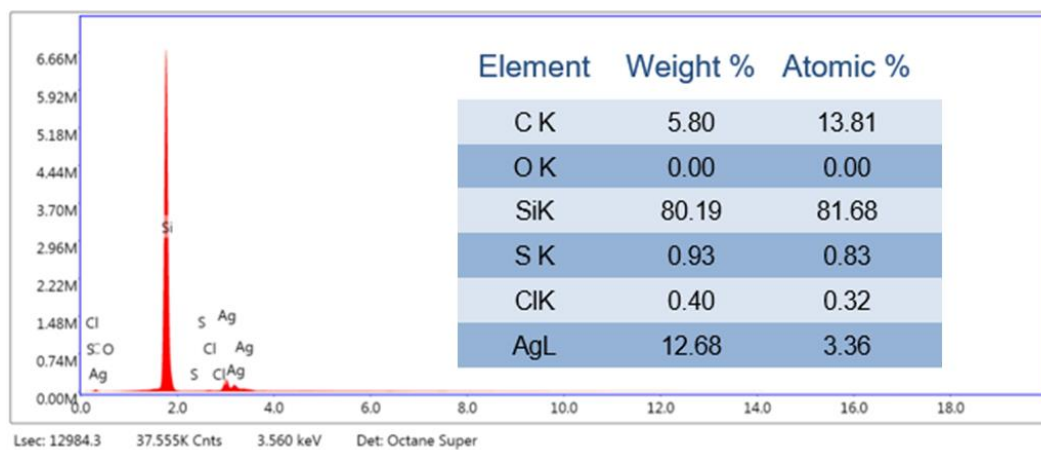
A



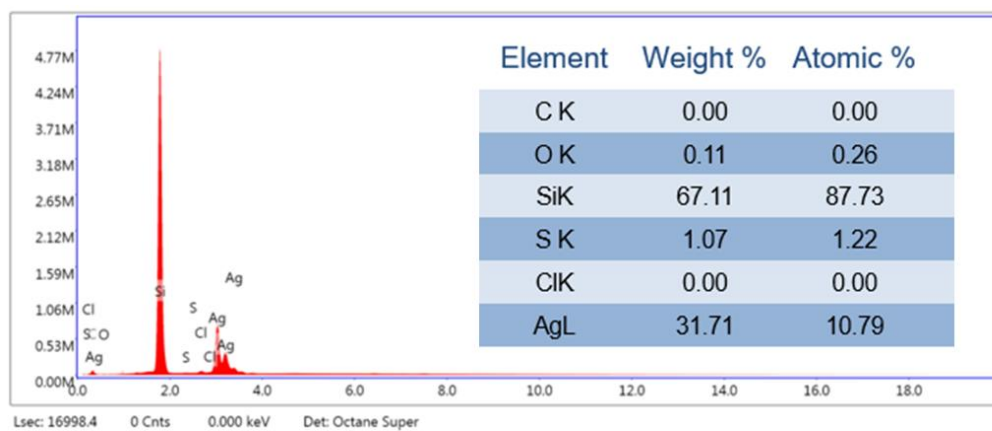
B



C



D



Rysunek 64. Obrazy SEM (A) AgNWs@PVP i (B) AgNWs@MES, analiza składu pierwiastkowego (C) AgNWs@PVP oraz (D) AgNWs@MES.

W przypadku próbki AgNWs@PVP stwierdzono obecność chloru na poziomie 0,4% wag., co potwierdza pozostałość chlorków po syntezie. Natomiast w próbce AgNWs@MES nie wykryto chloru (0,00% wag.), co wskazuje na skuteczność przeprowadzonego procesu oczyszczania i modyfikacji. Również zanik sygnału pochodzącego od węgla wskazuje na usunięcie nadmiaru poliwinylpiperolidonu. Ze względu na niewielki rozmiar cząsteczki obecność MESNa, jest praktycznie niewykrywalna tą metodą. Należy również zauważyć, że w obu próbkach rejestrowano wyraźny sygnał pochodzący od krzemu, wynikający z zastosowania podłoża krzemowych do osadzania nanodrutów, co istotnie wpływało na całkowity skład pierwiastkowy uzyskany w analizie EDS. Sygnał pochodzący od siarki może wynikać z niewielkich ilości siarczków srebra powstałych w wyniku kontaktu powierzchni srebra z atmosferą. Ograniczeniem tej metody była również ilość badanego materiału – ilość modyfikatora na powierzchni nanodrutów w przypadku 2-merkaptetanosulfonianu sodu odpowiada praktycznie jego monowarstwie. Dlatego też należy to badanie traktować pół ilościowo, jako wstępną informację o skuteczności usunięcia chlorków z powierzchni nanodrutów srebra.

9.5. ZASTOSOWANIE AgNWs@MES

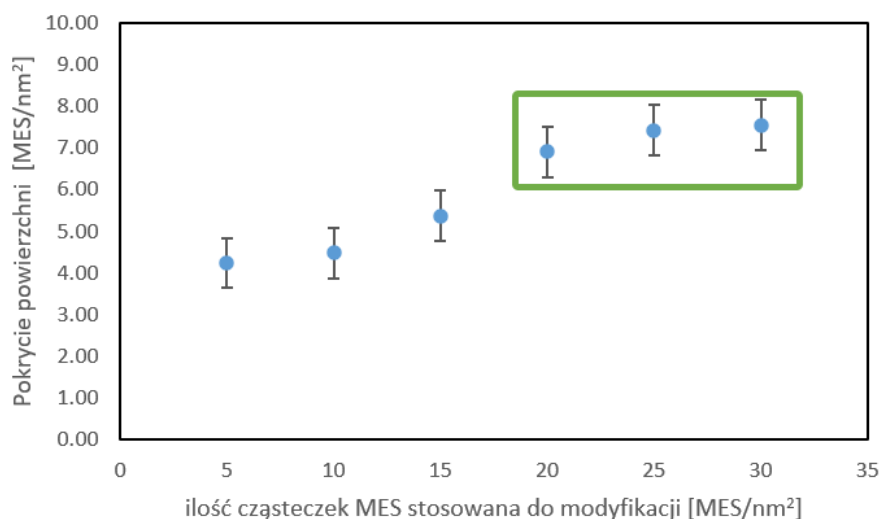
Modyfikacja nanodrutów srebra 2-merkaptetanosulfonianem sodu wydaje się szczególnie uzasadniona zarówno z perspektywy naukowej, jak i aplikacyjnej. W literaturze znaleźć można przykłady wykorzystania MESNa do stabilizacji i funkcjonalizacji nanocząstek srebra w postaci koloidu, gdzie warstwa tego ligandu nadawała cząstkom unikalne właściwości – m.in. zdolność do selektywnego wiązania jonów metali, poprawę stabilności koloidalnej czy możliwość tworzenia układów detekcyjnych opartych na efektach SERS. Co istotne, badania te jednoznacznie potwierdziły, że niewielka cząsteczka MESNa, dzięki obecności grupy tiolowej silnie wiążącej się z powierzchnią srebra oraz polarnemu fragmentowi sulfonianowemu, umożliwia efektywną modyfikację i nadawanie materiałom właściwości funkcjonalnych.

Mimo tego szerokiego zastosowania w przypadku nanocząstek, w dostępnej literaturze brak doniesień dotyczących analogicznej funkcjonalizacji nanodrutów srebra. Jest to wyraźna luka badawcza, ponieważ AgNWs – dzięki swojej jednowymiarowej strukturze, wysokiej przewodności i korzystnym właściwościom optycznym – stanowią zupełnie inną klasę materiałów niż nanocząstki koloidalne. Ich modyfikacja MESNa mogłaby otworzyć nowe możliwości w zakresie kontroli przewodnictwa, stabilności chemicznej czy hydrofilowości powierzchni. Co więcej, dzięki obecności końcowej grupy sulfonianowej, nanodrutu funkcjonalizowane MESNa mogłyby znaleźć zastosowanie w czujnikach chemicznych i biologicznych, systemach oczyszczania środowiska z metali ciężkich czy jako elementy warstw przewodzących o regulowanej zwilżalności. Aby dobrze charakteryzować otrzymane AgNWs@MES ważnym aspektem jest poznanie stopnia obsadzenia powierzchni srebra modyfikatorem. W swojej pracy zaproponowałam wykorzystanie metody Ellmana do wyznaczenia tego parametru.

9.5.1. WYZNACZENIE POWIERZCHNI WŁAŚCIWEJ NANOSTRUKTUR DOSTĘPNEJ DO MODYFIKACJI

Otrzymany materiał – AgNWS@MES został przeanalizowany ilościowo z wykorzystaniem metody Ellmana w celu wyznaczenia powierzchni właściwej srebra dostępnej do modyfikacji. Technika ta opiera się na kolorymetrycznym oznaczeniu stężenia wolnych grup tiolowych w roztworze po procesie modyfikacji, co umożliwia obliczenie liczby cząsteczek ligandu rzeczywiście zaadsorbowanych na jednostkę powierzchni nanodrutów. W praktyce polega to na porównaniu początkowej ilości dodanego MESNa z ilością niezwiązanych grup –SH pozostających w supernatancie. Różnica tych wartości odpowiada liczbie cząsteczek przyłączonych do powierzchni AgNW, dostarczając informacji o stopniu pokrycia nanostruktur ligandem oraz umożliwia oszacowanie ilości cząstek modyfikatora przypadających na jednostkę powierzchni modyfikowanej nanostruktury.

Zależność między ilością użytego ligandu MESNa (w przeliczeniu na liczbę cząsteczek na 1 nm² powierzchni AgNW) a uzyskanym pokryciem powierzchni nanodrutów (liczbą cząsteczek MESNa faktycznie związanych na 1 nm²) przedstawiono na Rysunku 65. . Wykres ukazuje, że przy małych dawkach ligandu niemal cała dodana ilość ulega związaniu z powierzchnią (np. dla ~5 cząsteczek/nm² użytych, pokrycie wynosi zbliżoną wartość ~5 cząsteczek/nm², co wskazuje na wysoki stopień wykorzystania ligandu). Wraz ze zwiększaniem ilości modyfikatora, pokrycie rośnie, lecz osiąga wartość nasycenia przy około 7–8 cząsteczkach/nm², powyżej której dalsze zwiększanie stężenia modyfikatora nie skutkuje już istotnym wzrostem liczby związanych cząsteczek. Ten efekt plateau (na wykresie zaznaczony kolorem zielonym) oznacza osiągnięcie maksymalnego pokrycia powierzchni – wszystkie dostępne miejsca na powierzchni AgNW są już obsadzone ligandami tiolowymi, tworząc monowarstwę o pełnym upakowaniu. Średnia wartość pokrycia w obszarze plateau wynosi około 7 cząsteczek MESNa na nm² (wartość ta wynika z uśrednienia punktów pomiarowych w strefie nasycenia na wykresie). Zatem można wnioskować, że jedna cząsteczka MESNa przypada przeciętnie na ok. 0,14 nm² powierzchni nanodrutu po osiągnięciu stanu nasycenia.



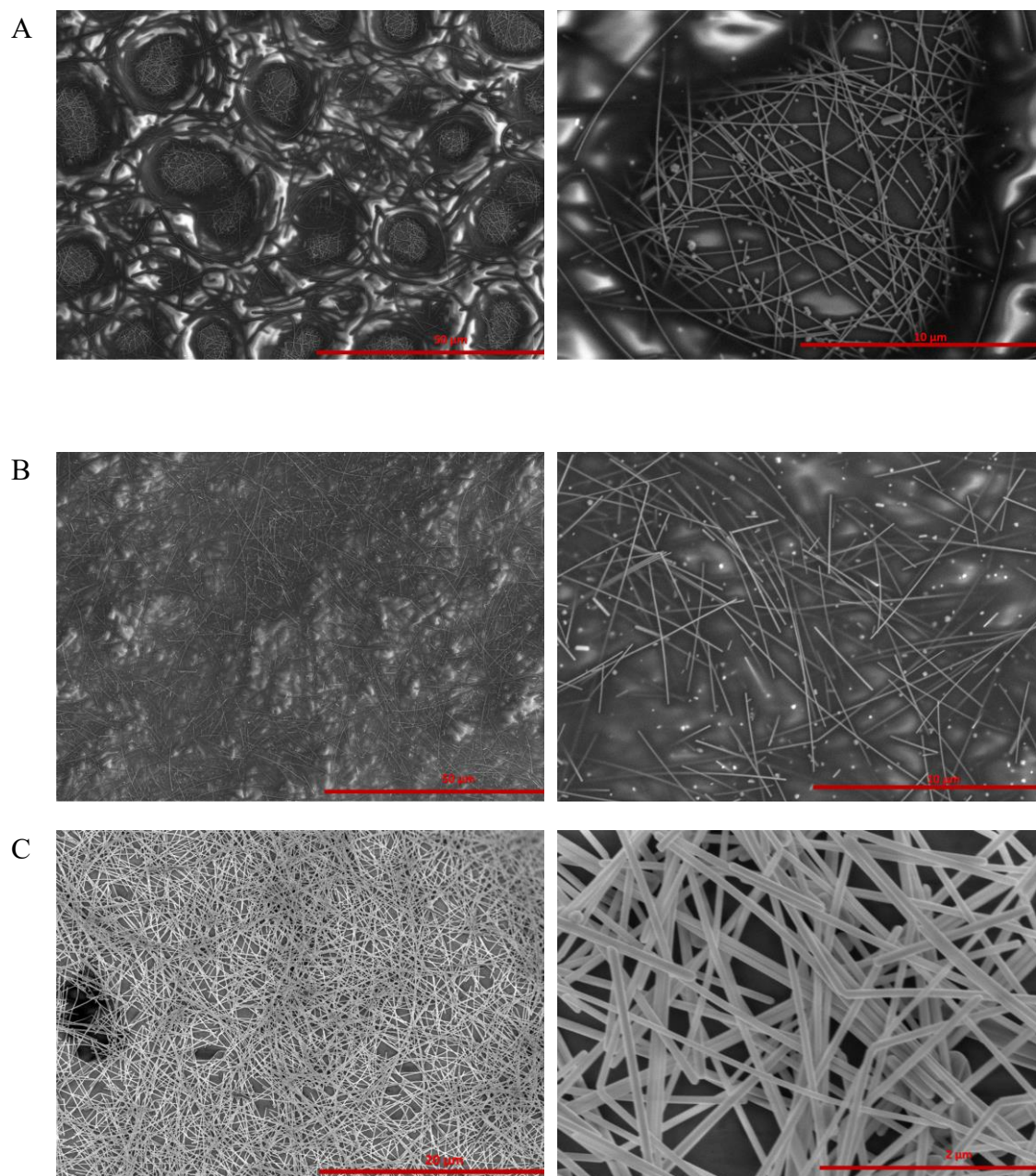
Rysunek 65. Wykres przedstawiający zależność między pokryciem powierzchni nanodrutów srebra 2-merkaptioetanosulfonianem sodu, a ilością tiolu użytego do modyfikacji. Pokrycie powierzchni wyrażone jest jako liczba cząsteczek MESNa na nanometr kwadratowy powierzchni srebra (cząsteczki/nm²).

Na podstawie krzywej adsorpcji zdecydowano się wybrać dawkę ok. 5 MESNa/nm² jako optymalną dla funkcjonalizacji nanodrutów. Wartość ta stanowi nieco poniżej maksymalnego nasycenia (ok. 70–80% plateau), co ma kluczowe znaczenie praktyczne. Pokrycie ~5 cząsteczek/nm² okazuje się wystarczające, by zapewnić stabilność koloidu. Przy użyciu 5 cząsteczek/nm² niemal cała porcja ligandu ulega związaniu z powierzchnią – krzywa wskazuje, że pokrycie uzyskane dla tej dawki jest bliskie 5/nm², z czego wynika minimalna ilość ligandu pozostającego w roztworze. Ogranicza to nadmiar wolnego MESNa w koloidzie, a tym samym ułatwia późniejsze oczyszczanie nanodrutów z niezwiązanego ligandu przed zastosowaniami biologicznymi. Jak podaje literatura, znajomość maksymalnego pokrycia powierzchni pozwala dobrać odpowiednią ilość ligandu tak, by uniknąć jego nadmiaru i procedur oczyszczania – jest to istotne zwłaszcza dla małych nanocząstek, gdzie separacja bywa trudna.

9.5.2. MIKROSKOPIA ELEKTRONOWA

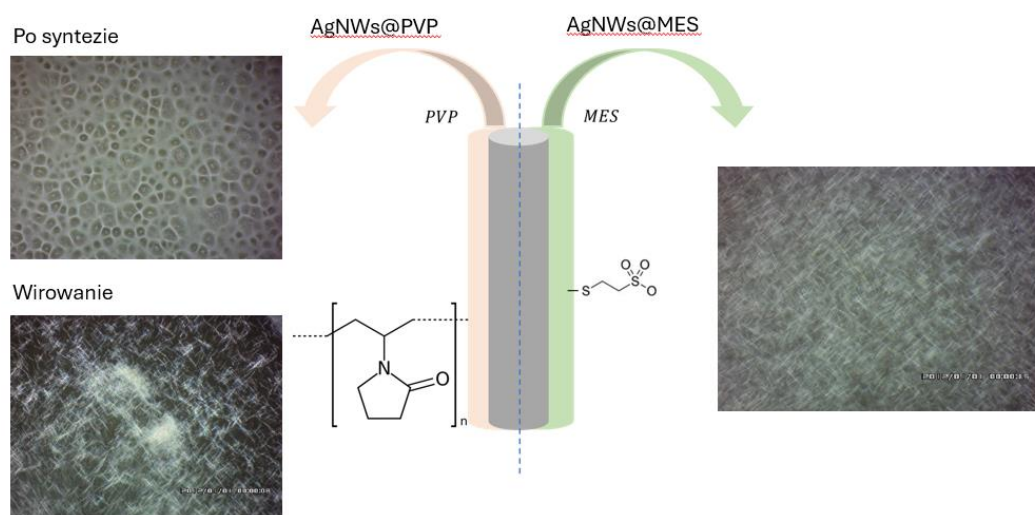
Modyfikacja nanodrutów srebra 2-merkaptioetanosulfonianem sodu została wprowadzona jako kluczowa strategia poprawy jakości obrazowania w skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM), ponieważ umożliwia uzyskanie próbek o wyraźniejszej strukturze i większej czystości powierzchni. Zastosowanie MESNa prowadziło do lepszej dyspersji nanodrutów, ograniczenia aglomeracji oraz zwiększenia kontrastu, co przełożyło się na dokładniejsze i bardziej wiarygodne odwzorowanie ich morfologii.

Nadmiar poliwinylpirolidonu, obecnego na powierzchni nanodrutów jako pozostałość procesu syntezy, można usuwać metodami fizycznymi, takimi jak wielokrotne wirowanie koloidu czy obróbka termiczna osadzonych próbek w temperaturze 190 °C. Jednak, jak pokazano na obrazach SEM (Rysunek 66.), zarówno powtarzane wirowanie (A), jak i ogrzewanie (B) były jedynie częściowo skuteczne – na powierzchni nanodrutów wciąż widoczne były resztki polimeru, które zakłócały obraz i utrudniały analizę. W przeciwieństwie do tych metod, modyfikacja powierzchni MESNa (C) pozwoliła niemal całkowicie wyeliminować obecność PVP, co dało materiał o wysokiej czystości, bez wtórnych nanostruktur i z wyraźnie odwzorowaną powierzchnią.



Rysunek 66. Obrazy SEM (A) AgNWs@PVP po wirowaniu, (B) AgNWs po obróbce cieplnej w temperaturze 190°C przez 1 godzinę i (C) AgNWs@MES.

Podobne wnioski płyną z obserwacji wykonanej za pomocą mikroskopii optycznej przedstawionej na Rysunku 67. Nanodruty srebra po syntezie charakteryzowały się znaczną zawartością resztkowego polimeru. Po kilku cyklach wirowania ilość PVP uległa redukcji, jednak towarzyszyła temu silna aglomeracja i utrata stabilności koloidalnej, co znacznie ograniczało użyteczność próbek do dalszych analiz. Dopiero modyfikacja MESNa zapewniła stabilną dyspersję nanodrutów i jednocześnie umożliwiła uzyskanie czystych, wyraźnych obrazów zdeponowanych AgNWs@MES.



Rysunek 67. Schemat przedstawiający zdjęcia z mikroskopii optycznej dla próbek AgNWs@PVP oraz AgNWs@MES

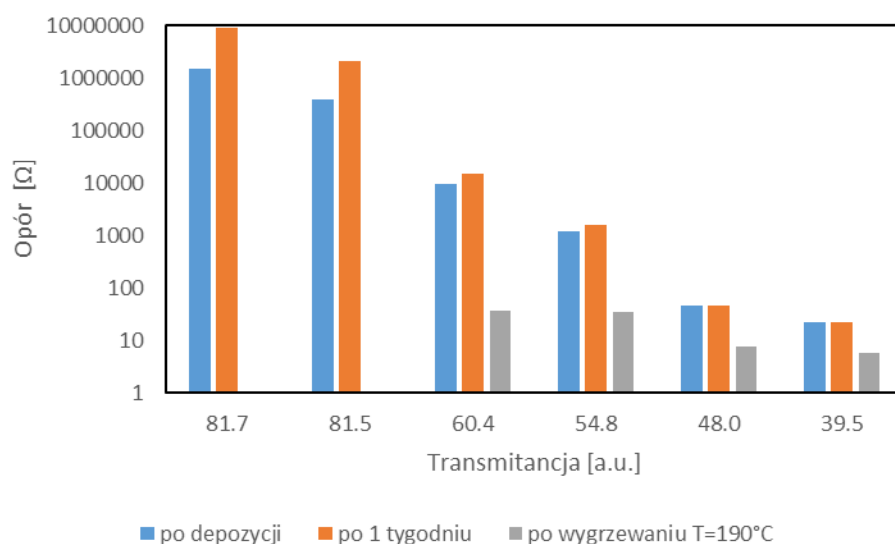
Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują, że zastosowanie funkcjonalizacji powierzchni jako metody przygotowania próbek nie tylko ułatwia analizę morfologiczną, ale także eliminuje ograniczenia konwencjonalnych procedur oczyszczania, co czyni tę strategię szczególnie istotną dla wiarygodnej charakterystyki nanodrutów srebra.

9.5.3. PRZEZROCZYSTE ELEKTRODY

Nanodruty srebra funkcjonalizowane 2-merkaptioetanosulfonianem sodu (AgNWs@MES) wykazały korzystne właściwości jako materiały do wytwarzania przezroczystych powłok przewodzących, które łączą wysoką transmitancję optyczną z niską rezystancją powierzchniową. Przygotowano serię elektrod o różnym stopniu przezroczystości, poprzez napryskanie nanodrutów srebra na odpowiednio przygotowane podłoże szklane. Podłoże zostało oczyszczone z wykorzystaniem plazmy niskotemperaturowej. Uzyskane wartości transmitancji mieściły się w zakresie od 39%

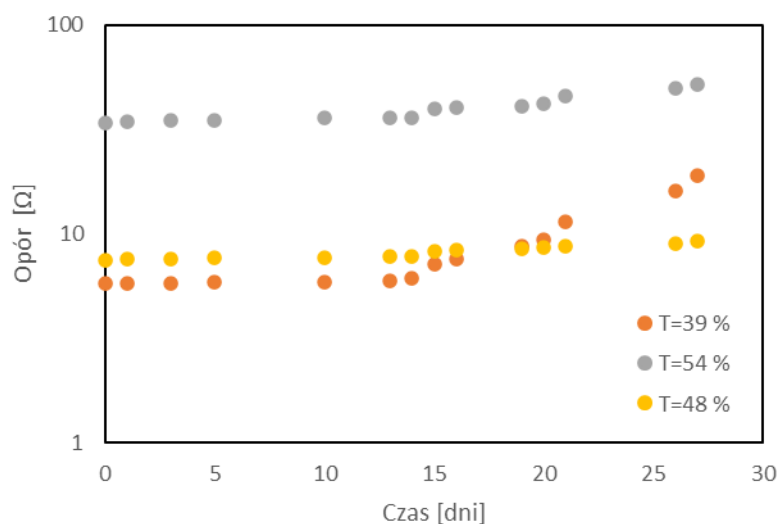
do 82%, a odpowiadające im rezystancje powierzchniowe obejmowały szeroki przedział od około 20 Ω do 1,5 M Ω .

Rysunek 68. ilustruje zależność między przezroczystością a rezystancją próbek świeżo przygotowanych, po tygodniu przechowywania oraz po obróbce termicznej. Widoczne jest, że próby bez dodatkowej obróbki charakteryzowały się znaczną zmiennością i stosunkowo wysokimi wartościami rezystancji, szczególnie w przypadku elektrod o dużej przezroczystości. Po tygodniu od wytworzenia próbki zachowywały zbliżone właściwości, przy czym obserwowano nieznaczny wzrost rezystancji, typowy dla nanostruktur srebra w warunkach otoczenia. Natomiast zastosowanie wygrzewania w temperaturze 190°C [Hu, 2013] przez 30 minut skutkowało znaczącą poprawą przewodnictwa – rezystancja spadła do zakresu od kilku do kilkudziesięciu omów. W przypadku najmniejszego pokrycia powierzchni nanodrutami srebra w wyniku ogrzewania utracono przewodnictwo. Efekt ten można wiązać z częściowym usunięciem pozostałości organicznych oraz z poprawą kontaktów elektrycznych pomiędzy nanodrutami w sieci przewodzącej.



Rysunek 68. Zależność oporu od przezroczystości próbki dla AgNWs@MES,

Rysunek 69. przedstawia wyniki długoterminowych testów stabilności przeprowadzonych w okresie 30 dni dla wybranych próbek o transmitancji wynoszącej 39%, 48% i 54%. W każdym przypadku obserwowano stopniowy, umiarkowany wzrost rezystancji wraz z upływem czasu. Najniższe wartości utrzymywały się dla próbek o najniższej przezroczystości (39%), gdzie gęsta sieć nanodrutów zapewniała efektywne ścieżki przewodzące. W przypadku próbek bardziej przezroczystych (48% i 54%) przewodność była stabilna przez pierwsze kilkanaście dni, a zauważalny wzrost rezystancji pojawiał się dopiero po około 20 dniach. Trend ten wskazuje na częściową degradację kontaktów między nanodrutami, jednak zmiany są stosunkowo niewielkie, co potwierdza dobrą stabilność funkcjonalnych elektrod w warunkach otoczenia.



Rysunek 69. Zależność zmiany oporności próbek o T=39, T=48, T=54 w okresie 30 dni.

Otrzymane wyniki wskazują, że modyfikacja powierzchni AgNWs z wykorzystaniem MESNa oraz zastosowanie wygrzewania stanowią skuteczne podejście do przygotowania przezroczystych i przewodzących powłok o dobrej stabilności długoterminowej. Takie materiały mogą znaleźć zastosowanie m.in. w elastycznej elektronice i optoelektronice, gdzie wymagane jest jednocześnie połączenie przewodnictwa elektrycznego z wysoką przezroczystością.

10. PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Niniejsza praca była poświęcona badaniom nad możliwością kontrolowanej modyfikacji nanodrutów srebra w celu zmiany ich właściwości fizykochemicznych i plazmonicznych dostosowując wytworzone nanomateriały do wybranych zastosowań praktycznych. Punktem wyjścia była teza, iż właściwości nanodrutów srebra mogą być skutecznie dostosowywane do wybranych obszarów zastosowań poprzez optymalizację procesu ich wytwarzania i funkcjonalizacji powierzchni.

Przeprowadzone badania potwierdziły tę tezę, wykazując, że sprzężenie kontroli syntezy z celowaną modyfikacją powierzchni pozwala precyzyjnie kształtować właściwości optyczne, elektryczne i użytkowe sieci AgNWs. Zoptymalizowana metoda poliolowa pozwoliła wytworzyć nanodruły o wąskim rozkładzie długości i średnic oraz ograniczonej ilości zanieczyszczeń, co przełożyło się na niską rezystancję powierzchniową otrzymanych przezroczystych elektrod wykonanych z AgNWs@MES.

Funkcjonalizacja nieorganiczna cienką, jednorodną powłoką SnO_2 (AgNWs@ SnO_2) umożliwiła przesunięcie położenia maksimum poprzecznego zlokalizowanego rezonansu plazmonowego (T-LSPR) w okolice 405 nm – długości fali typowej dla powszechnie stosowanych laserów. Jednocześnie materiały te charakteryzowały się dobrą stabilnością środowiskową potwierdzoną w testach starzeniowych. Równolegle wykazano skuteczność sieci AgNWs jako warstwy, którą można zdalnie ogrzać za pomocą światła laserowego o długości fali 405 nm, uzyskując efekt odładzania. W ten sposób po raz pierwszy wykazano możliwość zastosowania „odładzania fotonicznego” w praktyce.

Optymalizacja oczyszczania koloidu AgNWs poprzez wymianę PVP na ligandy organiczne sprzyjające przewodnictwu i hydrofilowości, umożliwiła otrzymanie stabilnych wodnych koloidów przy istotnie obniżonej zawartości stabilizatora. Tak otrzymane nanomateriały zostały wykorzystane do wytworzenia przezroczystych elektrod.

Zintegrowany łańcuch działań (synteza → funkcjonalizacja → weryfikacja aplikacyjna) pozwala na projektowanie materiałów pod konkretne zastosowanie bezpośrednio potwierdzając tezę postawioną w niniejszej pracy.

Poniżej zestawiono końcowe wnioski odnosząc się do postawionych celów pracy.

- Otrzymano AgNWs@SnO₂ i przesunięto położenie T-LSPR w okolice 405 nm poprzez kontrolę grubości powłoki z tlenku cyny (IV).
- Wytworzono powłoki antyoblodzeniowe do których dostarczano energię za pomocą wiązki światła laserowego; uzyskano skuteczne odladzanie oraz stabilny środowiskowo materiał.
- Otrzymano stabilne wodne koloidy AgNWs praktycznie pozbawione PVP poprzez modyfikacje powierzchni srebra 2-merkaptioetanosulfonianem sodu.
- Wytworzono przezroczyste elektrody AgNWs o niskim oporze powierzchniowym, potencjalnie możliwe do zastosowań w elektronice elastycznej i fotonice.

Optymalizacja procesu wytwarzania i funkcjonalizacji powierzchni nanodrutów srebra stanowi skuteczną strategię kształtowania ich właściwości do wymagań aplikacyjnych. Wyniki przedstawione w niniejszej pracy doktorskiej są częścią dwóch artykułów naukowych oraz jednego manuskryptu, który jest w trakcie przygotowania do publikacji.

ABSTRAKT

Silver nanowires (AgNWs) are among the most promising one-dimensional plasmonic nanostructures, due to their high aspect ratio, anisotropic optical response, excellent electrical conductivity, and compatibility with large-area fabrication techniques.

This doctoral dissertation, titled "Fabrication and Characterization of Metallic Nanowires Modified with Oxide and Organic Coatings," addresses the issue of consciously controlling the properties of AgNWs through appropriately selected surface modification methods. The main thesis of the thesis assumes that both the plasmon resonance position and the colloidal and environmental stability of silver nanowires can be effectively regulated using controlled inorganic and organic functionalization. This approach allows for tailoring the studied nanomaterials to specific technological applications. The aim of the research was to achieve controlled tuning of the physicochemical and plasmonic properties of AgNWs by employing two complementary modification strategies: oxide coatings and organic functionalization.

The experimental section begins with the optimization of AgNWs synthesis, which forms the foundation for subsequent functionalization and application steps. The polyol method, widely recognized as an efficient technique, was used, precisely controlling the precursor concentration, reaction temperature, growth time, and polyvinylpyrrolidone (PVP) content as a factor shaping the AgNWs structure. The obtained nanowires had a high aspect ratio, diameters of 40–80 nm, and lengths of tens of micrometers. Their dispersions were stable, and their fabrication procedure was reproducible. This last feature is particularly important in applications requiring uniform, large-area conductive layers.

The first modification route involved the fabrication of core@shell structures—silver nanowires with a tin(IV) oxide layer—leading to the formation of hybrid AgNWs@SnO₂ structures. The motivation was both to protect silver from oxidative degradation, ensuring increased chemical stability, and to enable the shifting of the plasmon resonance position through controlled changes in the local dielectric environment. SnO₂ coatings were obtained by hydrolysis of stannates, and their thickness was adjusted within a range of several to several dozen nanometers. Analysis of optical properties revealed a clear relationship between the oxide layer thickness and the maximum localized surface plasmon resonance (LSPR), confirming the possibility of precise tuning of optical properties.

The resulting control over the resonance maximum was then utilized in the development of photonic anti-icing coatings. In this approach, laser light at a wavelength matched to the LSPR maximum of the hybrid nanostructures caused local plasmonic heating, resulting in rapid melting of the ice layer. The coatings deposited on the substrates demonstrated effective deicing, and additional functionalization endowed them with superhydrophobic properties, facilitating ice detachment and water runoff. This multidimensional approach—combining oxide stabilization and organic functionalization—enabled the creation of durable and multifunctional coatings.

The second line of research involved organic functionalization, achieved using sodium 2-mercaptoethane sulfonate (MESNa) and mercaptopolyethylene glycol (PEG). These molecules, bound to the silver surface via thiol–Ag interactions, provided colloidal stability, hydrophilicity, and the potential for further chemical modification. Stable, aggregation-resistant aqueous dispersions of AgNWs were obtained using FEM. Furthermore, the effective surface area of nanowires available for modification was determined for the first time, significantly contributing to our understanding of their surface chemistry. AgNWs@MES structures have potential applications in biological applications (biosensors, antimicrobial coatings, ion detection systems) and electrochemical applications (flexible electrodes, energy storage).

The presented results confirmed that surface modification is a key factor in determining the properties and applications of silver nanowires. SnO₂ coatings allow for controlled tuning of the LSPR and increase resistance to environmental degradation, and their practical importance is demonstrated in the example of photonic coatings with anti-icing properties. Organic functionalization using FEM and PEG opens up new possibilities for stabilizing aqueous colloids of silver nanowires and using the material in electronic applications. For the first time, functionalization of one-dimensional nanowires using FEM has been described, quantifying their surface area available for modification. From an application perspective, oxide-coated AgNWs are presented as active components of photonic coatings, demonstrating the utility of plasmonic heating in practical environmental applications. The combination of tunable plasmonic properties, high electrical conductivity, and compatibility with a variety of chemical modifications makes silver nanowires a versatile building block for future technologies in electronics, optics, and biomedicine. This dissertation therefore makes both fundamental and application contributions. The presented results provide a solid foundation for the further development of hybrid AgNW systems and their integration into devices where controlled surface interactions determine their ultimate functionality.

WYKAZ DOROBKU NAUKOWEGO

Publikacje naukowe

1. Psarski Maciej, Lech Agnieszka, Celichowski Grzegorz, *Plasmonic heating of protected silver nanowires for anti-frosting superhydrophobic coating*. Nanotechnology, 2022, 33, 1-13, DOI:10.1088/1361-6528/ac86dc
2. Tomaszewska Emilia, Ranoszek-Soliwoda Katarzyna, Bednarczyk Katarzyna, Lech Agnieszka, Martyna Janicka, Marcin Chodakowski, Maciej Psarski, Grzegorz Celichowski, Małgorzata Krzyżowska, Jarosław Grobelny, *Anti-HSV Activity of Metallic Nanoparticles Functionalized with Sulfonates vs. Polyphenols*”, International Journal of Molecular Sciences, 2022, 23, , 1-16, DOI:10.3390/ijms232113104

Projekty badawcze

1. „Struktury włókniste z hybrydową powłoką metaliczno-ceramiczną” - stypendysta w projekcie badawczym finansowanym przez Narodowe Centrum Nauki realizowanym w Katedrze Technologii i Chemii Materiałów UŁ, 2018/29/B/ST8/02016, 2021-2023.
2. „Badanie stabilności koloidów nanocząstek srebra wytwarzanych z polifenolami w środowisku wodnym” - udział w projekcie Uniwersytetu Łódzkiego „Studenckie Granty Badawcze” V edycja, 2021.
3. „STUDENT’S POWER – kompleksowy program rozwoju uczelni” - staż w Katedrze Technologii i Chemii Materiałów, Uniwersytet Łódzki, 2020.
4. „Wykorzystanie polifenoli w syntezie nanocząstek srebra” - udział w projekcie Uniwersytetu Łódzkiego „Studenckie Granty Badawcze” III edycja, 2019.

Wystąpienia konferencyjne

1. Agnieszka Lech, Maciej Psarski, Jarosław Grobelny, Grzegorz Celichowski, „*Photonicallly heated AgNWs@SnO2 as de-icing coatings*”, LOPEC Conference, 23.03.2022 r., plakat (język angielski).
2. Grzegorz Celichowski, Agnieszka Lech, Joanna Chudzik, Dariusz Bieliński, „*Strain sensors based on silver nanowires*”, LOPEC Conference, 23.03.2022 r., plakat (język angielski).
3. Agnieszka Lech, Emilia Tomaszewska, Jarosław Grobelny, Grzegorz Celichowski, „*Nanostruktury srebra modyfikowane tlenkiem cyny IV jako układy*

core@shell”, IX Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii, 19.05.2022 r., plakat (język polski).

4. Emilia Tomaszewska, Katarzyna Ranoszek-Soliwoda, Katarzyna Bednarczyk, Agnieszka Lech, Grzegorz Celichowski, Jarosław Grobelny, „*Synteza nanocząstek metalicznych do zastosowań biomedycznych*”, IX Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii, 19.05.2022 r., prezentacja ustna (język polski).
5. Grzegorz Celichowski, Katarzyna Ranoszek-Soliwoda, Emilia Tomaszewska, Katarzyna Bednarczyk, Agnieszka Lech, Martyna Janicka, Marcin Chodkowski, Małgorzata Krzyżowska, Jarosław Grobelny, „*Comparison of the antiviral activity of metallic nanoparticles functionalized with heparin-mimicking ligands and polyphenols against herpes virus*”, 11th International Colloids Conference, 12–15.06.2022 r., plakat (język angielski).
6. Agnieszka Lech, Jarosław Grobelny, Grzegorz Celichowski, „*Nanodrućy srebra jako materiały o wszechstronnych zastosowaniach*”, X Krajowa Konferencja Nanotechnologii, 03–08.07.2022 r., plakat (język polski).
7. Grzegorz Celichowski, Ewelina Mackiewicz, Małgorzata Cieślak, Anna Baranowska-Korczyc, Alicja Nejman, Agnieszka Lech, Katarzyna Ranoszek-Soliwoda, Maciej Psarski, Jarosław Grobelny, „*Nanodrućy srebra modyfikowane tlenkiem cyny jako materiał pozwalający kontrolować temperaturę powierzchni*”, X Krajowa Konferencja Nanotechnologii, 03–08.07.2022 r. Prezentacja ustna (język polski).
8. Katarzyna Ranoszek-Soliwoda, Katarzyna Bednarczyk, Emilia Tomaszewska, Agnieszka Lech, Martyna Janicka, Marcin Chodkowski, Grzegorz Celichowski, Małgorzata Krzyżowska, Jarosław Grobelny, Porównanie aktywności przeciwwirusowej nanocząstek metalicznych funkcjonalizowanych sulfonianami i polifenolami, X Krajowa Konferencja Nanotechnologii, 03–08.07.2022 r. Prezentacja ustna (język polski).
9. Maciej Psarski, Agnieszka Lech, Grzegorz Celichowski, Plasmonic Superhydrophobic Anti-Frosting Coating, IEEE 12th International Conference, 11–16.09.2022 r. Prezentacja ustna (język angielski).
10. Agnieszka Lech, Jarosław Grobelny, Grzegorz Celichowski, „*Optymalizacja wytwarzania nanodrutów srebra metodą poliolową*”, X Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii, 18–19.05.2023 r., plakat (język polski).
11. Agnieszka Lech, Maciej Psarski, Jarosław Grobelny, Grzegorz Celichowski, „*Tuning of photonic properties of AgNWs@SnO₂ for remote heating applications*”, 20th International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies, 04–07.07.2023 r., plakat (język angielski).
12. Agnieszka Lech, Jarosław Grobelny, Grzegorz Celichowski, „*Silver nanowires as materials with multifunctional applications*”, 17th International Summer Schools on N&N, OE & Nanomedicine (ISSON23), 01–08.07.2023 r., plakat (język angielski).
13. Grzegorz Celichowski, Katarzyna Ranoszek-Soliwoda, Emilia Tomaszewska, Katarzyna Bednarczyk, Agnieszka Lech, Martyna Janicka, Marcin Chodkowski, Małgorzata Krzyżowska, Jarosław Grobelny, „*Metallic Nanoparticles*

- Functionalized with Heparin-Mimicking Ligands and Polyphenols Against Herpes Virus*", 37th Conference of European Colloid & Interface Society, 03–08.09.2023 r. plakat (język angielski).
14. Agnieszka Lech, Grzegorz Celichowski, „*Wytwarzanie i badanie nanodrutów metalicznych modyfikowanych powłokami tlenkowymi i organicznymi*”, IX Sympozjum Młodych Naukowców, 18.09.2023 r. Prezentacja ustna – wykład zaproszony (język polski).
 15. Magdalena Kazek, Agnieszka Lech, Grzegorz Celichowski, „*Wpływ rodzaju poliwinylpirolidonu na kształt i rozmiar wytwarzanych nanodrutów srebra*”, IX Sympozjum Młodych Naukowców, 18–20.09.2023 r. plakat (język polski).
 16. Agnieszka Lech, Magdalena Kazek, Grzegorz Celichowski, „*Metoda dekorowania mikrosześcianów miedzi nanocząstkami srebra*”, XI Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii, 16–17.05.2024 r., plakat (język polski).
 17. Agnieszka Lech, Maciej Psarski, Grzegorz Celichowski, „*Tailoring optical properties in core-shell silver nanowires*”, 24th IEEE National Conference on Nanotechnology (IEEE-NANO 2024), 08–11.07.2024 r., plakat (język angielski).
 18. Agnieszka Lech, Grzegorz Celichowski, „*Wytwarzanie i badanie nanodrutów metalicznych modyfikowanych powłokami tlenkowymi i organicznymi*”, XII Łódzkie Sympozjum Doktorantów Chemii, Uniwersytet Łódzki, Łódź, 22–23.05.2025 r., prezentacja ustna (język polski).
 19. Agnieszka Lech, Grzegorz Celichowski, „*Determination of the Specific Surface Area of Silver Nanowires Using the Ellman Method*”, 22nd International Conference on Nanosciences & Nanotechnologies (NN25), Saloniki, Grecja, 08–11.07.2025 r. Prezentacja ustna (język angielski).
 20. Agnieszka Lech, Grzegorz Celichowski, Surface Modification of Silver Nanostructures with sodium 2-mercaptoethanesulfonate, 19th International Summer Schools on “*Nanosciences & Nanotechnologies, Organic Electronics & Nanomedicine*” (ISSON25), Saloniki, Grecja, 05–12.07.2025 r. plakat (język angielski).
 21. Agnieszka Lech, Grzegorz Celichowski, „*Fabrication and Investigation of Metallic Nanowires Modified with Oxide and Organic Coatings*”, 15th International Conference on Nanomaterials: Applications & Properties (IEEE NAP-2025), Bratysława, Słowacja, 07–12.09.2025 r., prezentacja ustna (język angielski).

Nagrody i wyróżnienia

1. Wyróżnienie za działalność doktorancką na rzecz i dla dobra Uniwersytetu Łódzkiego (2022-2024)
2. Nagroda Rektora Uniwersytetu Łódzkiego – Nagroda ZESPOŁOWA stopnia pierwszego za cykl publikacji (2023)
3. Nagroda „Young Reasercher Award” w ramach 17th International Summer Schools on NN, OE & Nanomedicine (ISSON23), Saloniki, Grecja. (2023)
4. Stypendia Rektora UŁ za dobre wyniki w nauce (2018 – 2021)

Promowanie nauki

1. Członek Studenckiego Koła Naukowego Chemików „Orbital” UŁ (2016–2018).
2. Członek Komitetu Organizacyjnego II i III Doktoranckiego Sympozjum Nanotechnologii „NanoMat” (2018–2019).
3. Wygłoszenie prezentacji pt. "Nanotechnologia w praktyce" w I Społecznym Liceum Ogólnokształcącym im. Hetmana Jana Tarnowskiego w Tarnobrzegu (22.09.2022r.)
4. Wygłoszenie prezentacji dotyczącej przedstawienia prowadzonych badań w ramach przygotowanej rozprawy doktorskiej podczas spotkania Studenckiego Koła Naukowego Chemików "Orbital" Uniwersytetu Łódzkiego (15.03.2023r.)
5. Członek Komitetu Organizacyjnego IX, X oraz XI Łódzkiego Sympozjum Doktorantów Chemii (2022–2024).
6. Organizacja Dnia Otwartego Wydziału Chemii UŁ – (2023-2025)
7. Organizacja warsztatów chemicznych promujących naukę wśród dzieci w wieku przedszkolnym i szkolnym (2022-2025)

Inne

1. Sekretarz Rady Mieszkańców XIV Domu Studenta UŁ (2017–2018).
2. Zastępca przewodniczącego Rady Mieszkańców XIV Domu Studenta UŁ (2018–2019).
3. Członek studenckiego stowarzyszenia IAESTE (2018–2019).
4. **Uzyskanie certyfikatu FCE** – język angielski, poziom średniozaawansowany (B2), 2021 r.
5. Przedstawiciel doktorantów w Wydziałowej Komisji Wyborczej Wydziału Chemii UŁ (2020–2024).
6. Przedstawiciel Katedry Technologii i Chemii Materiałów w programie telewizyjnym TVP3 Łódź „Nauka to Lubie” – 2022 r.
7. **Ukończenie studiów podyplomowych – Przygotowanie pedagogiczne (studia kwalifikacyjne)**, Wydział Pedagogiki i Psychologii, Akademia Humanistyczno-Ekonomiczna w Łodzi (2023–2025).

LITERATURA

[Adul-Rasool, 2024] Adul-Rasool A. A., Athair D. M., Zaidan H. K., Rheima A. M., Al-Sharify Z. T., Mohammed S. H., Kianfar E., *0,1,2,3D nanostructures, types of bulk nanostructured materials, and drug nanocrystals: An overview*. Cancer Treatment and Research Communications, 2024, 40, 100834.

[Al-Saidi, 2012] Al-Saidi W. A., Feng H., Fichthorn K. A., *Adsorption of polyvinylpyrrolidone on Ag surfaces: Insight into a structure-directing agent*. Nano Lett., 2012, 12, 997–1001.

[Baram-Pinto, 2009] Baram-Pinto D., Shukla S., Perkas N., Gedanken A., Sarid R., *Inhibition of herpes simplex virus type 1 infection by silver nanoparticles capped with mercaptoethane sulfonate*. Bioconjugate Chem., 2009, 20, 1497-1502.

[Baranowska-Korczyc, 2020] Baranowska-Korczyc A., Mackiewicz E., Ranoszek-Soliwoda K., Grobelny J., Celichowski G., *Facile synthesis of SnO₂ shell followed by microwave treatment for high environmental stability of Ag nanoparticles*. RSC Adv., 2020, 10, 38424-38436.

[Baranowska-Korczyc, 2021] Baranowska-Korczyc A., Mackiewicz E., Ranoszek-Soliwoda K., Nejman A., Trasobares S., Grobelny J., Cieślak M., Celichowski G., *A SnO₂ shell for high environmental stability of Ag nanowires applied for thermal management*. RSC Adv., 2021, 11, 4174-4185.

[Bari, 2016] Bari B., Lee J., Jang T., Won P., Ko S. H., Alamgir K., Arshad M., Guo L.J., *Simple hydrothermal synthesis of very-long and thin silver nanowires and their application in high quality transparent electrodes*. J. Mater. Chem. A, 2016, 4, 11365-11371.

[Begum, 2016] Begum S., Devi T. B., Ahmaruzzaman M., *L-lysine monohydrate mediated facile and environment friendly synthesis of SnO₂ nanoparticles and their prospective applications as a catalyst for the reduction and photodegradation of aromatic compounds*. J. Environ. Chem. Eng., 2016, 4, 2976-2989.

[Berti, 2005] Berti L., Alessandrini A., Facci P., *DNA-templated growth of metallic nanowires*. J. Am. Chem. Soc., 2005, 127, 11216–11217.

[Bob, 2015] Bob B., Machness A., Song T-B., Zhou H., Chung C-H., Yang Y., *Silver nanowires with semiconducting ligands for lowtemperature transparent conductors*. Nano Res., 2016, 9, 392–400.

[Bohren, 1983] Bohren C. F., Huffman D. R., *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. New York, John Wiley & Sons, 1983.

[Cagno, 2017] Cagno V., Andreozzi P., D'Alicarnasso M., Silva P. J., Mueller M., Galloux M., Le Goffic R., Jones S. T., Vallino M., Hodek J., Weber J., Sen S., Janeček E-R., Bekdemir A., Sanavio B., Martinelli C., Donalisio M., Rameix Welti M-A., Eleouet

J-F., Han Y., Kaiser L., Vukovic L., Tapparel C., Král P., Krol S., Lembo D., Stellacci F., *Broad-spectrum non-toxic antiviral nanoparticles with a virucidal inhibition mechanism*. Nat. Mater. 2018, 17, 195-203.

[Cahen, 2003] Cahen S., David N., Fiorani J. M., Maître A., Vilasi M., *Thermodynamic modelling of the O–Sn system*. Thermochem. Acta., 2003, 403, 275–285.

[Chandran, 2015] Chandran D., Nair L. S., Balachandran S., Babu K. R., Deepa M. *Structural, optical, photocatalytic, and antimicrobial activities of cobalt-doped tin oxide nanoparticles*. J. Sol-Gel Sci. Technol., 2015, 76, 582-591.

[Chaudhuri, 2012] Ghosh Chaudhuri R., Paria S., *Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications*. Chem. Rev. 2012, 112, 2373-2433.

[Chen, 2012] Chen Y., Wu L., Chen Y., Bi N., Zheng X., Qi H., Qin M., Liao X., Zhang H., Tian Y., *Determination of mercury(II) by surface-enhanced Raman scattering spectroscopy based on thiol-functionalized silver nanoparticles*. Microchim. Acta, 2012, 177, 341-348.

[Choo, 2017] Choo D. C., Kim T. W., *Degradation mechanisms of silver nanowire electrodes under ultraviolet irradiation and heat treatment*. Sci. Rep., 2017, 7, 1696.

[Cirit, 2024] Cirit E. S., Akyuz S. A., Bilir A., Dumanli S., Can V., Canbek Ozdil Z. C., *Optimizing silver nanowire synthesis for in-body applications*. ACS Appl. Nano Mater., 2024, 7, 8130–8139.

[Coskun, 2011] Coskun S., Aksoy B., Unalan HE., *Polyol synthesis of silver nanowires: An extensive parametric study*. Cryst. Growth Des., 2011, 11, 4963–4969.

[Gebeyehu, 2017] Gebeyehu M. B., Chala T. F., Chang S-Y., Wu C-M., Lee J-Y., *Synthesis and highly effective purification of silver nanowires to enhance transmittance at low sheet resistance with simple polyol and scalable selective precipitation method*. RSC Adv., 2017, 7, 16139–16148.

[Ha, 2017] Ha B., Jo S., *Hybrid Ag nanowire transparent conductive electrodes with randomly oriented and grid-patterned Ag nanowire networks*. Sci. Rep., 2017, 7, 11614.

[Hajtuch, 2019] Hajtuch J., Hante N., Tomczyk E., Wójcik M., Radomski M. W., Santos-Martinez M. J., Inkielewicz-Stepniak I., *Effects of functionalized silver nanoparticles on aggregation of human blood platelets*. Int. J. Nanomedicine 2019, 14, 7399-7417.

[Hemmati, 2020] Hemmati S., Harris M. T., Barkey D. P., *Polyol Silver Nanowire Synthesis and the Outlook for a Green Process*. J. Nanomater., 2020, 9341983.

[Hu, 2010] Hu L., Kim H. S., Lee J-Y., Peumans P., Cui Y., *Scalable coating and properties of transparent, flexible, silver nanowire electrodes*. ACS Nano., 2010, 4, 2955–2963.

- [Huang, 2018] Huang Q., Al-Milaji K. N., Zhao H., *Inkjet printing of silver nanowires for stretchable heaters*. ACS Appl. Nano Mater., 2018, 1, 4528–4536.
- [Huang, 2021] Huang Q., Zhu Y., *Patterning of metal nanowire networks: methods and applications*. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2021, 13, 60736–60762.
- [Johan, 2014] Johan M. R., Aznan N. A. K., Yee S. T., Ho I. H., Ooi S. W., Singho N. D., Aplop F., *Synthesis and Growth Mechanism of Silver Nanowires through Different Mediated Agents (CuCl₂ and NaCl) Polyol Process*. J. Nanomater., 2014, 105454.
- [Kadam, 2018] Kadam A. N., Bhopate D. P., Kondalkar V. V., Majhi S. M., Bathula C. D., Tran A-V., Lee S-W., *Facile synthesis of Ag-ZnO core-shell nanostructures with enhanced photocatalytic activity*. J. Ind. Eng. Chem., 2018, 61, 78–86.
- [Khademalrasool, 2015] Khademalrasool M., Farbod M., *A simple and high yield solvothermal synthesis of uniform silver nanowires with controllable diameters*. Journal of Nanostructures, 2015, 5, 415-422.
- [Khan, 2018] Khan A., Nguyen V. H., Muñoz-Rojas D., Aghazadehchors S., Jiménez C., Nguyen N. D., Bellet D., *Stability enhancement of silver nanowire networks with conformal ZnO coatings deposited by atmospheric pressure spatial atomic layer deposition*. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2018, 10, 19208–19217.
- [Kim, 2017] Kim J., Roh C-W., Sahoo S. K., Yang S., Bae J., Han J. W., Lee H., *Highly Durable Platinum Single-Atom Alloy Catalyst for Electrochemical Reactions*. Adv. Energy Mater. 2017, 8, 1701476.
- [Kitamura, 2021] Kitamura S., Iijima M., Tatami J., Fuke T., Hinotsu T., Sato K., *Polymer Ligand Design and Surface Modification of Ag Nanowires toward Color-Tone-Tunable Transparent Conductive Films*. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2021, 13, 13705-13713.
- [Koczur, 2015] Koczur K. M., Mourdikoudis S., Polavarapu L., Skrabalak S. E., et al., *Polyvinylpyrrolidone (PVP) in nanoparticle synthesis*. Dalton Trans., 2015, 44, 17883–17905.
- [Korte, 2008] Korte K. E., Skrabalak S. E., Xia Y., *Rapid synthesis of silver nanowires through a CuCl- or CuCl₂-mediated polyol process*. J. Mater. Chem., 2008, 18, 437–441.
- [Kumar, 2021] Kumar A., Shaikh M. O., Chuang C-H., *Silver Nanowire Synthesis and Strategies for Fabricating Transparent Conducting Electrodes*. Nanomaterials, 2021, 11, 693.
- [Kumari, 2021] Kumari S., Sautet P., *Highly dispersed Pt atoms and clusters on hydroxylated indium tin oxide: a view from firstprinciples calculations*. J. Mater. Chem. A, 2021, 9, 15724-15733.

[Lee, 2013] Lee E-J., Chang M-H., Kim Y-S., Kim J-Y., *High-pressure polyol synthesis of ultrathin silver nanowires: Electrical and optical properties*. APL Mater., 2013, 1, 042118.

[Lee, 2013] Lee E-J., Chang M-H., Kim Y-S., Kim J-Y., *High-pressure polyol synthesis of ultrathin silver nanowires: Electrical and optical properties*. APL Mater., 2013, 1, 042118.

[Li, 2019] Li Y., Yuan X., Yang H., Chao Y., Guo S., Wang C., *One-Step Synthesis of Silver Nanowires with Ultra-Long Length and Thin Diameter to Make Flexible Transparent Conductive Films*. Materials, 2019, 12, 401.

[Li, 2020] Li Y., Li Y., Fan Z., Yang H., Yuan X., Wang C., *Morphology-controlled silver nanowire synthesis using a cocamidopropyl betaine-based polyol process for flexible and stretchable electronics*. RSC Adv., 2020, 10, 21369-21374.

[Liang, 2015] Liang Z., Graham K. R., *Surface Modification of Silver Nanowires for Morphology and Processing Control in Composite Transparent Electrodes*. ACS Appl. Mater. Interfaces 2015, 7, 21652-21656.

[Link, 1999] Link S., Mohamed M. B., El-Sayed M. A., *Simulation of the optical absorption spectra of gold nanorods as a function of their aspect ratio and the effect of the medium dielectric constant*. J. Phys. Chem. B., 1999, 103, 3073–3077.

[Liu, 2012] Liu H. R., Shao G. X., Zhao J. F., Zhang Z. X., Zhang Y., Liang J., Liu X. G., Jia H. S., Xu B. S., *Worm-like Ag/ZnO core–shell heterostructural composites: Fabrication, characterization, and photocatalysis*. J. Phys. Chem. C., 2012, 116, 16182–16190.

[Liu, 2013] Liu L., Burnyeat C. A., Lepsenyi R. S., Nwabuko I., Kelly T. L., *Mechanism of Shape Evolution in Ag Nanoprisms Stabilized by Thiol-Terminated Poly(ethylene glycol): An in Situ Kinetic Study*. Chem. Mater. 2013, 25, 4206-4214.

[Liu, 2014] Liu H., Liu T., Dong X., Hua R., Zhu Z., *Preparation and enhanced photocatalytic activity of Ag-nanowires@SnO₂ core–shell heterogeneous structures*. Ceram. Int., 2014, 40, 16671–16675.

[Liu, 2016] Liu Y., Balachandran Y. L., Li D., Shao Y., Jiang X., *Polyvinylpyrrolidone-Poly(ethylene glycol) Modified Silver Nanorods Can Be a Safe, Noncarrier Adjuvant for HIV Vaccine*. ACS Nano 2016, 10, 3589-3596.

[Lopez-Diaz, 2015] Lopez-Diaz D., Merino C., Velázquez M. M., *Modulating the Optoelectronic Properties of Silver Nanowires Films: Effect of Capping Agent and Deposition Technique*. Materials, 2015, 8, 7622-7633.

[Madeira, 2019] Madeira A., Plissonneau M., Servant L., Goldthorpe I. A., Tréguer-Delapierre M., *Increasing silver nanowire network stability through small molecule passivation*. Nanomaterials, 2019, 9, 899.

[Mao, 2023] Mao H., Chen J., He L., Fan Z., Ren Y., Yin J., Dai W., Yang H., *Halide-Salt-Free Synthesis of Silver Nanowires with High Yield and Purity for Transparent Conductive Films*. ACS Omega, 2023, 8, 7607–7614.

[Moser, 2016] Moser M., Schneider R., Behnke T., Schneider T., Falkenhagen J., Resch-Genger U., *Ellman's and Aldrithiol Assay as Versatile and Complementary Tools for the Quantification of Thiol Groups and Ligands on Nanomaterials*. Analytical Chem., 2016, 88, 8624–8631.

[Muneer, 2013] Muneer I., Farrukh M. A., Shaghraf S., Khaleeq-Ur-Rahman M., Ali Umar A. A., Adnan R., *Solvent Controlled Synthesis of Tin Oxide Nanocatalysts and Their Applications in Photodegradation of Environmental Hazardous Materials*. Mater. Sci. Forum 2013, 756, 197–204.

[Niedziółka-Jönsson, 2019] Niedziółka-Jönsson J., Mackowski S., *Plasmonics with Metallic Nanowires*. Materials, 2019, 12, 1418.

[Parente, 2020] Parente M., Van Helvert M., Hamans R. F., Verbroekken R., Sinha R., Bieberle-Hütter A., Baldi A., *Simple and fast high-yield synthesis of silver nanowires*. Nano Lett., 2020, 20, 5759–5764.

[Patra, 2008] Patra C. R., Cao S., Safgren S., Bhattacharya R., Ames M. M., Shah V., Reid J. M., Mukherjee P., *Intracellular fate of a targeted delivery system*. J. Biomed. Nanotechnol., 2008, 4, 508–514.

[Piotrowski, 2015] Piotrowski P., Bukowska J., *2-Mercaptoethanesulfonate (MES) anion-functionalized silver nanoparticles as an efficient SERS-based sensor of metal cations*. Sens. Actuators B: Chemical 2015, 221, 700–707.

[Poblete, 2015] Poblete H., Agarwal A., Thomas S. S., Bohne C., Ravichandran R., Phopase J., Comer J., Alarcon E. I., *New insights into peptide–silver nanoparticle interaction: Deciphering the role of cysteine and lysine in the peptide sequence*. Langmuir., 2016, 32, 265–273.

[Rac, 2014] Rac O., Suchorska-Woźniak P., Fiedot M., Teterycz H., *Influence of stabilising agents and pH on the size of SnO₂ nanoparticles*. Beilstein J. Nanotechnol., 2014, 5, 2192–2201.

[Ramasamy, 2012] Ramasamy P., Seo D-M., Kim S-H., Kim J., *Effects of TiO₂ shells on optical and thermal properties of silver nanowires*. J. Mater. Chem. 2012, 22, 11651–11657.

[Rosa da Silva, 2016] Rosa da Silva R., Yang M., Choi S-I., Chi M., Luo M., Zhang C., Li Z-Y., Camargo P. H. C., Ribeiro S. J. L., Xia Y., *Facile Synthesis of Sub-20 nm Silver Nanowires through a Bromide-Mediated Polyol Method*. ACS Nano., 2016, 10, 7892–7900.

- [Sanniccolo, 2016] Sanniccolo T., Lagrange M., Cabos A., Celle C., Simonato J-P., Bellet D., *Metallic nanowire-based transparent electrodes for next generation flexible devices: a review*. Small, 2016, 12, 6052–6075.
- [Selvam, 2020] Sundara Selvam P. S., Ganesan D., Rajangam V., Raji A., Kandan V., *Green Synthesis of SnO₂ Nanoparticles for Catalytic Degradation of Rhodamine B*. Iran. J. Sci. Technol., Trans. Sci. 2020, 44, 661-676.
- [Shao, 2016] Shao Q., Hall C. K., *Binding preferences of amino acids for gold nanoparticles: a molecular simulation study*. Langmuir., 2016, 32, 7888–7896.
- [Shen, 2014] Shen G-H., Hong F. C-N., *Ultraviolet photosensors fabricated with Ag nanowires coated with ZnO nanoparticles*. Thin Solid Films, 2014, 570, 363–370.
- [Shobin, 2014] Shobin L. R., Manivannan S., *One-pot rapid synthesis of silver nanowires using NaCl-assisted glycerol-mediated polyol process*. Electron. Mater. Lett., 2014, 10, 1027–1031.
- [Silverstein, 2007] Silverstein R. M., Webster F. X., Kiemle D. J., *Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych*. wyd. 7, Warszawa, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2007.
- [Smith, 2015] Smith M. C., Crist R. M., Clogston J. D., McNeil S. E., *Quantitative analysis of PEG-functionalized colloidal gold nanoparticles using charged aerosol detection*. Anal. Bioanal. Chem., 2015, 407, 3705-3716.
- [Song, 2014] Song Y-J., Wang M., Zhang X-Y., Wu J-Y., Zhang T., *Investigation on the role of the molecular weight of polyvinyl pyrrolidone in the shape control of high-yield silver nanospheres and nanowires*. Nanoscale Res Lett, 2014, 9, 17.
- [Sun, 2002] Sun Y., Gates B., Mayers B., Xia Y., *Crystalline silver nanowires by soft solution processing*. Nano Lett., 2002, 2, 165–168.
- [Sun, 2003] Sun Y., Mayers B., Herricks T., Xia Y., *Polyol synthesis of uniform silver nanowires: A plausible growth mechanism and the supporting evidence*. Nano Lett., 2003, 3, 955–960.
- [Takai, 2010] Takai A., Doi Y., Yamauchi Y., Kuroda K., *Soft-chemical approach of noble metal nanowires templated from mesoporous silica (SBA-15) through vapor infiltration of a reducing agent*. J. Phys. Chem. C., 2010, 114, 7586-7593.
- [Tomaszewska, 2022] Tomaszewska E., Ranoszek-Soliwoda K., Bednarczyk K., Lech A., Janicka M., Chodkowski M., Psarski M., Celichowski G., Krzyzowska M., Grobelny J., *Anti-HSV Activity of Metallic Nanoparticles Functionalized with Sulfonates vs. Polyphenols*. Int. J. Mol. Sci. 2022, 23, 13104.
- [Tomaszewska, 2024] Tomaszewska E., Stępnia A., Wróbel D., Bednarczyk K., Mały J., Krzyżowska M., Celichowski G., Grobelny J., Ranoszek-Soliwoda K., *Quantification*

of the Surface Coverage of Gold Nanoparticles with Mercaptosulfonates Using Isothermal Titration Calorimetry (ITC). J. Phys. Chem. B, 2024, 128, 10904-10914.

[Tycova, 2019] Tycova A., Kleparnik K., Foret F., *Bi-Ligand Modification of Nanoparticles: An Effective Tool for Surface-Enhanced Raman Spectrometry in Salinated Environments*. Nanomaterials, 2019, 9, 1259.

[Van Pham, 2022] Van Pham V., Tran H-H., Truong T. K., Cao T. M., *Tin dioxide nanomaterial-based photocatalysts for nitrogen oxide oxidation: a review*. Beilstein J. Nanotechnol., 2022, 13, 96-113.

[Vicente-Martinez, 2021] Vicente-Martínez Y., Caravaca Garratón M., García-Onsurbe M. C., Soto-Meca A., *Silver Nanoparticles Functionalized with Sodium Mercaptoethane Sulfonate to Remove Copper from Water by the Formation of a Micellar Phase*. Separations, 2021, 8, 108.

[Wang, 2020] Wang N., *Low temperature dealloying preparation of extremely fine double-levels nano-SnO₂ particles with excellent photocatalytic properties*. Appl. Surf. Sci., 2020, 506, 144970.

[Williams, 2025] Williams D. F., Smay J. E., Hemmati S., *Kinetic analysis of silver nanowire synthesis: polyol batch and continuous millifluidic methods*. Nanoscale, 2025, 17, 7114–7127.

[Xiong, 2013] Xiong X., Zou C-L., Ren X-F., Liu A-P., Ye Y-X., Sun F-W., Guo G-C., *Silver nanowires for photonics applications*. Laser Photonics Rev., 2013, 7, 901–919.

[Yan, 2014] Yan C., Kang W., Wang J., Cui M., Wang X., Foo C. Y., Chee K. J., Lee P. S., *Stretchable and wearable electrochromic devices*. ACS Nano., 2014, 8, 316–322.

[Yang, 2018] Yang H., Chen T., Wang H., Bai S., Guo X., *One-pot rapid synthesis of high aspect ratio silver nanowires for transparent conductive electrodes*. Mater. Res. Bull., 2018, 102, 79–85.

[Yao, 2019] Yao S., Yang J., Poblete F. R., Hu X., Zhu Y., *Multifunctional electronic textiles using silver nanowire composites*. ACS Appl. Mater. Interfaces, 2019, 11, 31028–31037.

[Yoon, 2009] Yoon I., Kang T., Choi W., Kim J., Yoo Y., Joo S-W., Park Q-H., Ihee H., Kim B., *Single nanowire on a film as an efficient SERS-active platform*. J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 758-762.

[Zalecenie Komisji UE, 2022] Zalecenie Komisji z dnia 10 czerwca 2022r. dotyczące nanomateriału (2022/C 229/01)

[Zeng, 2014] Zeng X., Zhou B., Gao Y., Wang C., Li S., Yeung C., Wen W., *Structural dependence of silver nanowires on polyvinyl pyrrolidone (PVP) chain length*. Nanotechnology, 2014, 25, 495601

[Zhang, 2017] Zhang P., Wyman I., Hu J., Lin S., Zhong Z., Tu Y., Huang Z., Wei Y., *Silver nanowires: Synthesis technologies, growth mechanism and multifunctional applications*. Materials Science and Engineering B, 2017, 223, 1–23.

[Zhao, 2019] Zhao Y., Wang X., Yang S., Kuttner E., Taylor A. A., Salemmilani R., Liu X., Moskovits M., Wu B., Dehestani A., Li J-F., Chisholm M. F., Tian Z-Q., Fan F-R., Jiang J., Stucky G. D., *Protecting the nanoscale properties of Ag nanowires with a solution-grown SnO₂ monolayer as corrosion inhibitor*. J. Am. Chem. Soc., 2019, 141, 13977-13986.

[Zięba, 2006] Zięba J., Frydrysiak M., *Textronics – electrical and electronic textiles. Sensors for breathing frequency measurement*. Fibres & Textiles in Eastern Europe, 2006, 14, 43–48.