

Recenzja

osiągnięcia naukowego pod tytułem „Wpływ stabilizacji elektrostatycznej, sterycznej oraz mieszanej na morfologię nanocząstek metali szlachetnych wytwarzanych metodą hydrometalurgiczną” oraz istotnej aktywności naukowej Pani dr inż. Małgorzaty Luty-Błocho, adiunkta w Katedrze Fizykochemii i Metalurgii Metali Nieżelaznych na Wydziale Metali Nieżelaznych Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie, przygotowana w związku z postępowaniem o nadanie jej stopnia naukowego doktora habilitowanego.

Do recenzji przedstawiona została kompletna dokumentacja, składająca się z: 1) kopii Wniosku do Centralnej Komisji do Spraw Stopni i Tytułów o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego, 2) danych osobowych Habilitantki, 3), kopii pisma Centralnej Komisji do Spraw Stopni i Tytułów w sprawie powołania komisji habilitacyjnej, 4) potwierdzonej kopii dyplomu doktora nauk technicznych, 5) autoreferatu zawierającego opis osiągnięć naukowych będących przedmiotem rozprawy habilitacyjnej w języku polskim, 6) tegoż dokumentu w tłumaczeniu na język angielski, 7) wykazu dorobku naukowego Habilitanta, 8) kopii 10 publikacji wchodzących w skład cyklu będącego podstawą postępowania habilitacyjnego, 9) kopii oświadczeń współautorów publikacji określających ich udział przy tworzeniu publikacji, 10) wykazu cytowań na podstawie bazy Web of Science, 11) – wykazu cytowań na podstawie bazy Scopus.

Dokumentacja jest kompletna i zgodna z wymogami Ustawy o stopniach i tytułach naukowych oraz o stopniach i tytułach w zakresie sztuki (Dz. U. 2017 poz. 1789) oraz Rozporządzeniem Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, postępowaniu habilitacyjnym oraz postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. z 2018, poz. 261) w zakresie dotyczącym postępowania o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego.

Ocena osiągnięcia naukowego

Przedstawione przez Habilitantkę osiągnięcia naukowe, które ma się stać podstawą do uzyskania stopnia naukowego doktora habilitowanego, nosi tytuł „Wpływ stabilizacji elektrostatycznej, sterycznej oraz mieszanej na morfologię nanocząstek metali szlachetnych wytwarzanych metodą hydrometalurgiczną” i składa się z cyklu dziesięciu publikacji, z których wszystkie ukazały się w czasopiśmie z tak zwanej listy filadelfijskiej, w okresie 2013 – 2019 a więc niedawno. Spośród 10 prac włączonych do tego cyklu Habilitantka jest pierwszym autorem w 6, a autorem do korespondencji w 4 – w jednym przypadku (publikacja oznaczona A3) Habilitantka jest jedynym autorem. W przypadku wszystkich pozostałych prac Habilitantka przedstawiła odpowiednie oświadczenia współautorów, określające ich udział przy tworzeniu publikacji, równocześnie w przypadku wszystkich publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego Habilitantka określiła zakres prac jakie wykonała przy przygotowaniu publikacji oraz ilościowo (w procentach) swój własny udział.

Habilitantka zaproponowała następującą hipotezę badawczą: „zonglując parametrami kinetycznymi oraz odpowiednim doбором stabilizacji można wpływać na morfologię, a to z kolei zdeterminuje właściwości cząstek i w konsekwencji ich przydatność do konkretnych zastosowań”. W związku z tym za główny cel badań przyjęła znalezienie relacji pomiędzy parametrami kinetycznymi i zastosowanym rodzajem stabilizacji a morfologią otrzymywanych materiałów.

Tematyka badawcza, którą obrała sobie Habilitantka jest bardzo aktualna i ważna. Wyjątkowe właściwości materii w stanie rozdrobnienia nanometrycznego, wynikające, między innymi, z niezwykle silnego rozwinięcia powierzchni oraz występowania efektów kwantowych powodują, że pomimo wysokiej ceny metali szlachetnych nanocząstki tych metali (i nie tylko metali szlachetnych) znalazły bardzo szerokie zastosowanie w wielu dziedzinach gospodarki, medycyny a nawet sztuki. Przykładem niezwykłych właściwości nanocząstek metali szlachetnych może być aktywność katalityczna nanocząstek złota w reakcji utlenienia tlenku węgla do ditlenku węgla w temperaturze pokojowej, której nie wykazuje złoto w postaci litego metalu. Równocześnie badanie właściwości nanocząstek wymaga zastosowania wysokospecjalistycznej aparatury naukowej i zaawansowanych metod badawczych, daje więc możliwości wykazania swoich kompetencji naukowych. Można więc powiedzieć, że w przypadku pracownika naukowego uczelni technicznej jest to wręcz tematyka idealna. Polska jest znaczącym w skali światowej producentem metali szlachetnych, co jest dodatkowym bodźcem do zajęcia się ich zastosowaniami. Co więcej, zespół naukowy w którym pracuje Habilitantka, kierowany przez długie lata przez profesora Krzysztofa Fitznera, od dawna zajmuje się, we współpracy z polskim przemysłem, zagadnieniami otrzymywania, odzyskiwania i zastosowania metali szlachetnych, notując na tym polu liczne sukcesy, również o charakterze komercyjnym (patenty, wdrożenia). Można więc powiedzieć, że Habilitantka pracowała w doskonałym otoczeniu naukowym.

Sumaryczny IF dla cyklu publikacji stanowiących osiągnięcie naukowe wynosi bez mała 20. Cykl ten rozpoczyna obszerna treściowo publikacja (**A1**), w której prześledzono wpływ różnych czynników (temperatura, początkowe stężenia prekursora i reduktora, stężenie jonów Cl^-), na kinetykę tworzenia nanocząstek złota w reakcji jonów chlorozłocianowych z kwasem askorbinowym, przy czym kwas askorbinowy pełnił równocześnie rolę stabilizatora elektrostatycznego. Stosując model matematyczny wzrostu nanocząstek Finke – Watzky Habilitantka wyznaczyła stałe szybkości poszczególnych etapów procesu. Związek tej pracy z przedstawionym powyżej tematem osiągnięcia naukowego jest raczej pośredni, nie jest w niej dyskutowana morfologia otrzymanych nanocząstek, aczkolwiek włączenie tej pracy do cyklu prac stanowiących osiągnięcie naukowe uważam za uzasadnione, gdyż istnienie związku pomiędzy kinetyką procesu tworzenia nanocząstek a ich morfologią wydaje się być oczywistym. Co więcej, wyniki badań przedstawionych w tej pracy wykorzystane zostały w pracach późniejszych.

Dopiero druga z prac przedstawionych jako składniki osiągnięcia naukowego (**A2**) pokrywa się tematycznie z przedmiotem rozprawy. To właśnie we wstępie do tej pracy Habilitantka sformułowała zasadniczą hipotezę badawczą swojej rozprawy habilitacyjnej, pisząc (moje tłumaczenie z angielskiego): „Coraz więcej i więcej doniesień świadczy o tym, że również kształt (nanocząstek – P.N.) ma wpływ na wydajność katalizowanych przez nie reakcji [19 – 21]. W związku z tym bardzo istotne jest zrozumienie które parametry należy kontrolować, aby otrzymać cząstki o pożądanym kształcie. Co więcej, byłoby niezwykle celowe znalezienie takiego układu reakcyjnego, który pozwalał by na uzyskanie cząstek o

dowolnym kształcie, bez konieczności dokonywania bardzo znacznych modyfikacji w procesie syntezy.” W omawianej pracy zastosowano bardzo prosty układ, ten sam którego badaniu poświęcona była poprzednia praca, mianowicie kwas tetrachlorozłotowy i kwas L-askorbinowy. Planując doświadczenia wykorzystano dane kinetyczne dotyczące poszczególnych etapów procesu, wyznaczone w poprzedniej pracy (A1). W większości przypadków otrzymano cząstki sferyczne, o różnych wymiarach. Otrzymano również cząstki o kształcie kwiatów, w tym również cząstki o symetrii pięciokątnej, co jest niezwykle rzadkie. Autorzy pracy pokazali, że zmieniając jedynie stężenia reagentów można w kontrolowany sposób otrzymać nanocząstki o różnych kształtach i różnej wielkości.

W następnej publikacji, w której Habilitantka jest jedynym autorem (A3), przedstawiono wyniki badania wpływu dwóch stabilizatorów sterycznych: poliwinylpirolidonu i poli(alkoholu winylowego) i stabilizacji elektrostatycznej (kwas L-askorbinowy) a także równoczesnego zastosowania obu rodzajów stabilizacji na przebieg procesu otrzymywania nanocząstek złota i platyny na drodze redukcji kwasu tetrachlorozłotowego(III) i heksachloroplatynowego(IV) kwasem L-askorbinowym i borowodorkiem sodu. Określono wpływ rozmaitych parametrów prowadzenia procesu na jego przebieg, wyznaczono stałe szybkości poszczególnych etapów procesu i wpływ obecności stabilizatora na ich wartość. Okazało się, że w przypadku redukcji kwasem L-askorbinowym złota(III) obecność stabilizatora ma niewielki wpływ na pierwszy etap procesu (redukcja Au(III) do Au(I)), natomiast wpływa bardzo silnie na drugi etap (redukcja Au(I) do złota metalicznego). Nieco inaczej sytuacja wygląda w przypadku użycia borowodoru sodu, ale ogólnie użycie stabilizatora zmienia w bardzo znacznym stopniu kinetykę procesu tworzenia nanocząstek. W przypadku otrzymywania nanocząstek Pt stwierdzono że oba zastosowane stabilizatory steryczne oddziałują na przebieg procesu w różny sposób, ale ich zastosowanie prowadzi do otrzymania monodispersyjnych roztworów koloidalnych nanocząstek Pt, podczas gdy zastosowanie stabilizacji elektrostatycznej prowadzi do otrzymania roztworów polidispersyjnych. W pracy tej Habilitantka nie badała wpływu parametrów prowadzenia procesu na kształt nanocząstek, ograniczył się do badania ich wpływu na wielkość nanocząstek. Pokazała, że zmieniając parametry prowadzenia procesu redukcji można zmieniać końcowe rozmiary nanocząstek w bardzo szerokich granicach.

Dwie następne publikacje (A4 i A5) opisują badania nad możliwością zastosowania nanocząstek złota w medycynie. W pracach badano reakcję organizmów myszy laboratoryjnych na wprowadzenie różnymi drogami (dożylnie lub przez przewód pokarmowy) do ich ustroju nanocząstek złota. Stwierdzono, że nanocząstki gromadzą się w wątrobie i wywierają wpływ na funkcjonowanie różnych organów, co stwarza możliwości zastosowania ich w medycynie. W tych pracach udział Habilitantki ograniczył się do syntezy i charakterystyki nanocząstek. Aż chciałoby się w tym miejscu napisać, że Habilitantka w badaniach przedstawionych w pracach A4 i A5 wykorzystywała do zaplanowania syntez nanocząstek złota użytych potem w doświadczeniach na zwierzętach wiedzę i dane uzyskane w poprzednich pracach (publikacje A1, A2 i A3), w szczególności dane dotyczące kinetyki poszczególnych procesów. Taki przebieg procesu twórczego sugeruje nawet Habilitantka w swoim autoreferacie (strony 14 i 15). Niestety tak nie było, ponieważ prace A1, A2 i A3 ukazały się, kolejno, w latach: 2017, 2018 i 2019 a prace A4 i A5 w latach: 2013 i 2015. Byłoby bardziej naturalnie, gdyby Habilitantka ułożyła prace przedstawione jako osiągnięcie naukowe, które ma się stać podstawą do uzyskania stopnia naukowego doktora habilitowanego, w porządku chronologicznym.

Również następną pracą (**A6**) poświęconą była potencjalnym możliwościom zastosowania nanocząstek, w tym przypadku nanocząstek srebra, w medycynie. Habilitantka opracowała jednoetapową syntezę nanocząstek srebra funkcjonalizowanych L-cysteiną, który to związek posłużył równocześnie jako stabilizator steryczny. Użycie stabilizatora pozwoliło otrzymać roztwory nanocząstek o wysokim stężeniu (10 g dm^{-3}), przy czym nanocząstki te okazały się biokompatybilne. Jest to jedyna praca w cyklu prac zaliczonych do osiągnięcia naukowego, która dotyczy nanocząstek srebra.

Kolejną pracę (**A7**) poświęciła Habilitantka syntezie nanocząstek palladu. Metal ten wzbudza bardzo duże zainteresowanie gdyż posiada właściwości katalityczne podobne do platyny, ale jest znacznie od platyny tańszy. Habilitantka przeprowadziła bardzo szeroko zakrojone badania zależności przebiegu procesu formowania się nanocząstek Pd od parametrów jego prowadzenia, takich jak stężenia reagentów siła jonowa roztworu czy temperatura. Otrzymane przez Habilitantkę nanocząstki były w znacznym stopniu monodispersyjne a różniły się rozmiarami, w zależności od parametrów prowadzenia syntezy, bardzo znacznie (od $\sim 10 \text{ nm}$ do $\sim 100 \text{ nm}$). Przyjmując, jak w pozostałych pracach wchodzących w skład osiągnięcia naukowego dwuetapowy mechanizm tworzenia nanocząstek, który zaproponowali Finke i Watzky Habilitantka wyznaczyła zależność stałych szybkości poszczególnych etapów procesu od takich parametrów prowadzenia procesu jak siła jonowa czy stężenie początkowe reagentów. Z zależności wyznaczonych stałych szybkości of temperatury wyznaczyła funkcje termodynamiczne procesu aktywacji. Zgromadzone przez Habilitantkę dane pozwalają zaplanować syntezę tak aby otrzymać nanocząstki o z góry zaplanowanych wymiarach.

Jak już wspominałem zainteresowanie nanocząstkami palladu wynika w znacznej mierze z jego właściwości katalitycznych. Oczywiście katalizatory, praktycznie rzecz biorąc, nigdy nie są używane w czystej postaci, zwykle osadza się je na odpowiednim nośniku. W pracy **A8** Habilitantka wykorzystwała swoje doświadczenia w zastosowaniu mikroreaktora przepływowego, zdobyte w czasie stażu w Instytucie Mikrotechniki w Mainz (Niemcy) oraz doświadczenia zdobyte w trakcie wykonywania pracy doktorskiej, która dotyczyła właśnie zastosowania mikroreaktora przepływowego do syntezy nanocząstek, a także dane z wcześniejszej swojej pracy (A7), w której badała kinetykę redukcji chlorkowych kompleksów palladu kwasem L-askorbinowym, do zaprojektowania procesu syntezy nanocząstek Pd o kontrolowanej wielkości i (w pewnym stopniu) kształcie a także osadzenia ich na nośniku w postaci włókien węglowych. Zarówno otrzymywanie nanocząstek jak i ich osadzanie odbywało się w jednym cyklu w reaktorze przepływowym. Habilitantka otrzymała cząstki o zróżnicowanej wielkości i kształcie (kuli, sześcianu lub piramidy). Wyniki osadzania w mikroreaktorze przepływowym porównała Habilitantka z wynikami osadzania w reaktorze okresowym – okazało się, że w mikroreaktorze przepływowym stopień pokrycia włókien węglowych katalizatorem (nanocząstki Pd) był znacznie wyższy.

W następnej publikacji **A9** opisana jest synteza nanocząstek platyny w mikroreaktorze przepływowym. Zastosowano podwyższoną temperaturę (105°C) i konieczne w takim przypadku ciśnienie wsteczne. Zastosowanie podwyższonej temperatury było w tym przypadku kluczowe, ponieważ bardzo znacząco przyspieszyło przebieg procesu. Stosując jako stabilizator steryczny poliwinylpiperolidon lub poli(alkohol winylowy) autorzy pracy otrzymali nanocząstki platyny o średnicy 3 i 4 nm odpowiednio. Roztwór tych nanocząstek był stabilny w ciągu kilku dni, po dłuższym czasie obserwowano tworzenie się aglomeratów dochodzących do 60 nm.

W publikacji **A10** opisano syntezę nanocząstek typu rdzeń-otoczka (core-shell), w których rdzeń tworzyły agregaty nanocząstek platyny stabilizowane poli(alkoholem winylowym) otoczone warstwą palladu, na którą nałożona była z kolei warstwa złota. Syntezę prowadzono w mikroreaktorze przepływowym, w jednym etapie, wprowadzając kolejno odpowiednie odczynniki. Co prawda trudno powiedzieć jakie zastosowanie mogłyby mieć takie twory, ale na pewno jest to piękny przykład inżynierii materiałowej w dosłownym tych słów znaczeniu, czyli świadomego i planowego wytwarzania pożądanych obiektów o z góry założonej strukturze.

Omówione powyżej 10 publikacji, które Habilitantka przedstawiła do oceny jako osiągnięcie naukowe, zawiera bardzo wartościowy materiał naukowy a ich opublikowanie w niewątpliwy sposób przyczyniło się do rozwoju nauki w zakresie metalurgii. Autorka postawiła bardzo śmiałą tezę, że procesem otrzymywania nanocząstek metali szlachetnych da się świadomie kierować zmieniając w z góry zaplanowany sposób wartości parametrów syntezy i tezę tę udowodniła.

Ocena istotnej aktywności naukowej Habilitantki nie związanej z postępowaniem habilitacyjnym

Zarówno praca magisterska jak i praca doktorska Habilitantki dotyczyły tematyki zbliżonej do tematyki będącej przedmiotem osiągnięcia naukowego które ma się stać podstawą do uzyskania stopnia naukowego doktora habilitowanego, a Habilitantka jest poza tym współautorką wielu publikacji, które dotyczą otrzymywania i charakterystyki nanocząstek metali szlachetnych, a więc tematyki bliskiej tematyce osiągnięcia naukowego, ale nie weszły w jego skład. Praca dyplomowa magisterska Habilitantki dotyczyła kinetyki redukcji kompleksu platyny: *cis*-[PtCl₄(NH₃)₂] za pomocą kwasu L-askorbinowego, a praca doktorska syntezy nanocząstek platyny i złota w mikroreaktorach. W obu pracach promotorem był profesor Krzysztof Fitzner. W związku z tym charakteryzując dorobek naukowy Habilitantki trudno jest rozdzielić jej aktywność na związaną i nie związaną z przewodem habilitacyjnym. Z prac nie związanych z tematyką habilitacji warto wspomnieć udział Habilitantki w badaniach nad odzyskiwaniem złota i innych metali szlachetnych z roztworów na drodze sorpcji na odpowiednio dobranych sorbentach (6 publikacji z tak zwanej listy filadelfijskiej). Jest to tematyka bardzo ważna z praktycznego punktu widzenia.

J. E. Hirsch, pomysłodawca wskaźnika charakteryzującego dorobek naukowy, nazwanego później jego nazwiskiem napisał, iż karierę naukową można uznać za udaną, jeżeli wskaźnik ten jest bliski liczby lat przepracowanych w nauce. Habilitantka praktycznie rzecz biorąc spełniła ten warunek, gdyż w niecałe 12 lat po rozpoczęciu studiów doktoranckich osiągnęła HI=11, a wskaźnik cytowalności jej prac (liczba cytowań podzielona przez liczbę opublikowanych prac) wynosi ponad 13 (dane według bazy Web of Science core collection na dzień 28.08.2019). Świadczy to o tym, że jej prace cieszą się uznaniem społeczności naukowej, czemu nie należy się dziwić, gdyż jak już wspominałem Habilitantka zajmuje się bardzo istotną tematyką naukową. O jej rozpoznawalności w skali międzynarodowej świadczy również fakt, iż 15 razy była recenzentką manuskryptów publikacji przesłanych do druku w czasopismach indeksowanych przez JCR. Habilitantka jest autorką lub współautorką 43 publikacji (35 po doktoracie) w tym 26 w czasopismach z tzw. listy filadelfijskiej, oraz 2 publikacji w materiałach konferencyjnych. Habilitantka jest również współautorką 3 patentów oraz dwóch zgłoszeń patentowych, co jest warte podkreślenia w przypadku osoby starającej się o tytuł doktora habilitowanego w dziedzinie nauk technicznych. Dwukrotnie pełniła funkcję kierownika projektu (grantu) a w 4 projektach

(grantach) brała udział jako główny wykonawca. Brała aktywny udział w 8 międzynarodowych konferencjach. Corocznie brała udział w realizacji badań statutowych Katedry Fizykochemii i Metalurgii Metali Nieżelaznych na Wydziale Metali Nieżelaznych AGH.

Habilitantka wykazywała zainteresowanie pracą naukową już w okresie studiów, biorąc aktywny udział w pracach koła naukowego De Re Metalica przy AGH, gdzie zajmowała się zagadnieniami z dziedziny metalurgii. W 2008 roku, w trakcie 168 konferencji Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Metali Nieżelaznych w Polsce otrzymała I nagrodę SITMN za najlepsze wyniki w nauce. Będąc jeszcze studentką odbyła dwumiesięczny staż naukowy w Instytucie Maxa Plancka w Düsseldorfie. Ukończyła również dwuletni kurs pedagogiczny w Studium Pedagogicznym AGH. W trakcie studiów doktoranckich, które odbyła w Katedrze Fizykochemii i Metalurgii Metali Nieżelaznych na Wydziale Metali Nieżelaznych Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie odbyła 9-miesięczny staż w Instytucie Mikrotechniki w Mainz (Niemcy), gdzie zdobyła doświadczenie w zakresie mikroreaktorów przepływowych. Habilitantka podtrzymuje nawiązane w trakcie tego stażu kontakty naukowe z profesorem Hesselem z Uniwersytetu w Adelaide (Australia), nawiązała również kontakty naukowe z grupą dr Csapo z Uniwersytetu w Szeged (Węgry). Współpracuje również z kilkoma instytucjami naukowymi z Polski, między innymi z kilkoma grupami badawczymi z Uniwersytetu Jagiellońskiego, z Mennicą Państwową czy ACMiN AGH.

Działalność dydaktyczna i popularyzatorska

Będąc zatrudniona na etacie pracownika naukowo- dydaktycznego prowadziła zajęcia (ćwiczenia laboratoryjne, rachunkowe, seminaria) z następujących przedmiotów: Chemia, Chemia ogólna, Podstawy chemii, Transport masy i ciepła, Hydrometallurgical methods for transition metals, Nanomaterials and nanocomposites, Principles of nanotechnology for engineers. Była promotorką 2 prac magisterskich (obie wyróżnione w konkursie „Diamenty AGH”) i 12 prac inżynierskich studentów AGH oraz recenzentką 6 prac inżynierskich. Angażowała się również w działalność popularyzatorską, biorąc udział w Festiwalu Nauki, Dniach Otwartych AGH czy w programie AGH Junior gdzie organizowała warsztaty „Czary-mary, hokus-pokus” popularyzujące naukę wśród najmłodszych dzieci.

Biorąc pod uwagę powyższe stwierdzam, iż osiągnięcia naukowe dr inż. Magdaleny Luty-Błocho oraz jej aktywność naukowa spełniają kryteria określone w Ustawie o stopniach i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2017 poz. 1789) oraz Rozporządzeniu Ministra Nauki i Szkolnictwa Wyższego w sprawie szczegółowego trybu i warunków przeprowadzania czynności w przewodzie doktorskim, postępowaniu habilitacyjnym oraz postępowaniu o nadanie tytułu profesora (Dz. U. z 2018, poz. 261) w zakresie dotyczącym postępowania o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego i wnioskuje do Rady Wydziału Metali Nieżelaznych AGH w Krakowie o nadanie dr inż. Magdalenie Luty-Błocho stopnia naukowego doktora habilitowanego w dziedzinie Nauk Technicznych, w dyscyplinie Metalurgia.