

AUTOREFERAT

dr inż. Magdalena Luty-Błocho

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie

Wydział Metali Nieżelaznych

1. Imię i nazwisko:

Magdalena Luty-Błocho

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania, tytułu rozprawy doktorskiej i nazwisk osób, które pełniły funkcję promotora i recenzentów:

Doktor nauk technicznych

Kierunek: Metalurgia

Tytuł pracy: Synteza nanocząstek złota oraz platyny w mikrosystemach

Data obrony: 3 lipca 2012

Miejsce: Akademia Górniczo – Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie,
Wydział Metali Nieżelaznych

Promotor: prof. dr hab. inż. Krzysztof Fitzner

Recenzenci: dr hab. inż. Leszek Blacha, prof. nadzw., Politechnika Śląska
prof. dr hab. Konrad Szaciłowski, Akademia Górniczo-Hutnicza im.
Stanisława Staszica w Krakowie

Magister inżynier

Kierunek: Metalurgia

Tytuł pracy: Kinytyka redukcji kompleksu Pt(IV) *cis*-[PtCl₄(NH₃)₂] za pomocą kwasu L-askorbinowego

Data obrony: 28 czerwca 2007

Miejsce: Akademia Górniczo – Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie,
Wydział Metali Nieżelaznych

Promotor: prof. dr hab. inż. Krzysztof Fitzner

Recenzent: dr hab. inż. Krzysztof Paclawski

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

Adiunkt

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Metali Nieżelaznych, Katedra Fizykochemii i Metalurgii Metali Nieżelaznych

06.2014 – obecnie

Asystent

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Metali Nieżelaznych, Katedra Fizykochemii i Metalurgii Metali Nieżelaznych

10.2011 – 05.2014

4. Wskazanie osiągnięcia naukowego, uzyskanego po otrzymaniu stopnia doktora, stanowiącego znaczny wkład w rozwój dyscypliny Metalurgia zgodnie z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki.

a. tytuł osiągnięcia naukowego

**WPLYW STABILIZACJI ELEKTROSTATYCZNEJ, STERYCZNEJ ORAZ
MIESZANEJ NA MORFOLOGIĘ NANOCZĄSTEK METALI
SZLACHETNYCH WYTWARZANYCH METODĄ HYDROMETALURGICZNĄ**

b. wykaz prac naukowych, dokumentujących osiągnięcie (osiągnięcia) naukowe, stanowiące podstawę ubiegania się o stopień doktora habilitowanego

Wykaz prac naukowych

A1. M. Luty-Błocho, M. Wojnicki, K. Fitzner, Gold nanoparticles formation via Au(III) complex ions reduction with L-ascorbic acid, *International Journal of Chemical Kinetics*, 49 (2017) 11, 789–797.

(Impact Factor: 1.416)

(Lista MNiSW: 20)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu części eksperymentalnej, wykonaniu wszystkich eksperymentów związanych z kinetyką formowania nanocząstek złota. Opisałam oraz zinterpretowałam otrzymane wyniki. Mój udział szacuję na 85%.

A2. M. Luty-Błocho, M. Wojnicki, J. Grzonka, K.J. Kurzydłowski, K. Fitzner, *Linking the gold nanoparticles formation kinetics with their morphology*, International Journal of Chemical Kinetics 50 (2018) 3, 204–214.

(Impact Factor: 1.416)

(Lista MNiSW: 20)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu części eksperymentalnej oraz wykonaniu wszystkich eksperymentów. Opisałam oraz zinterpretowałam otrzymane wyniki. Mój udział szacuję na 75%.

A3. M. Luty-Błocho “*The influence of steric stabilization on process of Au, Pt nanoparticles formation*”, Archive of Metallurgy and Materials 64 (2019), 1, 55-63.

(Impact Factor: 0.652)

(Lista MNiSW: 30)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu części eksperymentalnej, wykonaniu wszystkich eksperymentów, zredagowaniu manuskryptu. Opisałam oraz zinterpretowałam otrzymane wyniki. Mój udział to 100%.

A4. M. Wojnicki, M. Luty-Błocho, Marek Bednarski, Magdalena Dudek, Joanna Knutelska, Jacek Sapa, Małgorzata Zygmunt, Gabriel Nowak, Krzysztof Fitzner, *Tissue distribution of gold nanoparticles after single intravenous administration in mice*, Pharmacological Reports 65 (2013) 4, 1033–1038.

(Impact Factor: 2.165)

(Lista MNiSW: 25)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zredagowaniu części manuskryptu, wykonaniu syntezy nanocząstek złota oraz przygotowaniu próbek do analiz na ICP-MS. Mój udział szacuję na 35%.

A5. M. Bednarski, M. Dudek, J. Knutelska, L. Nowiński, J. Sapa, M. Zygmunt, G. Nowak, M. Luty-Błocho, M. Wojnicki, K.Fitzner, M. Tęśiorowski, *The influence of the route of administration of gold nanoparticles on their tissue distribution and basic biochemical parameters*, Pharmacological Reports 67 (2015) 3, 405–409.

(Impact Factor: 2.251)

(Lista MNiSW: 25)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zredagowaniu części manuskryptu, wykonaniu syntezy nanocząstek złota oraz przygotowaniu próbek do analiz na ICP-MS. Mój udział szacuję na 30%.

A6. M. Wojnicki, M. Luty-Błocho, M. Kotańska, M. Wytrwał, T. Tokarski, A. Krupa, M. Kołaczkowski, A. Bucki and M. Kobielski, *Novel and effective synthesis protocol of AgNPs functionalized using L-cysteine as a potential drug carrier* Naunyn Schmiedebergs Arch Pharmacol. 391 (2018) 2, 123–130.

(Impact Factor: 2.558)

(Lista MNiSW: 25)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu metody syntezy nanocząstek srebra o wysokim stężeniu oraz dokonałam ich analizy. Opisałam oraz zinterpretowałam otrzymane wyniki. Zredagowałam część manuskryptu (materials and methods, results, conclusions). Mój udział szacuję na 64%.

A7. M. Wojnicki, K. Fitzner, M. Luty-Błocho, *Kinetic studies of nucleation and growth of palladium nanoparticles*, Journal of Colloid and Interface Science 465 (2016) 190–199.

(Impact Factor: 4.233)

(Lista MNiSW: 30)

Zaplanowałam i wykonałam wszystkie eksperymenty. Opisałam mechanizm tworzenia się nanocząstek palladu, wyznaczyłam parametry kinetyczne oraz zinterpretowałam otrzymane wyniki. Zredagowałam manuskrypt. Mój udział szacuję na 90%.

A8. M. Luty-Błocho, M. Wojnicki, G. Włoch, K. Fitzner, *Green method for efficient PdNPs deposition on carbon carrier in the microreactor system*, Journal of Nanoparticles research, 20 (2018) 239.

(Impact Factor: 2.127)

(Lista MNiSW: 30)

Mój udział w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu i wykonaniu wszystkich eksperymentów dotyczących syntezy nanocząstek palladu w mikroreaktorze. Opisałam oraz zinterpretowałam otrzymane wyniki. Zredagowałam manuskrypt. Mój udział szacuję na 85%.

A9. M. Luty-Błocho, M. Wojnicki, J. Grzonka, K.J. Kurzydłowski, *The synthesis of stable platinum nanoparticles in the microreactor*, Archives of Metallurgy and Materials 59 (2014) 2, 509–512

(Impact Factor: 1.09)

(Lista MNiSW: 25)

Mój udział w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu i wykonaniu wszystkich eksperymentów dotyczących syntezy nanocząstek platyny w mikroreaktorze oraz w reaktorze okresowym. Opisałam oraz zinterpretowałam otrzymane wyniki. Zredagowałam manuskrypt. Mój udział szacuję na 75%.

A10. M. Luty-Blocho, M. Wojnicki, *Single-step synthesis of onion-like Au-Pd-PtNPs nanoparticles using microflow system*, Journal of Flow Chemistry, 5(2015) 4, 197–200

(Impact Factor: 1.942)

(Lista MNiSW: 30)

Mój udział w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu i wykonaniu eksperymentów polegających na syntezie nanomateriału w mikroreaktorze. Opisałam oraz zinterpretowałam otrzymane wyniki. Zredagowałam część manuskryptu (paragraf 1, 2 oraz 3). Mój udział szacuję na 50%.

Zastosowane techniki badawcze

Przedstawione osiągnięcie (A1-A10) zostało zrealizowane w wykorzystaniu następujących metod pomiarowych.

▪ Spektroskopia UV-Vis

W celu analizy morfologii a także kinetyki poszczególnych etapów (redukcja, zarodkowania, wzrost cząstek) w tworzeniu nanocząstek metali wykorzystywałam spektrofotometrię UV-Vis. Metoda ta jest powszechnie wykorzystywana do analizy barwnych roztworów jak i obserwacji tworzenia fazy metalicznej w roztworze. W swoich badaniach wykorzystywałam dwa typy spektrofotometrów. Pierwszy z nich to spektrofotometr UV-Vis (Shimadzu, Japonia), który wykorzystywałam głównie do rejestracji widm charakterystycznych reagentów (jonów metalu, reduktora) oraz plazmonów. Drugi zaś to spektrofotometr typu „Stopped-flow” (SX 20, Applied Photophysics, UK.) czyli tzw. zatrzymanego przepływu, który użyłam zarówno do śledzenia i rejestracji przebiegu szybkich reakcji (rzędu ms) związanych z powstawaniem cząstek jak również ich plazmonów. Oba urządzenia pracowały w zakresie UV-Vis, tzn. od 190 do 900nm i wyposażone były w celę pomiarową z możliwością zmiany długości drogi optycznej. Pomiar w tych urządzeniach polegał na umieszczeniu próbki pomiarowej (zawierającej badany roztwór) oraz referencyjnej (zawierającej rozpuszczalnik) oraz przepuszczanie przez nie monochromatycznej wiązki światła o różnej długości fali. Przy czym pomiar w spektrofotometrze „Stopped-flow” polegał na umieszczeniu reagentów w rezerwarach, natomiast ich mieszanie następowało automatycznie w celi pomiarowej. W wyniku pomiaru, część emitowanego światła I_0 przechodząc przez badaną próbkę zostaje pochłonięta, natomiast pozostała ilość I trafia do detektora, gdzie podlega zliczeniu. W wyniku analizy otrzymuje się widmo (zależność absorbancji w funkcji długości fali) a korelacja pomiędzy natężeniem wiązki promieniowania monochromatycznego przechodzącego przez jednorodny roztwór badanej substancji jest zgodnie z prawem Lamberta-Beera wprost

proporcjonalna do stężenia analizowanego roztworu C i do grubości warstwy absorbującej (długość drogi optycznej kuwety pomiarowej) l .

Prawo Lamberta-Beera:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot C \cdot l$$

gdzie: I_0 – natężenie promieniowania padającego na próbkę, I – natężenie promieniowania po przejściu przez próbkę, ε - współczynnik absorpcji [$\text{dm}^3/(\text{mol} \cdot \text{cm})$], C – stężenie badanej próbki [mol/dm^3], l – długość drogi optycznej [cm].

Otrzymane widma analizowałam z wykorzystaniem takich programów jak UV-Probe oraz PRO-DATA SX. Natomiast, otrzymane widma charakterystyczne, plazmony czy też krzywe kinetyczne opracowałam z wykorzystaniem programu Origin Pro 8.5.

- Mikroskopia STEM oraz HRTEM

Morfologię otrzymanych materiałów (nanocząstek, materiałów funkcjonalnych) analizowałam z wykorzystaniem mikroskopii skaningowo-transmisyjnej (STEM, z *ang.* Scanning Transmission Electron Microscopy, Hitachi SU70, Japonia) lub wysokorozdzielczej mikroskopii transmisyjnej (HRTEM, z *ang.* High-Resolution Transmission Electron Microscopy, Hitachi HD-2700, 200kV lub HR-TEM-FEI TECNAI TF 20 X-TWIN). Mikroskopia STEM oraz HRTEM należą do podstawowych technik stosowanych w badaniach ciał stałych w nanoskali. Między innymi pozwalają na określenie wielkości, kształtu jak również składu pierwiastkowego badanej próbki. Ponadto, mikroskopia wysokorozdzielcza umożliwia zobrazowanie pojedynczych atomów w komórce elementarnej.

Na podstawie otrzymanych zdjęć mikroskopowych wykonałam analizę dystrybucji rozkładu wielkości cząstek z wykorzystaniem programu ImageJ.

- Metoda dynamicznego rozpraszania światła (DLS, z *ang.* Dynamic Light Scattering)

Morfologię (wielkość, polidispersyjność) cząstek analizowałam metodą DLS (Nano Zeta S, Malvern, UK.). W jej wyniku otrzymywałam wartość promienia hydrodynamicznego, dla którego zależność pomiędzy wielkością cząstek a szybkością ich poruszania (ruchy Browna) jest opisana równaniem Stokesa-Einsteina:

$$R_h = \frac{kT}{6\pi\eta D}$$

gdzie: R_h – wartość promienia hydrodynamicznego cząstki, k – stała Boltzmana, T – temperatura w skali Kelvina, η – lepkość rozpuszczalnika, D – współczynnik dyfuzji.

- Metoda laserowej elektroforezy dopplerowskiej (LDE, z *ang.* Laser Doppler Electrophoresis)

Pomiar wartości potencjału elektrokinetycznego dzeta (ζ) wykonałam przy użyciu Nano Zeta S (Malvern, UK.). Potencjał ten jest wyznaczany na tzw. granicy poślizgu, czyli styku warstwy jonów nieruchomych na cząstce od jej otoczenia. Pomiar polegał na przepuszczaniu wiązki lasera przez kuwetę pomiarową zawierającą badany roztwór w czasie trwania elektroforezy. Wartość potencjału (ζ) był przeze mnie wykorzystany do oceny stabilności wytwarzanych cząstek.

- Dyfrakcja rentgenowska (XRD)

Aby określić krystalografię otrzymanego materiału a tym samym uzyskać informacje na temat wielkości ziarna, użyłam dyfrakcji rentgenowskiej (XRD, z *ang.* X-ray Diffraction).

- Analiza XPS (XPS, z *ang.* X-ray photoelectron spectroscopy, PHI 5000 Versa Probe II, ULVAC-PHI, Chigasaki, Japan)

Metoda ta umożliwia analizę jakościową oraz ilościową wszystkich pierwiastków z wyjątkiem wodoru. Pozwala również na oznaczenie rodzaju wiązań chemicznych, w których biorą udział pierwiastki obecne na powierzchni, umożliwia identyfikację stanów chemicznych pierwiastków.

Ponadto, w celu oznaczania zawartości metalu w badanych próbkach użyłam następujących analizatorów:

- Analizator ICP-MS (z *ang.* Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry, ELAN 6100, Perkin Elmer)
- Analizator MP-AES (z *ang.* Microwave Plasma Atomic Emission Spectroscopy, 4200MP-AES Agilent)

Realizacja dzieła naukowego

Nanocząstki takich metali szlachetnych jak srebro, złoto, pallad oraz platyna są powszechnie stosowane w wielu gałęziach przemysłu, inżynierii chemicznej, procesowej, a także w medycynie. Ich duża aplikacyjność, pomimo wysokiej ceny za 1g kruszcu, wynika z unikalnych właściwości fizykochemicznych nanocząstek m.in. efektu rezonansu plazmonowego oraz zdolności do adsorpcji różnych związków. Sprowadzenie rozmiaru materii do skali *nano* sprawiło, że cena w porównaniu do zużywanych ilości oraz korzyści wynikających z ich zastosowania jest sprawą drugorzędną. Sam proces wytwarzania nanocząstek metali szlachetnych oraz materiałów kompozytowych na ich bazie jest znany od kilku dekad i wciąż pojawiają się na ten temat nowe publikacje. W związku z tym, w literaturze znajdziemy wiele procedur zarówno fizycznych jak i chemicznych, które pozwalają na syntezę materiałów o różnej morfologii (rozmiar, kształt) oraz właściwościach. Pośród nich, najbardziej popularną metodą (z uwagi na prostotę oraz koszty) jest metoda hydrometalurgiczna (chemicznej redukcji), polegająca na redukcji jonów metalu za pomocą odpowiedniego reduktora w środowisku wodnym. W wyniku tego procesu jony metalu zostają zredukowane do metalu na zerowym stopniu utlenienia a w konsekwencji następuje formowanie zarodków. Te z kolei łączą się z sobą tworząc stabilne klastry, które dalej rosną na drodze autokatalitycznej reakcji na ich powierzchni tworząc nanocząstki. Częstki te mogą dalej rosnąć aż do momentu wykończenia substratów w mieszaninie. W konsekwencji mogą utworzyć się stabilne cząstki lub też przejść do osadu. To, jaką formę cząstek otrzymamy, zależy od obecności stabilizatora lub jego braku. Wyróżniamy trzy typy stabilizacji. Są to stabilizacja elektrostatyczna, steryczna oraz mieszana. Pierwsza z nich polega na otaczaniu nanocząstki jonami o ładunku przeciwnym do jej ładunku powierzchniowego. Dzięki temu następuje wytworzenie podwójnej warstwy złożonej z różnoimiennych ładunków, która stabilizuje cząstkę. Druga metoda polega na zastosowaniu stabilizatora sterycznego. Ten typ stabilizacji realizowany jest najczęściej poprzez dodatek polimeru, który na zasadzie adsorpcji fizycznej lub chemicznej przytwierdza się do cząstki blokując jej powierzchnię i tym samym izolując ją od ośrodka w którym się znajduje. Ostatnim typem stabilizacji jest stabilizacja mieszana będąca połączeniem dwóch poprzednich.

Patrząc na trendy widoczne w literaturze, od co najmniej 10 lat poszukuje się procedur wytwarzania, które będą nastawione na konkretną aplikację np. w katalizie czy w medycynie. Biorąc pod uwagę fakt, że na zastosowanie nanocząstek metali szlachetnych w medycynie czy też katalizie mają wpływ właściwości cząstek, moją pracę rozpoczęłam od określenia czynników je determinujących. Z dokonanego przeglądu literatury zgodnie wynikało, że

właściwości nanocząstek są ściśle związane z ich morfologią oraz stabilnością w czasie. Wiadomym też jest, że te z kolei muszą zależeć od kinetyki samego procesu formowania się cząstek uwarunkowanych rodzajem prekursora jonów metalu, typu reduktora (słaby, mocny), ich stężenia początkowego, warunków otoczenia (temperatura, pH, siła jonowa) oraz obecności czynnika stabilizującego. Natomiast w literaturze brak jest danych, które umożliwiłyby powiązanie kinetyki tworzenia cząstek z ich kształtem, rozmiarem, monodispersyjnością czy też stabilnością, a to przecież od tego zależy finalna morfologia cząstek oraz ich właściwości. Wobec tego, zaproponowałam 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.

Ażeby potwierdzić prawdziwość postawionej hipotezy badawczej za **główny cel** badań przyjąłm znalezienie relacji pomiędzy parametrami kinetycznymi, zastosowanym rodzajem stabilizacji na finalną morfologię otrzymanych metodą hydrometalurgiczną materiałów.

W związku z tak postawionym celem, w pierwszej kolejności skupiałm się nad badaniami kinetycznymi.

W pracy stanowiącej załącznik (A1):

M. Luty-Błocho, M. Wojnicki, K. Fitzner, Gold nanoparticles formation via Au(III) complex ions reduction with L-ascorbic acid, *International Journal of Chemical Kinetics*, 49 (2017) 11, 789–797

przedstawiłam szczegółowe dane kinetyczne dotyczące procesu formowania nanocząstek złota otrzymanych metodą hydrometalurgiczną, tj. w wyniku chemicznej redukcji jonów Au(III) za pomocą kwasu L-askorbinowego jako reduktora, a zarazem elektrostatycznego stabilizatora. Podstawowym parametrem, który wpływa na skuteczność działania stabilizacji elektrostatycznej jest zachowanie niskiego stężenia jonów w roztworze tj. wartość siły jonowej poniżej 0.01M. Biorąc pod uwagę, że w pracy Luty-Błocho i wsp. [A1, pozycja 45] opisałam już szczegółowo kinetykę pierwszego etapu, tj. badając redukcję jonów Au(III) do Au(I) metodą spektrofotometryczną, to w pracy (A1) skupiałm się nad zbadaniem kinetyki procesu zarodkowania oraz autokatalitycznego wzrostu cząstek złota. W publikacji tej wykazałam, że stężenie początkowe reagentów (prekursora jonów metalu oraz reduktora), dodatek jonów chlorkowych a także temperatura wpływają na kinetykę zarodkowania i wzrostu. Aby ustalić stałe szybkości tych etapów, proces formowania cząstek złota w czasie zarejestrowałam spektrofotometrycznie. Otrzymane widma (zależność absorbancji w funkcji długości fali)

z charakterystycznym maksimum w zakresie światła widzialnego (tzw. plazmon) są efektem rezonansu plazmonowego cząstek. W zależności od kształtu, rozmiaru a także monodispersyjności cząstek położenie pików plazmonu, jego szerokość oraz intensywność różnią się. Na podstawie otrzymanych plazmonów uzyskałam krzywe kinetyczne (zależność absorbancji w czasie przy określonej długości fali, której odpowiada maksymalna wartość absorbancji) opisujące tworzenie nanometrycznych cząstek. Każdorazowo otrzymałam sigmoidalny charakter krzywych, co dowodzi, że proces wytwarzania cząstek jest złożony z dwóch etapów: pierwszy to wolne zarodkowanie, drugi to szybki autokatalityczny wzrost. W związku z tym do opisu tych zjawisk wykorzystałam model Watzky-Finke, dzięki któremu wyznaczyłam wartości obserwowanych stałych szybkości poszczególnych etapów tj. zarodkowania oraz autokatalitycznego wzrostu cząstek. Ponadto, używając równanie Arrheniusa oraz Eyringa, metodą graficzną (A1, Rys. 4) wyznaczyłam wartości energii aktywacji ($22,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ dla etapu zarodkowania i $30,3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ dla etapu wzrostu), entropii (około $-228 \text{ JK}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ dla etapu zarodkowania i $-128 \text{ JK}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ dla etapu wzrostu) oraz entalpii ($19,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ dla nukleacji oraz $27,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ dla wzrostu cząstek). Wykazałam również, że reakcja dysproporcjonowania (A1, równanie 12) wpłynęła na szybkość powstawania nanocząstek i może mieć wpływ na ostateczną ich morfologię. Wartości obserwowanych stałych szybkości pozwoliły mi na porównanie procesu zarodkowania i wzrostu oraz na wskazanie, który parametr wpływa na szybkość procesu wzrostu a tym samym na morfologię. Wykazałam, że wzrost stężenie początkowego reduktora zwalnia proces zarodkowania, czyli reakcje (A1, równania 6a, b), natomiast przyspiesza autokatalityczny wzrost (A1, równania 7a, b) a tym samym rosną wartości obserwowanych stałych szybkości ($k_{3,\text{obs}}$) (A1, Tabela 1).

W kolejnej pracy, stanowiącej załącznik (A2):

M. Luty-Błocho, M. Wojnicki, J. Grzonka, K.J. Kurzydłowski, K. Fitzner, *Linking the gold nanoparticles formation kinetics with their morphology*, International Journal of Chemical Kinetics 50 (2018) 3, 204–214

skonfrontowałam otrzymane wyniki z badań kinetycznych opisujących proces tworzenia cząstek stabilizowanych elektrostatycznie (załącznik A1) z ich morfologią. W tej pracy wykorzystałam tylko dwa odczynniki (prekursor metalu i reduktor) do syntezy nanocząsteczek złota o różnych kształtach, aby zminimalizować liczbę czynników, które mogłyby wpłynąć na morfologię. Pokazałam w niej, że przy użyciu różnych stężeń odczynników możliwe jest wytwarzanie nanocząstek złota o różnej morfologii (wielkość, kształt) metodą hydrometalurgiczną. Kolor uzyskanego koloidalnego złota zmieniał się z różowego (A2, Rys. 1a,b, Rys. 8b), fioletowego (A2, Rys. 1c, Rys. 8c) na niebieski (A2, Rys. 8a) co odpowiadało

zmianie kształtu cząstek. Otrzymane koloidy analizowałam spektrofotometrycznie (rejestracja plazmonów, A2, Rys. 2, 9) oraz używając mikroskopii HRTEM (weryfikacja kształtu, wielkości). Cenne informacje dostarczyła mikroskopia wysokorozdzielcza, która ostatecznie potwierdziła, że za różowy kolor koloidalnego złota odpowiada sferyczny kształt nanocząstek (A2, Rys. 3), natomiast niebieski zawiera cząstki w kształcie „gwiazd” (A2, Rys. 10). Mieszanina różnych kształtów (polidispersyjność) cząstek (A2, Rys. 12b) odpowiada za fioletowe zabarwienie koloidu. W pracy wykazałam również, że kinetyka procesu zarodkowania i wzrostu jest kontrolowana przez reakcję biegnącą na powierzchni cząstki złota, tj. komproporcjonowanie Au(III) i Au(0) do Au(I), które może być hamowane przez różne stężenie prekursora jonów metalu i reduktora.

Podsumowując, szczegółowa analiza danych kinetycznych z otrzymanymi wynikami z analizy morfologii pokazały, że bardzo wolne zarodkowanie i szybki autokatalityczny wzrost dostarczą monodispersyjnych cząstek. Duży nadmiar reduktora a co za tym idzie też stabilizatora elektrostatycznego w badanym układzie (Au-kwas L-askorbinowy) pozwolił mi na otrzymanie koloidalnego złota o barwie niebieskiej i kształcie przypominającym gwiazdy.

W kolejnej pracy, stanowiącej załącznik (A3):

Magdalena Luty-Błocho “*The influence of steric stabilization on process of Au, Pt nanoparticles formation*”, *Archive of Metallurgy and Materials* 64 (2019), 1, 55-63

z badałam wpływ działania stabilizacji sterycznej oraz braku czynnika stabilizującego na kinetykę poszczególnych etapów, tj. redukcji jonów Au(III) do Au(I), zarodkowania tj. redukcji jonów Au(I) do Au(0) oraz wzrost cząstek. W tym celu spektrofotometrycznie zarejestrowałam krzywe kinetyczne dla każdego etapu reakcji, wyznaczyłam wartości obserwowanych stałych szybkości, które zestawiałam w tabelach (A3, Tabela 2-4) oraz wyznaczyłam metodą DLS wielkość otrzymanych cząstek (A3, Tabela 9). Jako pierwszy przebadałam układ Au(III)-kwas L-askorbinowy, przy czym stabilizujące działanie reduktora „neutralizowałam” poprzez zwiększenie siły jonowej do 0.1M. Natomiast stabilizację steryczną cząstek osiągnęłam poprzez dodatek takich polimerów jak alkohol poliwinylowy (PVA) oraz piroolidon poliwinylowy (PVP), które dodałam do roztworu jonów metalu. W wyniku zmieszania reagentów tj. jonów Au(III) bez lub z dodatkiem polimeru oraz kwasem L-askorbinowym otrzymałam koloidalne złoto. Proces formowania cząstek śledziłam spektrofotometrycznie. Na podstawie zarejestrowanych krzywych kinetycznych (A3, Rys. 2a) wyznaczyłam wartości obserwowanych stałych szybkości ($k_{1,obs}$) dla pierwszego etapu (redukcji jonów Au(III) do Au(I)), które zestawiałam w tabeli (A3, Tabela 2). Otrzymane wyniki wskazują, że jest niewielka

różnica pomiędzy poszczególnymi wartościami obserwowanych stałych szybkości (A3, Tabela 2). To wskazuje, że szybkość reakcji redukcji jonów Au(III) do Au(I) nie zależy w sposób istotny od dodatku sterycznego stabilizatora. Natomiast porównując otrzymane krzywe kinetyczne ilustrujące redukcję jonów Au(III) do Au(I) oraz autokatalityczny wzrost zauważyłam rozbieżności w ich przebiegu (A3, Rys. 2b, A3). Wyznaczone na ich podstawie wartości obserwowanych stałych szybkości ($k_{n,obs}$, $k_{g,obs}$) również się różnią (A3, Tabela 3). W przypadku dodatku polimerów proces zarodkowania oraz autokatalitycznego wzrostu zwalniał, co było związane z działaniem sterycznego stabilizatora (jego adsorpcji na powierzchni cząstek). Powstałe cząstki analizowałam metodą DLS, a wyniki przedstawiłam w tabeli (A3, Tabela 9). Wielkość otrzymanych cząstek różniła się znacząco. W przypadku braku stabilizacji otrzymałam polidispersyjne cząstki, co związane było z postępującą ich agregacją. Natomiast, użycie polimeru pozwoliło na zatrzymanie dalszego wzrostu cząstek, a wartość ich promienia hydrodynamicznego wahała się od ok. 15nm (PVA) do 40nm (PVP). Biorąc pod uwagę fakt, że kwas L-askorbinowy jest znany jako „słaby” reduktor, analogiczną syntezę cząstek wykonałam w tej samej pracy przy użyciu „mocnego” reduktora tj. borowodoru sodu. Podobnie jak w poprzednim układzie przeanalizowałam kinetykę formowania się nanocząstek złota. Spektrofotometrycznie rejestrowałam krzywe kinetyczne (A3, Rys. 4) poszczególnych etapów (redukcji jonów Au(III) do Au(I), zarodkowania oraz autokatalitycznego wzrostu) oraz na ich podstawie wyznaczyłam obserwowane wartości stałych szybkości, które zestawiałam w tabeli (A3, Tabela 4). W trakcie badań zauważyłam, że przebieg krzywych kinetycznych dla pierwszego etapu tj. redukcji jonów Au(III) do Au(I) jest bardzo szybki (rzędu ms). To sprawiło, że niemożliwym stało się wyznaczenie na podstawie otrzymanych krzywych zawierających tylko kilka punktów (A3, Rys. 4a) doświadczalnych wartości obserwowanych stałych szybkości. Co więcej, nieoczekiwanie okazało się, że dodatek polimerów do roztworu zawierającego jony metalu wpływa na mechanizm pierwszego etapu reakcji. Rejestrowane krzywe kinetyczne przybierają postać sigmoidy (A3, Rys. 4a), co może świadczyć o złożoności tego etapu z co najmniej dwóch innych. Na podstawie zarejestrowanych krzywych kinetycznych procesu zarodkowania oraz autokatalitycznego wzrostu wyznaczyłam wartości obserwowanych stałych szybkości ($k_{n,obs}$, $k_{g,obs}$), które zestawiałam w tabeli (A3, Tabela 4). Otrzymane wyniki potwierdzają, że dodatek czynnika stabilizującego zwalnia proces zarodkowania oraz autokatalitycznego wzrostu. Analizując morfologię cząstek metodą DLS stwierdziłam, że ich wielkości wynoszą ok. 2-3nm (PVA) oraz 9-10nm (PVP) (A3, Tabela 9). Brak dodatku czynnika stabilizującego powodował wytworzenie cząstek o wielkości ok. 2nm, przy czym w przeciągu kilku godzin obserwowałam dalszą ich

agregację. W związku z tym, potrzebne są szczegółowe dane, które pomogą usystematyzować i uporządkować istniejącą wiedzę. Na podstawie otrzymanych wyników widać wyraźnie wpływ czynnika sterycznego na proces formowania nanocząstek złota metodą hydrometalurgiczną. Dodatek polimeru do prekursora jonów metalu oraz reduktora może wpływać zarówno na kinetykę II i III-go etapu jak również na I-y etap, co do tej pory w literaturze nie było rozważane.

Otrzymane wyniki zawarte w pracach A1-A3 dostarczyły pełnych informacji dotyczących możliwości syntezy nanocząstek złota o określonej morfologii oraz stabilności a tym samym umożliwiły mi przejście do etapu zastosowania wytworzonych cząstek w praktyce. Wiadomym jest z literatury, że nanocząstki (w tym złota) mogą znaleźć zastosowanie w medycynie, na przykład jako czynnik wzmacniający kontrast w trakcie tomografii komputerowej tkanek miękkich, ponieważ posiadają duży współczynnik pochłaniania promieniowania rentgenowskiego oraz efekt rezonansu plazmonowego powierzchni. Ponadto, nanocząstki złota mogą znacznie wzmocnić fluorescencję w oknie terapeutycznym, tym samym dając możliwość wykrywania nowotworu za pomocą obrazowania fluorescencyjnego i rentgenowskiej tomografii komputerowej jako obrazowania w dwóch trybach (A4, pozycja 14, 18, 24). Nanocząstki złota w połączeniu z różnymi ligandami mogą być wykorzystane jako nośniki leków lub genów do komórek w różnych badaniach diagnostycznych i terapeutycznych (A4, pozycja 20).

W związku z tym, dokonałam przeglądu literatury i na jego podstawie zestawiałam wymagania, które są konieczne aby cząstki mogły znaleźć zastosowanie w medycynie. Są to: nietoksyczność zarówno cząstek jak ich otoczenia (reduktor i jego postać utleniona, stabilizator biozgodny), niewrażliwość na zmiany pH, temperatury, siły jonowej, efekt rezonansu plazmonowego (kształt, wielkość cząstek) oraz ich stabilność w czasie. Szczególnie niekorzystny efekt jest związany z zaburzeniem stabilności cząstek w soli fizjologicznej, krwi, itp. Wiadomym jest, że stabilizacja elektrostatyczna nie jest wystarczająca i nie spełni swojej roli w tak zróżnicowanym środowisku. Wobec tego aby zapobiec agregacji cząstek należało użyć sterycznego stabilizatora, na dodatek wykazującego neutralność w stosunku do otaczającego go środowiska. Biorąc pod uwagę powyższe uwarunkowania do dalszych badań wybrałam cząstki wytwarzane metoda hydrometalurgiczną. Jako reduktora jonów Au(III) użyłam kwasu L-askorbinowego a cząstki złota były modyfikowane za pomocą alkoholu poliwinylowego jako sterycznego stabilizatora. Badania medyczne były możliwe przy nawiązaniu współpracy w Wydziale Farmaceutycznym Uniwersytetu Jagiellońskiego, gdzie

wykonano serię badań na myszach oraz szczurach. Wyniki badań opisałam w artykułach stanowiącym załącznik (A4-A5). W obu pracach wykorzystałam nanocząstki złota, które charakteryzują się plazmonem z maksimum absorbancji przy długości fali ok. 530nm oraz o sferycznym kształcie. Cząstki dodatkowo były stabilizowane sterycznie przy użyciu alkoholu poliwinylowego (PVA, m.w. = 67000Da), który jest dopuszczony do stosowania w przemyśle farmaceutycznym. Wielkość koloidalnych cząstek złota (średnica wynosi 25 ± 8 nm) została określona przy użyciu technik HR SEM i DLS; ζ potencjał cząstek ($-5,2 \pm 5,4$ mV) określiłam za pomocą Malvern Zetasizer Nano ZS.

W pracy stanowiącej załącznik **A4**:

Marek Wojnicki, Magdalena Luty-Błocho, Marek Bednarski, Magdalena Dudek, Joanna Knutelska, Jacek Sapa, Małgorzata Zygmunt, Gabriel Nowak, Krzysztof Fitzner, *Tissue distribution of gold nanoparticles after single intravenous administration in mice*, Pharmacological Reports 65 (2013) 4, 1033–1038

przedstawiłam procedurę wytwarzania cząstek oraz ich zateżenia do celów medycznych. Koloidalne złoto w kolorze intensywnie czerwonym (o stężeniu 29.55 mg/l) o wyraźnym plazmonie i symetrycznym rozkładzie piku z maksimum przy 531nm (A4, Rys. 1a), wielkości ok. 25 nm (średnica hydrodynamiczna) o kształcie sferycznym (A4, Rys. 1b) w dawce równej 10 ml zateżonego koloidu na kg osobnika podawano dożylnie myszom rasy Albinos. Po 24h od podania prowadzono analizę na obecność metalu w organach (wątroba, mózg, serce, nerki, żołądek, krew) a otrzymane wyniki zestawiałam w tabeli (A4, Tabela 2). Do analizy zawartości złota w poszczególnych organach wykorzystałam spektrofotometrię mas sprzężonych z plazmą wzbudzona indukcyjnie. W wyniku przeprowadzonych badań wykazałam, że po pojedynczym podaniu dożylnym nanocząstki preferencyjnie gromadziły się w wątrobie (12,7% zastosowanej dawki), podczas gdy w innych narządach kumulowało się około 0,1% lub mniej. Nie mniej jednak widać, że proces rozprowadzania cząstek do organów jest wolny.

W związku z tym w kolejnej pracy, stanowiącej załącznik **A5**:

Marek Bednarski, Magdalena Dudek, Joanna Knutelska, Leszek Nowiński, Jacek Sapa, Małgorzata Zygmunt, Gabriel Nowak, Magdalena Luty-Błocho, Marek Wojnicki, Krzysztof Fitzner, Maciej Tešiorowski, *The influence of the route of administration of gold nanoparticles on their tissue distribution and basic biochemical parameters*, Pharmacological Reports 67 (2015) 3, 405–409

z badałam wpływ sposobu podania cząstek na dystrybucję metalu w tkankach. Doświadczenia prowadzono na dwóch grupach szczurów rasy Wistar. Pierwszej z nich cząstki złota, w dawce ok. 0.36mg/ml na kg osobnika, podawano drogą doustną, drugiej dożylnie. W ciągu 10 dni kolekcjonowano fekalia, celem sprawdzenia sposobu wydalania metalu z organizmu a otrzymane wyniki zestawiałam w tabeli (A5, Tabela 2). U wszystkich badanych zwierząt w trzecim dniu od podania dożylnego dodatkowo zbadano wpływ cząstek na biochemiczne parametry tj. poziomy aminotransferazy alaninowej (ALT), aminotransferazy asparaginianowej (AST), cholesterolu całkowitego (TCh), triglicerydów (TG), glukozy (GLc) i zmniejszania zawartości osocza w krwi (FRAP) a otrzymane wyniki zestawiałam w tabeli (A5, Tabela 3). Natomiast, po 10 dniach metodą ICP-MS analizowałam ilość metalu w poszczególnych organach, a otrzymane wyniki przedstawiłam w tabeli (A5, Tabela 2). Wykazałam, że nanocząstki złota głównie kumulują się w wątrobie, płucach i śledzionie po podaniu dożylnym i tylko nieznacznie są usuwane z organizmu z moczem i kałem. Akumulacja tych nanocząsteczek wpływa na wzrost FRAP i poziomu glukozy odpowiednio do 27% i 73%. To z kolei sugeruje, że podawanie dożylnie cząstek może wywoływać poważne komplikacje medyczne. Z drugiej strony gromadzenie się w wątrobie około 50% wprowadzonych cząsteczek do ciała szczurów jest obiecujące dla fototerapii i otwiera "drzwi" do transportu leków do tego narządu.

W wyniku tych prac (A4-A5) mogę stwierdzić, że nanocząstki złota zredukowane i stabilizowane kwasem L-askorbinowym oraz dodatkowo polimerem mogą być stosowane w organizmach żywych. W trakcie prowadzonych badań nie stwierdzono żadnych stanów zapalnych u myszy/szczurów, które by sugerowały „nietolerancję” organizmu na złoto. Lokalizacja cząstek o sferycznym kształcie i średnicy 25nm w wątrobie może stanowić potencjalną broń w walce z nowotworami właśnie tego narządu. Poza tym, nanocząstki złota mogą zostać wykorzystane jako nośnik leków do wątroby podnosząc wydajność prowadzonej terapii.

W pracy stanowiącej załącznik **A6**:

M. Wojnicki, M. Luty-Błocho, M. Kotańska, M. Wytrwal, T. Tokarski, A. Krupa, M. Kołaczkowski, A. Bucki and M. Kobielski, *Novel and effective synthesis protocol of AgNPs functionalized using L-cysteine as a potential drug carrier* Naunyn Schmiedebergs Arch Pharmacol. 391 (2018) 2, 123–130

przedstawiłam procedurę jednoetapowej syntezy nanocząstek srebra sfunkcjonalizowanych L-cysteiną jako sterycznym stabilizatorem. Określiłam rozkład wielkości cząstek (A6, Rys. 3,

Rys. 4). Krystalografię i właściwości chemiczne badałam metodami XRD, HR-TEM i XPS. Ponadto, zbadalam toksyczność i właściwości drażniące otrzymanych nanocząstek przy użyciu myszy i szczurów jako modelu zwierzęcego. Wyniki wykazały, że dzięki zastosowanej procedurze możliwe jest syntezowanie nanocząsteczek srebra o wąskim rozkładzie ich wielkości. Ponadto stężenie produktu końcowego było wyjątkowo wysokie w porównaniu z innymi znanymi sposobami syntezy. Otrzymane nanocząsteczki nie wykazywały właściwości drażniących ani ostrej toksyczności.

Kolejnym aspektem, który analizowałam w swoich pracach to możliwość zastosowania cząstek takich metali jak pallad i platyna w katalizie. Okazuje się, że proces katalizy wykorzystuje 73,5% światowej produkcji palladu (<https://www.advantagefutures.com/outlook-2016/>) i 50% platyny. Wydaje się również, że popyt na te metale wzrośnie z powodu szybkiego rozwoju branży motoryzacyjnej. Z literatury wiadomo, że najlepsze właściwości katalityczne są związane z wielkością nanocząstek, co wiąże się z wysokim stosunkiem ich powierzchni do objętości. Jednak w przypadku wielu układów katalitycznych wytworzenie samego katalizatora nie jest wystarczające. Równie ważnym aspektem katalizatorów jest zarówno łatwość usuwania ich z mieszaniny reakcyjnej gazu lub fazy ciekłej, jak i ich zdolność do ponownego wykorzystania. W tym celu stosuje się nośnik katalizatora, taki jak węgiel aktywny, Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 . Wybór tych materiałów wynika z ich obojętnego zachowania w różnych środowiskach.

W tym celu dokonałam przeglądu literatury, na podstawie którego wskazałam parametry ważne dla katalizy. Są to: mały rozmiar (duży stosunek powierzchni do zajmowanej objętości), określony kształt, stabilność w czasie, zdolność do adsorpcji na nośniku katalitycznym. Natomiast parametrem nieistotnym jest toksyczność. Mając na uwadze te uwarunkowania rozpoczęłam prace nad syntezą nanocząstek palladu, które mogą wykazywać właściwości katalityczne.

Badania rozpoczęłam od odpowiedniego doboru reduktora oraz typu stabilizacji. Wiadomym jest, że dodatek stabilizatora sterycznego blokuje aktywną katalitycznie powierzchnię cząstki. Takie zachowanie jest typowe i wynika ze sposobu działania stabilizacji sterycznej opartej na adsorpcji (fizycznej lub chemicznej) zachodzącej pomiędzy polimerem a stabilizowaną cząstką. W związku z tym jako reduktora jonów Pd(II) a zarazem stabilizatora wytwarzanych metodą hydrometalurgiczną cząstek użyłam kwasu L-askorbinowego.

W pierwszej kolejności zbadałam kinetykę procesu powstawania nanocząstek palladu, których mechanizm opisałam modelem Watzky-Finke, a wyniki tej pracy przedstawiłam w publikacji oznaczonej jako załącznik **A7**:

Marek Wojnicki, Krzysztof Fitzner, Magdalena Luty-Błocho, *Kinetic studies of nucleation and growth of palladium nanoparticles*, Journal of Colloid and Interface Science 465 (2016) 190–199.

Proces wytwarzania nanocząstek palladu prowadziłam w różnych warunkach: stężenia początkowego reagentów, chlorków, temperatury oraz siły jonowej (A7, Tabela 1). Dla otrzymanych koloidów rejestrowałam poziom zmętnienia (brak plazmonu dla cząstek palladu, A7, Rys. 3b, 5b, 7b, 9b, 12b) oraz krzywe kinetyczne (A7, Rys. 3a, 5a, 7a, 9a, 12a). Z kolei na ich podstawie wyznaczyłam wartości stałych szybkości odpowiednio dla procesu zarodkowania oraz autokatalitycznego wzrostu, które zestawiałam na rysunkach (A7, Rys. 4, 6, 8, 13) oraz w tabeli (A7, Tabela 5). Wielkość cząstek określiłam metodą dynamicznego rozpraszania światła, a otrzymane wyniki zestawiałam w tabelach (A7, Tabela 2-4, 7, 8). Na podstawie otrzymanych rezultatów zaproponowałam mechanizm wytwarzania nanocząstek palladu stabilizowanych elektrostatycznie. Z logarytmicznej postaci równania Eyringa-Polanyiego (A7, równanie 8) wyznaczyłam wartości entalpii aktywacji i entropii dla procesu zarodkowania i wzrostu nanocząstek palladu (A7, Tabela 6).

Na podstawie otrzymanych wyników (A7), wybrałam optymalne warunki do syntezy nanocząstek palladu w mikroreaktorze przepływowym. Pomysł zastosowania mikroreaktora powstał na podstawie wyników uzyskanych w poprzednich moich publikacjach (Zał. 4, II A, poz. 1, 4, 6). Wskazywały one, że prowadzenie procesu w mikroreaktorze, z uwagi na małe wymiary kanałów mikroreaktora, pozwala na precyzyjną kontrolę parametrów procesu, m.in. temperatury. Co więcej cząstki otrzymane w wyniku tak prowadzonej syntezy wykazują wyższą monodispersyjność. W związku z tym proces wytwarzania nanocząstek palladu został „przeniesiony” z reaktora okresowego (synteza w zlewce) do mikroreaktora przepływowego, a otrzymane wyniki przedstawiłam w publikacji stanowiącej załącznik **A8**.

W pracy oznaczonej jako załącznik **A8**:

Magdalena Luty-Błocho, Marek Wojnicki, Grzegorz Włoch, Krzysztof Fitzner, *Green method for efficient PdNPs deposition on carbon carrier in the microreactor system*, Journal of Nanoparticles Research, 20 (2018) 239

przedstawiłam możliwość prowadzenia procesu wytwarzania nanocząstek palladu oraz ich osadzania w jednym cyklu mikroreaktora przepływowego. Taka koncepcja stanowi udoskonalenie obecnie stosowanej techniki, w której cząstki katalityczne wytwarzane są

metodą chemicznej redukcji, a prekursor metalu zostaje zredukowany za pomocą reduktora. Wielkość i kształt utworzonych cząstek może być dodatkowo kontrolowana poprzez zastosowanie stabilizatorów lub ligandów. W kolejnym kroku uformowane cząstki zostają osadzone zazwyczaj na nośniku na drodze impregnacji (A8, Munnik i wsp. 2015). Taki proces jest wieloetapowy, zajmuje wiele czasu i wymaga dalszego oczyszczenia produktu. Pożądanym jest zatem opracowanie stosunkowo taniej i prostej techniki wytwarzania cząstek, która wyeliminuje te wady i skróci czas przygotowania katalizatora. Jednym ze sposobów usprawnienia procesu jest jego transfer z makro do mikroskali, który można realizować w mikrosystemach (A8, Ehrfeld i wsp. 2000). Termin mikrosystem należy rozumieć jako układ złożony z mikroreaktorów, mikserów, mikrokapilar i pomp. Większość zalet mikroreaktora wynika z jego małych wymiarów kanału (wysoki stosunek powierzchni do objętości), które pozwalają na szybkie mieszanie odczynników, bardzo szybki transport ciepła i masy, kontrolowany czas przebywania odczynników w mikrokanałach jest realizowanym przez np. natężenie przepływu i wymiary kanałów, co z kolei gwarantuje niskie zużycie odczynników i generuje niewielką ilość poreakcyjnych odpadów. Poza tym mikrosystem jest elastyczny, ponieważ umożliwia połączenie wielu reaktorów razem. W przypadku, gdy proces wymaga łączenia z sobą wielu reagentów w tym samym lub różnym czasie. Może być również stosowany do procesów wieloetapowych, które wymagają różnych warunków. Mikrosystem pozwala na intensyfikację procesu (A8, Yao i wsp. 2015) i może znaleźć zastosowanie w takich dziedzinach, jak produkcja biopaliw (A8, Madhawan i wsp. 2018), kataliza (A8, Tanimu i wsp. 2017), zielona i zrównoważona synteza, synteza nanocząsteczek (A8, Wojnicki i wsp. 2015, Zhao i wsp. 2011) i ich osadzanie na węglu aktywnym (A8, Luty-Błocho i wsp. 2013) oraz syntezie cząstek metalicznych w roztworze wodnym, nawet w temperaturach powyżej 100°C (A8, Luty-Błocho i wsp. 2014).

W pracy A8, zbadalam warunki niezbędne do uzyskania kompozytu złożonego z nanocząstek palladu osadzanych na włóknach węglowych jako nośnika katalitycznego, a sam proces prowadziłam w układzie przepływowym. Wszystkie etapy związane z redukcją jonów metali, nukleacją i autokatalitycznym wzrostem cząstek oraz ich osadzaniem przeprowadziłam w mikroreaktorze tylko w jednym cyklu. Szybkość przepływu reagentów, tj. jonów metalu oraz reduktora została dobrana na podstawie wyników z badań kinetycznych (załącznik A7). Proces prowadziłam w warunkach różnych stężeń zarówno prekursora metalu jak i reduktora (A8, Tabela 1). W wyniku prowadzonych syntez otrzymałam koloidalny pallad o barwie od jasno brązowej do szarej (A8, Rys. 2). Roztwory zawierające cząstki analizowałam spektrofotometrycznie oraz metodą dynamicznego rozpraszania światła a także mikroskopią

skaningową. Wyniki zestawiałam na rysunkach (A8, Rys. 2-11) oraz w tabelach (A8, Tabela 2-4). W zależności od zadanych warunków otrzymałam nanocząstki o różnej wielkości (promień hydrodynamiczny zmieniał się od 12 do 37 nm) i o różnym kształcie (sferyczny, sześcián, piramida) (A8, Rys. 7). Następnie do układu mikroreaktora przepływowego (A8, Rys. 1) przy wybranych warunkach (A8, Tabela 1) dołączyłam filtr z aktywnymi włóknami węglowymi jako nośnikiem katalizatora. W takim układzie i w warunkach prowadzonej syntezy tj. różnych stężeń reagentów, w temperaturze 40°C wytworzyłam metodą hydrometalurgiczną cząstki palladu, które następnie osadziłam na włóknach węglowych. Zaobserwowałam, że w zależności od parametrów prowadzonego procesu otrzymałam różny stopień pokrycia włókien węglowych przez cząstki metalu (A8, Rys. 10). Przy czym najkorzystniejsze osady (równomierny rozkład cząstek na włóknach) uzyskiwałam dla stężeń jonów Pd(II) wyższych niż 0,2 mM (A8, Rys. 10e-h). W celu porównania wydajności procesu osadzania w mikroreaktorze przepływowym, analogiczną syntezę przeprowadziłam w reaktorze okresowym. Otrzymany koloid analizowałam spektrofotometrycznie, a wygląd włókien z osadzonymi na nich cząstkami dodatkowo analizowałam mikroskopowo. Stopień pokrycia włókien w reaktorze okresowym był znacznie mniejszy w porównaniu do osadzania prowadzonego w mikroreaktorze, co zaprezentowano na rysunku (A8, Rys. 11b).

Podsumowując, zastosowanie mikroreaktora przepływowego umożliwiło zwiększenie efektywności prowadzonego procesu osadzania nanocząstek w porównaniu z procesem impregnacji prowadzonym w reaktorze okresowym (zlewce). Zaprezentowany sposób może stanowić technikę umożliwiającą wytworzenie katalizatora metodą hydrometalurgiczną oraz jego osadzenie na nośniku katalitycznym bezpośrednio po syntezie. Użycie wyłącznie stabilizacji elektrostatycznej nie zablokowało aktywnej powierzchni cząstek. Dodatkowo atutem prowadzenia procesu w jednym cyklu mikroreaktora było skrócenie czasu wytwarzania katalizatora do ok. 10min.

Kolejnym badanym przeze mnie układem były nanocząstki platyny stabilizowane elektrostatycznie, sterycznie lub w sposób mieszany, które otrzymałam metodą hydrometalurgiczną a proces syntezy prowadziłam w reaktorze okresowym lub w mikroreaktorze przepływowym. W celu określenia wpływu stabilizacji sterycznej, elektrostatycznej oraz mieszanej a także warunków przepływu wykonałam badania kinetyczne, a ich wyniki przedstawiłam w pracy stanowiącej załącznik (A3).

W pracy (A3) porównałam z sobą stabilizację elektrostatyczną, steryczną, mieszaną oraz zbadałam ich wpływ na kinetykę wytwarzania nanocząstek platyny. Nanocząstki metalu były

syntezowane metodą hydrometalurgiczną za pomocą dwóch typów reduktorów. Pierwszy z nich to kwas L-askorbinowy, zaliczany do grupy „łagodnych” reduktorów. Drugi zaś to borowodorek sodu, który jest silnym reduktorem wielu jonów metali, niestety jest również zaliczany do grupy toksycznych. Jako stabilizatora nanocząstek platyny zastosowałam stabilizator steryczny (poprzez dodatek do roztworu zawierającego jony metalu polimeru tj. PVA i PVP), elektrostatycznego (kwas L-askorbinowy) oraz stabilizacji mieszanej (elektrosterycznej), będący połączeniem dwóch wcześniejszych składników. W pracy tej kinetykę formowania nanocząstek platyny śledziłam spektrofotometrycznie. W przypadku zastosowania łagodnego reduktora przebieg krzywych kinetycznych dla pierwszego etapu, tj. redukcji jonów Pt(IV) do Pt(II) (A3, Rys. 5a) jak również sigmoidalny charakter opisujący powolne zarodkowanie i szybki autokatalityczny wzrost (A3, Rys. 5b) umożliwił wyznaczenie wartości obserwowanych stałych szybkości (A3, Tabela 5, 6). Zauważyłam, że dodatek PVP do jonów metalu jako sterycznego stabilizatora cząstek w nieznacznym stopniu zwalnia I etap (A3, Tabela 5). Natomiast, dodatek PVA przyspiesza proces redukcji jonów Pt(IV) do Pt(II). Z kolei wyznaczone na podstawie otrzymanych krzywych kinetycznych (A3, Rys. 5a) wartości obserwowanych stałych szybkości dla procesu zarodkowania oraz autokatalitycznego wzrostu są porównywalne (A3, Tabela 6). Metodą DLS wyznaczono wielkość cząstek platyny (A3, Tabela 9). W przypadku stabilizacji elektrostatycznej badana próbka wykazywała polidispersyjność, a otrzymane cząstki ulegały dalszej agregacji. Natomiast dodatek stabilizatorów sterycznych pozwolił na „zatrzymanie” wielkości cząstek na poziomie 3-4nm (A3, Tabela 9). W kolejnym badanym układzie do redukcji jonów platyny wykorzystałam borowodorek sodu. W wyniku zmieszania reagentów otrzymałam nanocząstki bez dodatku czynnika stabilizującego oraz z dodatkiem polimerów (PVA, PVP). Analogicznie jak w poprzednim układzie, rejestrowałam krzywe kinetyczne dla każdego z etapów a otrzymane wyniki przedstawiłam na rysunkach (A3, Rys. 6) oraz w tabelach (A3, Tabela 7,8). Wyznaczone wartości obserwowanych stałych szybkości (A3, Tabela 7) wskazują, że dodatek piroolidonu poliwinylowego do roztworu jonów metalu przyspiesza I-etap w procesie wytwarzania cząstek, który jest związany z redukcją jonów Pt(IV) do Pt(II). To z kolei sugeruje, że mechanizm tego etapu jest złożony i możliwa jest interakcja pomiędzy jonami metalu a polimerem. Wyznaczone wartości obserwowanych stałych szybkości opisujących wolne zarodkowanie ($k_{2,obs}$) wskazują, że proces jest najszybszy w układzie bez dodatku polimeru (A3, Tabela 8). Natomiast, wartości obserwowanych stałych szybkości ($k_{3,obs}$) dla autokatalitycznego potwierdzają, że ten etap biegnie najwolniej w układzie z dodatkiem alkoholu poliwinylowego (A3, Tabela 8). Otrzymane cząstki analizowałam metodą

dynamicznego rozpraszania światła a wyniki zestawiałam w tabeli (A3, Tabela 9). Bez względu na to czy do stabilizacji użyto polimerów czy też **nie to** wielkość cząstek platyny wahała się od ok. 2.5 do 4.5 nm (A3, Tabela 9). Natomiast, w trakcie eksperymentów zaobserwowałam, że cząstki nie zawierające żadnego czynnika stabilizującego w czasie ulegają dalszej agregacji.

W pracy oznaczonej jako złącznik **A9**:

M. Luty-Błocho, M. Wojnicki, J. Grzonka, K.J. Kurzydłowski, *The synthesis of stable platinum nanoparticles in the microreactor*, Archives of Metallurgy and Materials 59 (2014) 2, 509–512

wykorzystałam mikroreaktor przepływowy (A9, Rys. 1), w którym prowadziłam proces wytwarzania nanocząstek platyny metodą hydrometalurgiczną. Celem przyspieszenia samego procesu formowania cząstek, podniosłam temperaturę procesu do 105°C i zastosowałam regulator ciśnienia wstecznego, co zapobiegło gotowaniu się roztworów w mikroreaktorze. W efekcie, czas wytwarzania nanocząstek platyny skróciłam z 40 min. (synteza prowadzona w reaktorze okresowym w temperaturze 40°C) do 6s (synteza w mikroreaktorze). Cząstki platyny otrzymałam w wyniku chemicznej redukcji jonów Pt(IV) za pomocą kwasu L-askorbinowego jako reduktora oraz źródła stabilizacji elektrostatycznej. Dodatkowo do układu mikroreaktora wprowadziłam polimery (PVA lub PVP), które również stabilizowały wytworzone cząstki. Taki dodatek stabilizatora sterycznego był konieczny, ponieważ bez ich dodatku nanocząstki platyny szybko agregowały, a w wyniku tego procesu po kilku dniach na dnie fiołki tworzył się gruboziarnisty osad. Rezultatem prowadzonej syntezy nanocząstek platyny w mikroreaktorze przepływowym były stabilne cząstki. Analiza wielkości cząstek metodą dynamicznego rozpraszania światła oraz wyniki z analizy mikroskopowej (STEM, HRTEM) były zbieżne. Wielkość cząstek wahała się od ok. 3 do 4nm (A9, Tabela 1, Rys. 2) dla analizy wykonanej po 10min. Z czasem obserwowałam postępującą agregację cząstek, którą potwierdziłam wykonując ponowną analizę mikroskopowa oraz DLS. Po 6 dniach od syntezy nanocząstek platyny ich wielkość wahała się od ok. 43 do 59nm (A9, Rys. 4,5, Tabela 1). To z kolei było związane z postępującym procesem „kłaczkowania”, polegającym na łączeniu się cząstek w większe skupiska poprzez łańcuchy polimerowe (A9, Rys. 4, 5).

W pracy oznaczonej jako złącznik **A10**

M. Luty-Błocho, M. Wojnicki, *Single-step synthesis of onion-like Au-Pd-PtNPs nanoparticles using microflow system*, Journal of Flow Chemistry, 5(2015) 4, 197–200

opisałam metodę syntezy złożonego nanomateriału o strukturze „cebuli”, syntezywanego w reaktorze mikroprzepływym. Jako rdzeń materiału zastosowałam nanocząstki platyny

stabilizowane za pomocą polimeru (alkoholu poliwinylowego). Sama witamina C nie była wystarczającym stabilizatorem. W celu dobrania optymalnych parametrów wytwarzania nanocząstek platyny (szybkości przepływu, stężeń oraz temperatury) wykorzystałam dane z poprzedniej pracy (załącznik A9). To umożliwiło syntezę stabilnych nanocząstek platyny w bardzo krótkim czasie. Zastosowanie układu mikroreaktorów pozwoliło na bardzo szybkie podgrzanie wodnych roztworów reagentów do temperatury 105°C, co przyspieszyło proces redukcji jonów Pt(IV) do metalu, a następnie szybkie ochłodzenie koloidalnej platyny do temperatury laboratoryjnej (20°C). Zsyntezowane i ochłodzona koloidalna platyna łączona była z jonami palladu i kwasem L-askorbinowym. W wyniku prowadzonej reakcji redukcji (czas przebywania reagentów w reaktorze) określiłam na podstawie wyników uzyskanych we wcześniejszej pracy (załącznik A7). Dzięki tak prowadzonemu procesowi zredukowane jony Pd(II) osadzały się na rdzeniu platynowym tworząc pierwszą warstwę. Kolejną warstwę, złożoną ze złota wytworzyłam w wyniku połączenia strumienia zawierającego cząstki Pd na Pt oraz strumienia prekursora jonów złota ze strumieniem kwasu L-askorbinowego. W wyniku tak prowadzonego procesu otrzymałam materiał kompozytowy złożony z nanocząstek platyny jako rdzenia, otoczonego dwoma warstwami różnych metali. Taka synteza była możliwa w układzie przepływowym, gdyż wyłącznie taki system daje szerokie możliwości w zakresie stosowania bardzo skrajnych warunków procesowych, w tym przypadku temperatury. Ponadto, cała synteza jest procesem zoptymalizowanym do jednego cyklu złożonego z zintegrowanych ze sobą trzech mikroreaktorów przepływowych. Wytworzony materiał charakteryzujący się unikatową strukturą, a także rezonansem plazmonowym, może znaleźć potencjalne zastosowanie w medycynie do wzmacniania sygnału.

Przedstawione osiągnięcie naukowe zrealizowałam przy wykorzystaniu następujących metod badawczych jak: spektroskopia UV-Vis, mikroskopia STEM, HRTEM, metoda dynamicznego rozpraszania światła, laserowej elektroforezy dopplerowskiej, dyfrakcji rentgenowskiej, spektrometrii mas sprzężonych z plazmą wzbudzoną indukcyjnie oraz spektrometrii emisyjnej działającej w oparciu o mikrofalową plazmę atomową, spektroskopię fotoelektronów w zakresie promieniowania X. W wyniku zrealizowanych badań potwierdziłam postawioną hipotezę badawczą. Otrzymane przeze mnie wyniki pokazują, że kontrolując parametry kinetyczne (stężenia reagentów, temperaturę, siłę jonową) oraz wybierając odpowiedni dobór stabilizacji (elektrostatycznej, sterycznej oraz mieszanej) mogą wpływać na morfologię nanocząstek. Podsumowując otrzymane wyniki stwierdzam, że wprowadzenie stabilizacji elektrostatycznej lub mieszanej nie wpływa lub wpływa nieznacznie na stałe szybkości pierwszego etapu reakcji (tj. redukcji Au(III) do Au(I), Pt(IV) do Pt(II)). Badania

kinetyczne pokazały, że na stałe szybkości procesu zarodkowania i autokatalitycznego wzrostu wpływa dodatek sterycznego stabilizatora, który znacznie zwalnia te etapy. Natomiast, dodatek elektrostatycznego stabilizatora nie wpływa w istotny sposób na stałe szybkości procesu zarodkowania cząstek, a zwalnia autokatalityczny wzrost w porównaniu z układem bez stabilizacji. W konsekwencji, wolne zarodkowanie i szybki autokatalityczny wzrost prowadzą do monodispersyjności otrzymanych cząstek (stabilizacja elektrostatyczna) o kształcie sferycznym lub „gwiazd” (np. Au-kwas L-askorbinowy) i wielkości ok. 20nm. Z kolei, zastosowanie stabilizacji sterycznej pozwala na otrzymanie sferycznych cząstek na poziomie 2-3 nm (np. układ Au-borowodorek sodu). Brak dodatku czynnika stabilizującego cząstek prowadzi do ich nieodwracalnej koagulacji. W wyniku prowadzonych badań otrzymałam cząstki złota i srebra stabilizowane sterycznie (biokompatybilny polimer, L-cysteina) czy też materiały kompozytowe o strukturze „core-shell”, które mogą być zastosowane w medycynie. Natomiast cząstki metali szlachetnych stabilizowane elektrostatycznie mogą być użyte do celów katalitycznych.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

5.1. Informacje ogólne

Jestem absolwentką Wydziału Metali Nieżelaznych (kierunek: Metalurgia) Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie. W trakcie studiów magisterskich należałam do koła naukowego „De Re Metalica” w ramach którego, realizowałam badania naukowe pod okiem prof. dr hab. inż. Mariana Kucharskiego (XLII Studencka Sesja Kół Naukowych; referat pt.: „*Napięcie powierzchniowe stopu Cu-In*”, 05.2005) oraz prof. dr hab. inż. Krzysztofa Fitznera (XLIV Studencka Sesja Kół Naukowych; referat pt.: „*Kinetyka redukcji kompleksu cis-PtCl₄(NH₃)₂ za pomocą kwasu L-askorbinowego*”, 05.2007). Ponadto, w trakcie studiów (10.2004-06.2006) odbyłam dwuletni kurs pedagogiczny w Studium Pedagogicznym Akademii Górniczo-Hutniczej, podnosząc swoje kwalifikacje dydaktyczne. W 2006 roku w ramach programu IAESTE wyjechałam na dwumiesięczny staż do Instytutu Maxa-Plancka w Düsseldorfie (Zał. 4, III L, poz. 1), gdzie realizowałam badania związane z otrzymywaniem monokryształów. Studia ukończyłam w 2007 roku, uzyskując stopień magistra inżyniera. Pracę magisterską pt.: „*Kinetyka redukcji kompleksu Pt(IV) cis-PtCl₄(NH₃)₂ za pomocą kwasu L-askorbinowego*” wykonałam pod opieką naukową prof. dr hab. inż. Krzysztofa Fitznera. Zrealizowane badania były związane z pomiarem kinetyki reakcji redukcji kompleksów PtCl₄(NH₃)₂ o izomerii *cis* oraz opisem mechanizmu biegnących procesów. W 2008 roku, w trakcie 168 Kwartalnej Konferencji Naukowo-Technicznej SITMN w Szklarskiej Porębie odebrałam I-wszą Nagrodę od Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Metali Nieżelaznych w Polsce za najlepsze wyniki w nauce. W latach 2007-2011 uczęszczałam na studia doktoranckie na Wydziale Metali Nieżelaznych AGH w Krakowie. W trakcie studiów doktoranckich odbyłam 9-miesięczny staż w IMM Mainz (Zał. 4, III L, poz. 2), gdzie pod okiem najpierw dr Michaela Maskosa a następnie prof. Volkera Hessela zdobywałam doświadczenia w zakresie mikroreaktorów przepływowych. Owocem współpracy był artykuł opublikowany w *Chemical Engineering Journal* (Zał. 4e, II A, poz. 1). W trakcie studiów doktoranckich otrzymałam stypendium finansowane ze środków Unii Europejskiej w ramach „Małopolskiego Stypendium Doktoranckiego” oraz stypendium Maxa-Plancka (Stypendium IMPRSM – International Max-Planck Research School for Polymer Materials Science), w ramach którego odbyłam wcześniej wspomniane staże naukowe w Niemczech. Od października 2011 roku jestem pracownikiem Wydziału Metali Nieżelaznych Akademii Górniczo-Hutniczej im. Stanisława Staszica w Krakowie. W lipcu 2012 roku uzyskałam stopień naukowy doktora nauk technicznych, za pracę pt.: „*Synteza nanocząstek złota oraz platyny w mikrosystemach*”.

W swojej pracy doktorskiej zaprezentowałam wyniki pokazujące nowe możliwości syntezy nanocząstek takich metali szlachetnych jak złoto oraz platyny, które prowadzone były w mikroreaktorze przepływowym. Uzyskane wyniki zostały porównane do analogicznych syntez prowadzonych w reaktorze cyklicznym. Ponadto, w pracy zawarłam badania kinetyczne w układzie homo oraz heterogenicznym, które były niezbędne do odpowiedniego zaprojektowania układu mikroprzepływowego (szybkość przepływu, temperatury procesu, itp.) do syntezy nanocząstek. Owocne powiązanie parametrów przepływu w mikroreaktorze z kinetyką redukcji jonów metalu, zarodkowaniem oraz wzrostem pozwoliło na kontrolowanie rozmiaru, dystrybucji otrzymanych nanocząstek. W wyniku prowadzonych eksperymentów, uzyskałam nanomateriały o wyższej jednorodności. W rezultacie opublikowałam 2 prace w takich czasopismach z listy filadelfijskiej jak *Chemical Engineering Journal* (Zał. 4e, II A, poz. 1), *Inorganica Chimica Acta* (Zał. 4, II A, poz. 5). Wyniki były prezentowane na 4 międzynarodowych konferencjach (Zał. 4, III B, poz. od 1 do 4).

Po uzyskaniu stopnia doktora kontynuowałam prace związane z syntezą nanomateriałów w mikroreaktorach czy też w mikrokroplach. Zdobyte umiejętności wykorzystałam między innymi do wytworzenia katalizatora złożonego z nanocząstek Au, Pd oraz Pt na nośniku węglowym takim jak: aktywne włókna węglowe, tlenek grafenu. Byłam pomysłodawcą koncepcji przeprowadzenia jednoetapowego procesu wytwarzania katalizatora, polegającego na syntezie materiału katalitycznego w mikroreaktorze przepływowym a następnie jego osadzaniu na aktywnych włóknach jako nośnika katalitycznego (Zał. 4, II A, poz. 4). W tym celu wykorzystywałam ponownie mikroreaktor przepływowy a wszystkie etapy takie jak: redukcje jonów metalu, zarodkowanie, wzrost nanocząstek oraz ich osadzanie na nośniku węglowym prowadziłam w jednym cyklu mikroreaktora. To z kolei pokazało możliwość zautomatyzowania procesu wytwarzania katalizatora w oparciu o dane kinetyczne. Wykazałam również, że proces osadzania cząstek na nośniku katalitycznym jest bardziej wydajny jeśli prowadzi się go w przepływie. Kontynuowałam również badania związane z analizą morfologii syntezowanych nanomateriałów oraz poszukiwaniem kluczowego czynnika determinującego kształt i wielkość cząstek metali szlachetnych (Zał. 4, III B, poz. 5).

Kolejnym aspektem prowadzonych przeze mnie badań jest wykorzystanie kinetyki reakcji do selektywnego rozdziału takich metali jak platyna i pallad (Zał. 4, II J, poz. 4). Trudność w rozdziale tych metali wynika m.in. z podobnych właściwości fizykochemicznych. Owocem badań są 3 patenty o nr. P.401391 (2013), P.415085 (2016), P.415085 (2017) (Zał. 4, II C, poz. 1-3) oraz 1 zgłoszenie patentowe nr P-428 274 (2018).

Brałam również udział w badaniach związanych z separacją jonów metali z grupy lantanowców w polu magnetycznym (Załącznik 4, II J, poz. 3). W wyniku realizacji tych badań jestem współautorem europejskiego zgłoszenia patentowego pt.: „Microfluidic Device, apparatus and method for enrichment and dilution of magnetic molecular entities, 2019, EP 18 215 771.9. Ponadto, uczestniczyłam w badaniach dotyczących syntezy nanocząstek srebra w mikroreaktorze przepływowym w mikrokroplach (Załącznik 4, II J, poz. 5) oraz w badaniach których celem jest walidacja nowego modelu izotermy adsorpcji (Załącznik 4, II J, poz. 2). Otrzymane przeze mnie wyniki były prezentowane na 8 międzynarodowych konferencjach (Załącznik 4, II L, Załącznik 4, III B) oraz prezentowane w trakcie warsztatów (Załącznik 4, III Q, poz. 1).

Od 24.01.2018-25.01.2019 byłam kierownikiem projektu „Miniatura” pt.: „Spektrofotometryczne oznaczanie śladowych ilości jonów Pd(II), Pt(II) lub Pt(IV) w roztworach wodnych” (Załącznik 4, II J, poz. 1). W ramach projektu opracowałam nową metodę kolorymetrycznego oznaczania jonów Pd(II) w wodnych roztworach. Na podstawie otrzymanych wyników sporządzałam zgłoszenie patentowe. Celem działania naukowego było opracowanie innowacyjnej metody spektrofotometrycznej pozwalającej na jakościowe i ilościowe oznaczenie jonów Pd(II), Pt(II) lub Pt(IV) w roztworach wodnych. W tym celu wykorzystywałam właściwości jonów metali oraz związków zawierających w swojej budowie grupę azobenzową do tworzenia związków kompleksowych. Proces tworzenia kompleksu metaloorganicznego w czasie był śledzony spektrofotometrycznie. W wyniku realizacji badań zostały wyznaczone stałe trwałości kompleksu Pd-orańż metylowy, które są podstawowymi danymi dotyczącymi procesu tworzenia kompleksu. Zweryfikowałam również, że jony Pt(IV) oraz Pt(II) nie tworzą związków kompleksowych z orańżem, co stanowiło podstawę do dalszych badań. Ponadto w ramach projektu, zbadalam wpływ takich czynników jak pH wodnego roztworu, temperatura oraz obecność innych kationów (Na^+ , K^+ , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pt^{2+}) na selektywność oznaczanych metali. Przeprowadzone badania pokazały, że jest możliwe jakościowe oznaczenie śladowych ilości jonów Pd(II) w roztworach wodnych. Ponadto, metodą spektrofotometryczną jest możliwe ilościowe oznaczenie tych jonów w badanym warunkach.

Ponadto, odbyłam 3- miesięczny staż w przemyśle (od 03.2015 do 06.2015) w "Tacon Chem sp. z o.o." w ramach projektu pt.: "Innowacyjny Transfer" (Załącznik 4, III A, poz. 1), współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach EFS, Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki. W ramach stażu sporządziłam pełną dokumentację, tj. Instrukcję dotyczącą produkcji CuO z $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ trzema technologiami.

W celu podniesienia swoich kompetencji jako naukowiec brałam udział w seminariach oraz szkoleniach (Załącznik 4, III Q, poz. 2a,b oraz poz. 3a).

Ponadto w 2018 otrzymałam Zespołową Nagrodę Rektora I-go stopnia za działalność dydaktyczną (Załącznik 4, III D, poz. 1).

5.2. Działalność naukowo-badawcza i ekspercka

Od początku swojej pracy na Wydziale Metali Nieżelaznych byłam zaangażowana w prace statutowe jako wykonawca pojedynczych zadań (Załącznik 4, III Q, poz. 4) jak i w projektach naukowo-badawczych. W latach 2010-2013 byłam głównym wykonawcą w ramach projektu „POIG” (Załącznik 4, II J, poz. 6), w wyniku realizacji którego powstało ok.10 publikacji, których jestem autorem korespondencyjnym oraz współautorem jednej monografii (Załącznik 4, II E, poz. 7). Ponadto, byłam zaangażowana w projekty finansowane zarówno z Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego jak i Narodowego Centrum Nauki.

Podsumowując, w latach 2010-2019 byłam kierownikiem lub wykonawcą w 11 projektach. W tym, 9 projektów po uzyskaniu stopnia naukowego doktora (Załącznik 4, II J, poz. 1-5 oraz Załącznik 4, III Q, poz. 4b-g) oraz 2 projekty przed uzyskaniem stopnia doktora (Załącznik 4, II J, poz. 6 oraz Załącznik 4, III Q, poz. 4a).

Od 2010 roku współpracuję z prof. Volkerem Hesselem (współautor 453 publikacji wg Scopus oraz 10 książek) z The University of Adelaide (Australia). Praca z prof. Hesselem zaczęła się od mojego pobytu w Instytucie Mikrotechnik w Mainz (Niemcy) i jest kontynuowana do tej pory. Współpraca obejmuje zarówno zagadnienia z inżynierii chemicznej jak i syntezy materiałów z wykorzystaniem mikroreaktorów przepływowych. Ponadto, wykorzystanie mikroreaktorów przepływowych jako „Novel Process Window” w procesach separacji metali, intensyfikowania procesów, poprawy parametrów wytwarzanych materiałów, itp. W ramach niniejszej współpracy ukazały się następujące publikacje w Chemical Engineering Journal (Załącznik 4, II A, poz. 1), Micromachines (Załącznik 4, II A, poz. 13), Journal of Flow Chemistry (Załącznik 4, II A, poz. 14). Obecnie trwają prace nad kolejnymi dwiema publikacjami.

Ponadto, od 2018 roku współpracuję z grupą dr Edit Csapo z University of Szeged (Węgry), której wynikiem są publikacje w Micromachines (Załącznik 4, II A, poz. 13) oraz Microchemical Journal (Załącznik 4, II A, poz. 16).

Od wielu lat współpracuję z Mennicą Metale Szlachetne w Radzyminie, w zakresie poszukiwania alternatywnych metod dla obecnie stosowanej metody odzysku metali szlachetnych czy też rozdziału platyny od palladu. Celem współpracy jest minimalizacji strat metali szlachetnych w procesach ich recyklingu oraz minimalizacja ich zawartości w roztworach odpadowych.

Współpracuję również z krajowymi ośrodkami badawczymi, w tym z Uniwersytetem Jagiellońskim (Wydział Farmaceutyczny) w zakresie potencjalnego zastosowania syntezowanych nanomateriałów (trzy publikacje z Listy Filadelfijskiej, załącznik A4, A5, A6) do celów medycznych, Wydziałem Chemii UJ w zakresie identyfikacji nowo zsyntezowanych kompleksów metaloorganicznych metodami magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR), z Akademickim Centrum Materiałów i Nanotechnologii AGH w zakresie analiz mikroskopowych (TEM) zsyntezowanych nanomateriałów, analizą DFT (z *ang.* Discrete Fourier Transform) kompleksów metali szlachetnych, związków metaloorganicznych, z Politechniką Warszawską w zakresie analizy mikroskopią wysokorozdzielczą (HRTEM) syntezowanych materiałów.

Jeśli chodzi o moją działalność naukową to do chwili obecnej jestem współautorem i autorem 43 publikacji, w tym 41 prac naukowych z listy MNiSW a 26 publikacji (Zał. 6b) zostało opublikowanych w czasopismach z listy JCR (Zał. 4, I B, II A) oraz współautorem 2 monografii (Zał. 4, II E, poz. 7, 14). Dane dotyczące liczby cytowań, indeks Hirscha oraz sumaryczny Impact Factor publikacji zestawiałam w poniższej tabeli 1.

Tabela 1. Zestawienie danych dotyczących dorobku naukowego wg Scopus (Zał. 6b) i Web of Science (Zał. 6a).

Dane na dzień: 18.04.2019			
	Scopus	Web of Science	
Liczba cytowani (Lc)	307	299	
Lc bez autocytowań	193	231	
Indeks Hirscha	10	10	
	Przed uzyskaniem stopnia doktora	Po uzyskaniu stopnia doktora	Razem
Liczba publikacji	8	35	43
Sumaryczny IF	7.8	51.3	59.1

Sumaryczna punktacja MNiSW	146	712	858
-------------------------------	-----	-----	-----

Od 2013 roku recenzowałam 15 publikacji z grupy czasopism JCR. Wśród nich należy wymienić takie tytuły jak ACS Omega, Chemical Engineering Journal, International Journal of Chemical Kinetics, Inorganica Chimica Acta (Załącznik 4, III P).

5.3. Działalność organizacyjna

Od roku 2007 biorę aktywny udział w Festiwalu Nauki w Krakowie, co rocznie organizowanym na krakowskim rynku (Załącznik 4, III I, poz. 1). Od 2014 roku uczestniczę w Małopolskiej Nocy Naukowców, który jest organizowany na Wydziale Metali Nieżelaznych (Załącznik 4, III I, poz. 2). Ponadto, od 2017 uczestniczę w Dniach Otwartych AGH, podczas których prezentowana jest Uczelnia, Wydział a także poszczególne kierunki studiów (Załącznik 4, III I, poz. 4). Dodatkowo odwiedzającym prezentowane są laboratoria naukowo-badawcze, urządzenia a także demonstrowane niezwykle eksperymenty. Co więcej, w tym roku (tj. 12.04.2019) wygłosiłam w trakcie Dni Otwartych AGH referat pt.: „Złoto - niejedno ma kolor”, który przybliży odwiedzającym świat nanocząstek i ich niesamowite właściwości fizykochemiczne.

Najmłodszym moim przedsięwzięciem (od listopada 2017 roku) jest organizowanie w ramach programu AGH Junior cyklu warsztatów chemicznych pt.: „Czary-mary, Hokus-pokus”, którego celem jest promowanie nauki u najmłodszej grupy dzieci (Załącznik 4, III I, poz. 3). W trakcie prowadzonych warsztatów dzieci wykonują niepozorne obrazki, które pod wpływem impulsu indukowanego światłem UV zaczynają świecić różnymi barwami. Ponadto uczestnicy mogą sprawić, że liść z kwiatka zacznie świecić na purpurowo, popularny napój nabierze niebiańskich kolorów a przyprawa w kuchni zamieni się w prawdziwy odblask. Ponadto, mają okazję zobaczyć m.in. magiczny atrament czy też ogród, do którego hodowli nie potrzeba żadnej rośliny. Ponadto, w trakcie warsztatów dzieci sprawdzają czy z cytryny można „wycisnąć prąd” i próbują stworzyć sztuczne płuco. Głównym celem tych warsztatów jest wzbudzenie ciekawości nauką oraz przybliżeniem interesujących zjawisk tak bliskich nam. Badanie otoczenia oraz obserwacja, wysuwanie wniosków na podstawie obserwacji z prezentowanych doświadczeń czy też z samodzielnie wykonanych eksperymentów. Warsztaty są również dowodem na to, że nie trzeba być „chemikiem” ani też mieć dostępu do w pełni wyposażonego laboratorium, żeby z prostych przedmiotów czy też przypraw dostępnych w kuchni odkrywać i wyjaśniać to co nie jest dla nas oczywiste.

Dodatkowo, od 2013 roku pełnię funkcję Społecznego Inspektora Pracy na Wydziale Metali Nieżelaznych, która związana jest z przestrzeganiem bezpieczeństwa oraz warunków pracy a także reagowaniem na potencjalne zagrożenia. Od 2016 roku jestem również opiekunem laboratorium naukowo-dydaktycznego.

5.4. Działalność dydaktyczna

W trakcie pracy na Wydziale Metali Nieżelaznych, AGH w Krakowie, prowadziłam zajęcia laboratoryjne, projektowe oraz ćwiczenia rachunkowe z kilku przedmiotów. Głównie prowadzone przeze mnie zajęcia związane są z chemią (Zał. 4, III Q, 5, poz. a-c), transportem masy (Zał. 4, III Q, 5, poz. d) jak i syntezą nowoczesnych materiałów (Hydrometallurgical methods for transition metals, nanomaterials and nanocomposites, Principles of nanotechnology for engineers). W przypadku zajęć laboratoryjnych prowadzonych w języku angielskim pt.: Hydrometallurgical methods for transition metals, nanomaterials and nanocomposites jestem współautorem sylabusu oraz instrukcji do zajęć, za które w 2018 roku otrzymałam Zespołową Nagrodę Rektora I stopnia (Zał. 4, III D). Ponadto, byłam autorem lub współautorem materiałów oraz opracowań dydaktycznych dla studentów (materiały pomocnicze do ćwiczeń rachunkowych, ćwiczeń laboratoryjnych) oraz stanowisk badawczych.

W swojej karierze dydaktycznej byłam promotorem dwóch prac magisterskich (obie zostały wyróżnione w corocznym Konkursie „Diamenty AGH” (2016, 2018) (Zał. 4, III J, poz. 1) oraz 12 prac inżynierskich (Zał. 4, III J, poz. 2). W tym okresie recenzowałam 6 prac inżynierskich. Ponadto, w 2014/2015 roku pełniłam funkcję opiekuna stażysty z przedsiębiorstwa w ramach projektu „Innowacyjny Transfer” (Zał. 4, III Q, poz. 6).

W celu podniesienia swoich kompetencji jako dydaktyk wzięłam udział w szkoleniach organizowanych przez Centrum e-Learningu AGH, w ramach którego odbyłam 3 szkolenia: Nie bój się i Moodle! (październik 2017), OZE Rentgen oraz E-learning akademicki - szkolenie certyfikujące (marzec 2018), (Zał. 4, III Q, poz. 3b-d).

Magdalena Dutkiewicz