

Autoreferat

Dr inż. Krzysztof Pałacowski

Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica

Wydział Metali Nieżelaznych

1. Imię i nazwisko:

Krzysztof Paclawski

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

Doktor nauk technicznych

Kierunek: Metalurgia

Tytuł pracy: Badanie kinetyki procesów redukcji kompleksów złota w roztworach chlorkowych

Data obrony: 19.12.2002

Miejsce: Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Metali Nieżelaznych

Promotor: prof. dr hab. inż. Krzysztof Fitzner

Recenzenci: prof. dr hab. inż. Jerzy Sędzimir (AGH),
prof. dr hab. inż. Witold Charewicz (Politechnika Wrocławska)

Magister inżynier

Kierunek: Inżynieria Materiałowa

Tytuł pracy: Kinetyka redukcji złota(III) z roztworów wodnych

Data obrony: 21.12.1996

Miejsce: Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, Wydział Metali Nieżelaznych

Promotor: dr inż. Władysław Bukiej

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

Adiunkt:

Akademia Górniczo Hutnicza w Krakowie, Wydział Metali Nieżelaznych, Katedra Fizykochemii i Metalurgii Metali Nieżelaznych
07.2004 – obecnie

Asystent

Akademia Górniczo Hutnicza w Krakowie, Wydział Metali Nieżelaznych, Katedra Chemii Fizycznej i Elektrochemii
04.2001 – 07.2004

4. Wskazanie osiągnięcia naukowego, uzyskanego po otrzymaniu stopnia doktora, stanowiącego znaczny wkład w rozwój dyscypliny Inżynieria Materiałowa 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

KRYTERIA DOBORU WARUNKÓW PROCESÓW WYTWARZANIA NANOCZĄSTEK METALI SZLACHETNYCH W MIKROREAKTORACH PRZEPŁYWOWYCH

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

A.1. **K. Paclawski**, J. Gapiński: *Static and dynamic light scattering method for analysis of gold colloidal growth in aqueous solution*. Archives of Metallurgy and Materials, 53 (2007) 121-128.

(Impact Factor: 0.184)

(Lista MNiSW.: 25)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na opracowaniu koncepcji i planu badań oraz wyborze metodyki pomiarowej. Wykonałem pomiary dla opisu kinetyki tworzenia fazy stałej Au z użyciem metody DLS. Przeprowadziłem analizę wyników badań. Napisałem treść publikacji oraz dokonałem korekty manuskryptu po recenzjach. Mój udział szacuję na 80%.

A.2. **K. Paclawski**, D.A. Zajac, M. Borowiec, Cz. Kapusta, K. Fitzner: *EXAFS Studies on the Reaction of Gold(III) Chloride Complex Ions with Sodium Hydroxide and Glucose*. The Journal of Physical Chemistry A, 114 (2010) 11943–11947.

(Impact Factor: 2.732)

(Lista MNiSW: 32)

Zaplanowałem cykl doświadczeń oraz opracowałem metodykę badań dla określenia zmian strukturalnych reagentów. Prowadziłem kontrolę i nadzorowałem doświadczenia synchrotronowe w ośrodku DESY, w Hamburgu. Analizowałem część widm EXAFS oraz dokonałem interpretacji wyników badań. Napisałem oraz korygowałem po recenzjach treść manuskryptu. Mój udział szacuję na 60%.

A.3. M. Luty-Błocho, **K. Paclawski**, W. Jaworski, B. Streszewski, K. Fitzner: *Kinetic studies of gold nanoparticles formation in the batch and in the flow microreactor system*. Progress in Colloid and Polymer Science, 138 (2011) 39-43.

(Impact Factor: brak)

(Lista MNiSW: 10)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu doświadczeń i określeniu metodyki badań. Wykonałem część pomiarów kinetycznych oraz prowadziłem nadzór nad całością eksperymentów. Przeprowadziłem analizę oraz interpretację wyników

badan. Napisałem część pracy oraz korygowałem treść manuskryptu. Mój udział szacuję na **50%**.

A.4. **K. Paclawski**, M. Sikora: *XAFS in the Tracking of Reactions in Aqueous Solution: a case of Redox Reaction between $[AuCl_4]$ Complex Ions and Ethanol*. Archives of Metallurgy and Materials, 57(4) (2012) 1011-1020.
(Impact Factor: 0.431) (Lista MNiSW: 20)

Mój wkład dotyczył opracowania metodyki pomiarów XAFS do określenia kinetyki reakcji w trakcie wytwarzania nanocząstek Au. Prowadziłem kontrolę i nadzór nad eksperymentami z użyciem promieniowania synchrotronowego. Analizowałem część widm EXAFS oraz interpretowałem wyniki badań. Napisałem i poddałem korekcie po recenzjach treść manuskryptu. Mój udział szacuję na **80 %**.

A.5. B. Streszewski, W. Jaworski, **K. Paclawski**, K. Fitzner, I. Dekany, E. Csapó: *Gold nanoparticles formation in the aqueous system of gold(III) chloride complex ions and hydrazine sulfate - kinetic studies*. Colloid Surface A-Physicochemical and Engineering Aspects, 413 (2012), 44-53.
(Impact Factor: 2.108) (Lista MNiSW: 25)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu doświadczeń i metodyki badawczej, a następnie na analizie i interpretacji wyników badań, napisaniu i korekcie manuskryptu pracy. Mój udział szacuję na **50 %**.

A.6. **K. Paclawski**, B. Streszewski, W. Jaworski, M. Luty-Błocho, K. Fitzner: *Gold nanoparticles formation via gold(III) ions reduction with glucose in the batch and in the flow microreactor systems*, Colloid Surface A-Physicochemical and Engineering Aspects, 413 (2012) 208–215.
(Impact Factor: 2.108) (Lista MNiSW: 25)

Zaplanowałem metodykę badawczą i wykonałem doświadczenia kinetyki reakcji redukcji kompleksu złota glukozą. Wykonałem serię syntez nanocząstek złota w mikroreaktorze przepływowym. Prowadziłem nadzór nad całością prac badawczych. Wykonałem analizę oraz przeprowadziłem interpretację wyników badań. Napisałem i dokonałem korekcji manuskryptu pracy. Mój udział szacuję na **60 %**.

A.7. M. Luty-Błocho, **K. Paclawski**, M. Wojnicki, K. Fitzner: *The kinetics of redox reaction of gold(III) chloride complex ions with L-ascorbic acid*. Inorganica Chimica Acta, 395 (2013) 189-196.
(Impact Factor: 2.041) (Lista MNiSW: 25)

Wykonałem część doświadczeń kinetycznych oraz koordynowałem całość pomiarów niezbędnych do zaplanowania mikroreaktora służącego do wytwarzania nanocząstek

złota. Analizowałem i interpretowałem wyniki badań. Współuczestniczyłem w napisaniu oraz korekcji treści manuskryptu. Mój udział szacuję na **50 %**.

A.8. M. Luty-Błocho, M. Wojnicki, K. Paćłowski, K. Fitzner, *The synthesis of platinum nanoparticles and their deposition on the active carbon fibres in one microreactor cycle*. Chemical Engineering Journal, Vol. 226 (2013) 46-51.
(Impact Factor: 4.058) (Lista MNiSW: 45)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu doświadczeń i metodyki badawczej, wykonaniu osadzania nanocząstek Pt na włóknach węglowych. Współuczestniczyłem również w analizie i interpretacji wyników badań oraz brałem udział w korekcie manuskryptu pracy po recenzjach. Mój udział szacuję na **40 %**.

A.9. B. Streszewski, W. Jaworski, K. Szaciłowski, **K. Paćłowski**, *The kinetics and mechanism of redox reaction between tetrachloroaurate(III) ions and hydrazine*, International Journal of Chemical Kinetics, 46(6) (2014) 328-337.
(Impact Factor: 1.566) (Lista MNiSW: 20)

Zaplanowałem cykl doświadczeń oraz dokonałem wyboru metodyki badawczej. Wykonałem część doświadczeń prowadzących do określenia szybkości reakcji redukcji kompleksu złota hydrazyną, przy użyciu klasycznej spektrofotometrii UV-Vis oraz spektrofotometrii w zatrzymanym przepływie („Stopped-flow”). Dokonałem analizy i interpretacji wyników badań oraz napisałem manuskrypt pracy. Mój udział szacuję na **50 %**.

A.10. **K. Paćłowski**, M. Luty-Błocho, B. Streszewski, M. Wojnicki, W. Jaworski, K. Fitzner, *Określenie warunków otrzymywania nanocząstek metali szlachetnych (Au, Pt i Pd) w układach mikroreaktorów*. W Monografia: „Zaawansowane materiały i technologie ich wytwarzania”, str. 13-26, Instytut Metali Nieżelaznych, Gliwice, 2014.
(Impact Factor: brak) (Lista MNiSW: brak)

Mój wkład w powstanie tej pracy polegał na zaplanowaniu doświadczeń oraz metodyki badawczej, koordynacji zadań, wykonaniu części doświadczeń kinetycznych, których wyniki są niezbędne do wytwarzania nanocząstek Au, Pt i Pd w układach mikroreaktorów przepływowych. Brałem udział w analizie i interpretacji wyników badań, napisaniu i korekcie manuskryptu. Mój udział szacuję na **50 %**.

A.11. W. Jaworski, B. Streszewski, K. Szaciłowski, **K. Paćłowski**: *The Deposition of Gold Nanoparticles Onto Activated Carbon*, Archives of Metallurgy and Materials, 59 (2014), 899-903.
(Impact Factor: 0.431) (Lista MNiSW: 20)

Zaplanowałem doświadczenia oraz metodykę badawczą niezbędną dla wytwarzania nanocząstek Au i Pt w mikroreaktorze przepływowym i ich osadzania na węglu.

*Wykonałem część doświadczeń i zinterpretowałem część wyników badań. Brałem udział w napisaniu i korekcie manuskryptu. Mój udział szacuję na **60 %**.*

c. omówienie celu naukowego w/w pracy/prac i osiągniętych wyników, wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

"Kryteria doboru warunków procesów otrzymywania nanocząstek metali szlachetnych w mikroreaktorach przepływowych"

Wytwarzanie nanocząstek metali szlachetnych o ściśle zdefiniowanych rozmiarach jest ciągle aktualnym zagadnieniem we współczesnej inżynierii materiałowej. W szczególności, dużą uwagę poświęca się nanocząstkom Au i Pt. Wynika to z unikatowych i jednocześnie bardzo użytkowych właściwości fizycznych i chemicznych nanocząstek tych metali. Wysoki stopień korelacji pomiędzy ich rozmiarami a właściwościami optycznymi i katalitycznymi ma przełożenie na wiele zastosowań. I tak na przykład, nanocząstki Au (NAu) stosuje się w diagnostyce medycznej (znaczniki komórek wykazujących zmiany chorobowe, wzmacnianie sygnału w spektroskopii Ramana, sensory markerów chorobowych) lub w ogniwach słonecznych (konwersja energii świetlnej na energię cieplną i elektryczną, wykorzystując zjawisko rezonansowej absorpcji plazmonowej), a nanocząstki Pt (NPt) w katalizie wielu reakcji chemicznych. Stąd, ciągle zainteresowanie tą tematyką dużej liczby ośrodków badawczych pracujących nad możliwościami sterowania rozmiarami nanocząstek w czasie ich syntezy.

Otrzymywanie cząstek fazy metalicznej o rozmiarach rzędu nanometrów jest możliwe np. w reakcjach redoks. Można je inicjować m.in. w roztworach wodnych przez odpowiedni dobór pary redoksowej: utleniacza (prekursora fazy metalicznej) oraz reduktora. W wyniku przekazania elektronów do atomu centralnego prekursora, w układzie reakcyjnym powstają klastry atomów metalu stanowiące zarodki nukleacji. W procesach syntezy nanocząstek złota i platyny w roztworach wodnych, prekursorem tych cząstek są zazwyczaj związki kompleksowe, w których atomy Au i Pt są atomami centralnymi i mogą występować na różnych stopniach utlenienia. Wymagany jest zatem odpowiedni dobór donora elektronów (reduktora o odpowiedniej "mocy") zdolnego dostarczyć określoną liczbę elektronów odpowiadającą stopniowi utlenienia jonu centralnego. W dalszym etapie, w wyniku koagulacji i wzrostu tworzą się większe zespoły cząstek (od nanocząstek po mikrocząstki).

Prowadzenie syntezy nanocząstek metali (w tym złota i platyny) w roztworach wodnych napotyka jednakże na wiele trudności. Duży problem stanowi m.in. kontrola rozmiarów powstających cząstek w reaktorach cyklicznych. Na przykład, pomimo termostatowania układu, trudno jest utrzymać jednorodny skład chemiczny reagentów (prekursora i reduktora) w całej objętości reaktora. Obecność nawet małego gradientu temperatury oraz brak całkowitego wymieszania składników reakcji w objętości reaktora jest przyczyną fluktuacji stężeń reagentów i związanej z nimi czasową nieciągłości powstawania

zarodków nukleacji podczas reakcji. Powoduje to nierównomierny w czasie wzrost nanocząstek w układzie i w efekcie dużą różnicę w ich rozmiarach.

Ważnym czynnikiem w syntezie nanocząstek złota i platyny jest również skład chemiczny elektrolitu. Dodatek soli, łatwo dysocjujących w elektrolicie wodnym, lub zmiana pH roztworu wpływa na stabilizację ładunku elektrycznego na powierzchni cząstki. Skutkuje to stabilizacją (lub jej brakiem) rozmiarów cząstek w czasie. Stabilizacja wartości ładunku elektrycznego występuje w niektórych układach nanocząstek złota (np. w roztworach cytrynianowych) i może być funkcją rodzaju oraz stężenia reduktora. Obecność różnych dodatków, np. stanowiących potencjalne ligandy atomów centralnych prekursora, może również powodować zmiany w kinetyce procesu powstawania nanocząstek lub go całkowicie zahamować. Wszystkie te czynniki decydują o morfologii nanocząstek syntezowanych w reaktorach cyklicznych (typu "batch"). Niewłaściwy dobór warunków reakcji jest zazwyczaj przyczyną powstawania cząstek o różnych rozmiarach.

W celu wyeliminowania bądź znaczącego ograniczenia wpływu tych czynników na morfologię otrzymywanych nanocząstek Au i Pt, zaproponowano użycie mikroreaktorów przepływowych do ich syntezy. Opracowana i przyjęta koncepcja metody polega na uwzględnieniu dwóch ważnych czynników:

- **konstrukcji mikroreaktorów, oraz**
- **mechanizmu i kinetyki reakcji redoks, w której tworzą się nanocząstki.**

W mikroreaktorze, dzięki dużej proporcji powierzchni i objętości reagujących substancji, następuje szybki transport masy i ciepła. Ponadto, droga dyfuzji reagentów w mikrokanałach jest minimalna co zapewnia jednorodność składu chemicznego. Przepływy, realizowane w takich urządzeniach dotyczą małych objętości cieczy i dlatego charakteryzują się małą liczbą Reynoldsa (są laminarne). Otwiera to unikatowe możliwości kontroli stężenia roztworów w czasie i objętości, co warunkuje równomierne zarodkowanie cząstek fazy stałej w objętości roztworu.

Powstawanie nanocząstek w fazie ciekłej jest zawsze procesem wieloetapowym, w którym można wyróżnić co najmniej dwa etapy reakcji: zarodkowania cząstek oraz ich wzrostu. Wśród wielu modeli opisujących kinetykę zarodkowania i wzrostu nanocząstek, na szczególną uwagę zasługuje mechanizm zaproponowany przez Finke i Watzky (F-W). Opiera się on na założeniu, że tworzenie się nanocząstek zachodzi wskutek powolnego zarodkowania (1) oraz ich szybkiego autokatalitycznego wzrostu (2). Dla procesów (1) i (2) można sformułować równanie kinetyczne, opisujące zmiany stężenia produktu (np. nanocząstek metalu) jako funkcję czasu. Z uwagi na fakt, że wiele reduktorów nie jest w stanie być donorem kilku elektronów na jednym etapie reakcji (może mieć to miejsce w przypadku prekursorów Au(III), Pt(IV)), należy uwzględnić dodatkowy jej etap związany z ich redukcją. Przyjęcie odpowiedniego modelu drogi reakcji oraz równania kinetycznego procesu pozwala na wyznaczenie równania opisującego ewolucję rozmiarów dowolnego klastra nanocząstek w czasie. Równanie takie posiada także inną zaletę, a mianowicie może być wykorzystane do ustalania natężenia przepływu reagentów w mikroreaktorze podczas syntezy nanocząstek. Na przykład, dla znanej geometrii układu przepływowego (w szczególności: powierzchni

przekroju mikrokanalu, S , oraz długości kapilary, l), przy ustalonym natężeniu przepływu (F_R [cm^3/min]) można wyznaczyć czas retencji (Δt) reagentów w mikrokanale na odcinku Δl , zgodnie z zależnością:

$$\Delta t = \frac{\Delta V}{R_F} = \frac{S \cdot \Delta l}{R_F}$$

Ten czas retencji można skorelować z szybkością reakcji tworzenia nanocząstek, opisywaną przez równanie kinetyczne oraz stałą szybkości (k) reakcji. Dlatego, znajomość równania kinetycznego pozwala na przewidywanie tego rozmiaru na odcinku Δl mikrokanalu, w chwili Δt od zainicjowania reakcji. Jeśli dodatkowo na tym odcinku, do układu mikroreaktora zostanie wprowadzony stabilizator (np. roztwór polimeru lub związek powierzchniowo-czynny, adsorbujący na powierzchni cząstki) to dalszy jej wzrost może zostać zatrzymany. Ideę kinetycznej kontroli wzrostu nanocząstek oraz ich stabilizacji przedstawiono w pracy [A.11].

Zgodnie z przedstawioną koncepcją syntezy nanocząstek w mikroreaktorze przepływowym sposób ten wymaga spełnienia kilku podstawowych kryteriów. Pierwszym z nich jest określenie warunków otrzymywania fazy metalicznej (Au^0) w reaktorze cyklicznym. Drugim natomiast jest dokładna znajomość mechanizmów reakcji, wraz z opisem kinetyki poszczególnych jej etapów. Jest to szczególnie istotne w przypadku złożonej ścieżki (drogi) reakcji, ponieważ pozwala na porównanie kinetyki na poszczególnych etapach tej drogi (reakcji elementarnych). Na tej podstawie występuje możliwość określenia etapu limitującego powstawanie Au^0 lub Pt^0 w układzie. Kryteria te determinują również warunki stabilizacji rozmiarów pojawiających się w roztworze cząstek w czasie. Dane te, wraz z wyznaczonymi doświadczalnie równaniami kinetycznymi, stanowią podstawę do:

- doboru właściwej geometrii połączeń mikrokanalów oraz rozmiarów mikrokanalów,
- obliczenia i ustalenia parametrów syntezy (natężenia przepływu reagentów przez mikroreaktor, ciśnienia wstecznego i temperatury)

Te warunki brzegowe wynikające z analizy czynników kinetycznych pozwalają na wykonywanie syntezy nanocząstek Au i Pt w obrębie mikrokanalów reaktora i stabilizację ich rozmiarów na dowolnym etapie wzrostu. Stąd postawiłem hipotezę, mówiącą że: "Mechanizm i kinetyka reakcji redukcji prekursorów nanocząstek Au i Pt stanowią kryteria determinujące warunki procesu syntezy oraz morfologię wytwarzanych nanocząstek Au i Pt w mikroreaktorach przepływowych". Hipoteza ta oraz warunki jakie powinny być spełnione podczas syntezy jednorodnych nanocząstek stanowiły inspirację do realizacji sekwencji prac badawczych. Składają się one na cykl, pt.: **"Kryteria doboru warunków procesów otrzymywania nanocząstek metali szlachetnych w mikroreaktorach przepływowych"**.

Zasadniczymi etapami prac doświadczalnych, weryfikującymi stosowalność zaproponowanej metody syntezy były:

1. *Dobór metodyki badań zastosowanej do określenia kinetyki i mechanizmu reakcji redukcji kompleksów prekursora,*
2. *Określenie warunków początkowych dla reakcji powstawania cząstek fazy stałej Au i Pt w roztworze wodnym,*

3. *Ustalenie kinetyki reakcji w reaktorze cyklicznym – wyznaczanie kinetyki kolejnych jej etapów,*
4. *Określenie mechanizmu reakcji redukcji kompleksów prekursora,*
5. *Synteza nanocząstek Au i Pt w mikroreaktorach przepływowych - kontrola rozmiarów nanocząstek z wykorzystaniem danych kinetycznych procesów oraz dobór systemu połączeń mikrokanalów w mikroreaktorze*
6. *Zastosowanie mikroreaktorów do osadzania wytworzonych nanocząstek Au i Pt na nośnikach węglowych.*

Ad. 1. Dobór metodyki badań do określenia kinetyki i mechanizmu reakcji redukcji kompleksów prekursora

Podstawową techniką badawczą, stosowaną do określenia kinetyki i mechanizmu reakcji, była spektrofotometria UV-Vis. Jej wybór wynika z doświadczeń uzyskanych w trakcie realizacji mojej pracy doktorskiej oraz szeregu wykonanych prac badawczych. Metoda pozwala na ustalenie zmian w pasmach absorpcji prekursorów nanocząstek Au (kompleksy złota(III)) oraz rejestrację zmian stężenia prekursora w czasie. Zgromadzone widma oraz krzywe kinetyczne są podstawą do określenia mechanizmu reakcji. Pozwalają również wyznaczyć równanie kinetyczne oraz stałe szybkości reakcji [A.3, A.5, A.7, A.8]. Dobór zakresu długości promieniowania elektromagnetycznego od 190 do 900 nm pozwala na obserwację pasm absorpcji plazmonowej charakteryzujących powstające nanocząstki złota. Zjawisko rezonansu plazmonowego na powierzchni cząstek Au obserwowane jako pasmo w widzialnej części widma [A.5, A.6] zostało wykorzystane do analizy zmiany morfologii nanocząstek oraz ich koagulacji i kinetyki wzrostu. Krzywe kinetyczne odpowiadające maksimum absorpcji plazmonowej stanowiły podstawę do wyznaczenia stałych charakteryzujących szybkość zarodkowania i wzrostu nanocząstek Au. W przypadku cząstek Pt, które nie wywołują zjawiska rezonansu plazmonowego, użyta technika badawcza okazała się równie użyteczna. Pozwoliła na pomiary turbidymetryczne (analiza stopnia "zmętnienia" roztworu) szybkość powstawania NPt w roztworze.

Dla reakcji zachodzącej z dużą prędkością w porównaniu do możliwości detekcji klasycznej metody spektrofotometrii, stosowano metodę zatrzymanego przepływu ("stopped-flow") połączoną ze spektrofotometrem, pracującym w zakresie długości fali od 200 do 900 nm (SX20 Stopped-Flow, Applied Photophysics, Anglia) [A.7, A.8]. Pozwoliło to na określenie kinetyki reakcji o czasie połówkowym rzędu milisekund. Metoda ta okazała się również pomocną m.in. do wyznaczenia równań kinetycznych w układach: złoto(III)-kwas L-askorbinowy [A.7] i platyna(IV)-borowodorek sodu [A.8].

Należy zaznaczyć, że część układów reakcyjnych użytych w badaniach nie pozwalała na stosowanie spektrofotometrii UV-Vis do ustalenia szybkości pierwszego etapu reakcji w procesie wytrącania cząstek. Wynikało to z faktu, że w warunkach podwyższonego pH zhydrolizowane kompleksy złota tracą właściwości absorpcji promieniowania elektromagnetycznego w zakresie UV-Vis. Zatem kolejnym wyzwaniem było zaadoptowanie

odpowiedniej metody badawczej dla takich przypadków. W ograniczonym zakresie pomocnymi są metody synchrotronowe. Prowadzono więc pomiary synchrotronowe z analizą EXAFS oraz XANES, korzystając z możliwości badań w ośrodkach DESY (Hamburg, Niemcy) oraz ESRF (Grenoble, Francja). Opracowano m.in. sposób określania szybkości reakcji w fazie ciekłej, przy użyciu promieniowania synchrotronowego. W pracy [A.4], przedstawiono koncepcję realizacji takich badań połączonych z metodą przepływową celem detekcji zmiany widma EXAFS podczas reakcji kompleksów-prekursorów w roztworach wodnych. Jednocześnie, opanowałem technikę rejestracji widm EXAFS w przedziałach czasowych rzędu 10-100 ms [Fig. 5b, A.4]. Wyznaczone tą metodą dane kinetyczne w relatywnie wąskim przedziale czasowym, pozwoliły na określenie równania szybkości reakcji.

Metody synchrotronowe, z analizą EXAFS oraz XANES, wspomagały również realizowane badania własne nad określeniem mechanizmu reakcji w procesie wytwarzania nanocząstek Au i Pt. Pozwalały one na identyfikację zarówno struktury molekuł prekursora jak również analizę zmiany w najbliższym otoczeniu atomu centralnego kompleksu w czasie i po reakcji procesu wytwarzania nanocząstek [A.2, A.4]. Otrzymane wyniki badań wniosły istotne informacje konieczne do zrozumienia drogi przeniesienia elektronu w reakcji syntezy nanocząstek Au. Stąd umożliwiły dobór prawidłowych warunków reakcji [A.2].

Ważną metodę stosowaną do badań kinetycznych stanowi spektroskopia korelacji fotonów połączona z dynamicznym rozpraszaniem światła (DLS). Umożliwiła ona analizę zmiany rozmiaru (średnicy hydrodynamicznej) powstających w układach nanocząstek, w czasie a tym samym wyznaczenie prędkości koagulacji i wzrostu nanocząstek. W pracy [A.1], przedstawiono wstępne pomiary warunkujące dalsze stosowanie tej metody do planowanych badań. Opisano podstawowe założenia algorytmów obliczeniowych stosowanych w metodzie, adekwatnych do analizy sferycznych cząstek metalicznych w roztworach. Testy doświadczalne (pomiary statycznego i dynamicznego rozpraszania światła) przeprowadzono w wytypowanych układach reakcyjnych, w których powstawała koloidalna faza złota. Badano dynamikę wzrostu cząstek Au w reakcji chlorkowych kompleksów złota(III) z NaHSO_3 , hydrokso-kompleksów złota(III) z H_2O_2 oraz kompleksów mieszanych (hydrokso-chloro-kompleksów) złota(III) z $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Wynikiem tych prac był decyzja o zakupie własnego układu pomiarowego (ALV GmbH, Niemcy) wykorzystywanego w późniejszych pracach [A.3], [A.5] i [A.6].

Istotnym elementem badań były obserwacje nanocząstek z użyciem mikroskopu elektronowego (Hitachi SU70, Japonia) pracującego w trybie skaningowym (SEM) i transmisyjnym (TEM). Otrzymane zdjęcia stanowiły materiał weryfikujący i uzupełniający wyniki pomiarów otrzymywane metodą DLS.

Syntezę nanocząstek Au i Pt prowadzono w mikroreaktorach przepływowych firmy Syrris (Wlk. Brytania). Dobór mikroreaktorów z odpowiednią geometrią połączeń mikrokanałów był funkcją mechanizmu oraz kinetyki reakcji określonych dla poszczególnych przypadków wytwarzania Au i Pt (rozdział 5 autoreferatu).

Uzupełnieniem metod doświadczalnych były w niektórych przypadkach obliczenia kwantowo-mechaniczne, oparte o metodę DFT. W obliczeniach zastosowano programy

Gaussian i HyperChem. Rozkład gęstości ładunku oraz orbitali molekularnych (HOMO i LUMO) reagentów były niezbędne dla określenia mechanizmu przekazywania elektronów.

W prowadzonych pomiarach kinetycznych wyznaczano: cząsteczkowość etapów reakcji redukcji w procesie wytwarzania nanocząstek, rząd reakcji względem poszczególnych reagentów, entalpię i entropię aktywacji reakcji a także stałe szybkości reakcji oraz stałe szybkości procesów koagulacji i wzrostu nanocząstek.

Dla określenia rzędu reakcji przyjęto tzw. metodę szybkości początkowej, rejestrując szybkość reakcji w początkowej chwili jej przebiegu, dla różnych stężeń prekursora. Przedstawienie otrzymanych stałych szybkości w odpowiednim układzie współrzędnych umożliwiało wyznaczenie wartości rzędu reakcji względem analizowanego reagenta.

Natomiast, parametry aktywacji reakcji (ΔH^* i ΔS^*) wyznaczano metodą graficzną w oparciu o liniową postać równania Eyringa.

W większości przypadków, stałe szybkości reakcji zachodzących w fazie homogenicznej wyznaczano używając dostępnych programów (TCCurve lub Origin). Stałe szybkości etapów nukleacji i wzrostu nanocząstek Au wyznaczano metodą graficzną wykorzystując rozwiązanie analityczne równania różniczkowego opisującego szybkość autokatalitycznej reakcji wg modelu Watzky i Finke. Modyfikacji wymagały modele opisujące układy o bardziej złożonym mechanizmie reakcji, tj. takie w których występowały etapy następne na drodze redukcji od prekursora do formy metalicznej.

Przedstawiony schemat postępowania pozwolił na opis równaniami kinetycznymi poszczególnych etapów reakcji w procesach wytwarzania nanocząstek Au i Pt. Wyznaczone w ten sposób zależności kinetyczne stanowiły podstawę opisu przebiegu danej reakcji i ustalenia etapu limitującego całkowitą jej szybkość. Opisujące ten etap równanie, było podstawą określenia warunków brzegowych (geometria mikroreaktora, parametry przepływu, itp.) do syntezy w mikroreaktorze przepływowym.

Ad. 2. Warunki początkowe dla reakcji tworzenia cząstek fazy stałej Au i Pt

Reaktywność kompleksów metali szlachetnych, w szczególności ich zdolność przyłączania elektronów w reakcjach redoks, zależy od ich budowy, rodzaju koordynowanych ligandów, rodzaju atomu centralnego, itp. Chloro-kompleksy złota(III) mają budowę płasko-kwadratową, z Au^{3+} jako jonem centralnym oraz ligandami Cl^- w narożach. Zapewnia to dużą stabilność tych kompleksów w roztworach wodnych (np. stała trwałości dla $[\text{AuCl}_4]^-$ wynosi $\beta_4 = 10^{26}$). Wraz ze wzrostem pH roztworu oraz ze spadkiem stężenia Cl^- w roztworze następuje podstawienie ligandów chlorkowych przez wodorotlenowe, z utworzeniem różnych form przejściowych: $[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-$, $[\text{AuCl}_2(\text{OH})_2]^-$, $[\text{AuCl}(\text{OH})_3]^-$. Ostatecznie prowadzi to do powstania $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$, który ulega strącaniu w postaci wodorotlenku - $\text{Au}(\text{OH})_3$. Jednakże, pomimo wysokiej stabilności kompleksów Au w roztworach wodnych są one silnymi utleniaczami i stosunkowo łatwo ulegają redukcji. Nieco trudniej redukują się jony kompleksowe platyny(IV). Wynika to prawdopodobnie z oktaedrycznej budowy kompleksu i

związanego z tym silnego „ekranowania” jonu centralnego Pt^{4+} przez otaczające go ligandy. Inhibituje to lub uniemożliwia przekazywania stosownej liczby elektronów. Znajomość form prekursora, przed rozpoczęciem syntezy cząstek metalicznych jest kluczowe dla procesu ich powstawania. Determinują one warunki prowadzenia reakcji oraz jej szybkość – istotny czynnik (jak wynika z założenia metody syntezy w mikroreaktorze) kontrolujący parametry przepływu w mikroreaktorze.

Jak wskazują źródła literaturowe hydroliza chloro-kompleksu złota(III) przebiega etapami. Podobnie zachowuje się chloro-kompleks platyny(IV). Dane literaturowe umożliwiają wykonanie obliczeń diagramów trwałości poszczególnych postaci prekursorów w funkcji pH lub stężenia ligandu w roztworze. Dane te ułatwiają analizę składu substratów przed zajściem właściwej reakcji redoks, a także analizę szybkości wszystkich etapów złożonej drogi reakcji. Jest to istotne dla wytypowania etapów limitujących powstawanie nanocząstek.

Wykazano w doświadczeniach, że zdolności donorowe reduktora są różne w zależności od formy kompleksowej w jakiej występuje prekursor. Przykładem mogą być glukoza i kwas L-askorbinowy w reakcji z kompleksami złota(III), w roztworach zawierających jony Cl^- . W przypadku zastosowania glukozy jako reduktora kompleksy złota są zdolne do przyjęcia wymaganej do pełnej redukcji liczby elektronów tylko w środowisku alkalicznym, a więc w warunkach dominacji kompleksów zhydrolizowanych ($[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$) [A.6]. W przypadku kwasu L-askorbinowego, dzieje się to w środowisku kwaśnym, a więc przy dominacji kompleksu chlorkowego ($[\text{AuCl}_4]^-$) [A.7]. Dlatego w każdym z analizowanych układów reakcyjnych [A.1-A.8, A.10, A.11] wyznaczano doświadczalnie warunki pH (a także temperaturę i stężenia reagentów), przy których następowało pojawianie się fazy stałej w układzie. Te wstępnie uzyskane wyniki badań oraz analizy formy prekursora determinowały warunki do dalszych badań szybkości reakcji zarówno w fazie homogenicznej jak też w układzie heterogenicznym.

Ad. 3. Badania kinetyki reakcji w reaktorze cyklicznym – wyznaczanie szybkości etapów reakcji w procesie wytwarzania nanocząstek Au.

Zgodnie z przedstawioną koncepcją syntezy nanocząstek Au i Pt w mikroreaktorach, pierwszy etap prac stanowiły badania szybkości reakcji redukcji prekursorów tych cząstek w reaktorach cyklicznych. Zadaniem tej części badań była identyfikacja etapów reakcji oraz ich opis równaniem kinetycznym.

Kinetyka reakcji złota(III) z siarczanem hydrazyny.

W pracy [A.5], przedstawiono wyniki badań szybkości reakcji w układzie: złoto(III) - siarczan hydrazyny. Wybór reduktora o "dużej mocy" (duża różnica potencjałów redoks par półogniw ($[\text{AuCl}_4]^-/\text{Au}$ i $\text{N}_2\text{H}_4/\text{N}_2$) wynikał z chęci analizy takiego układu do syntez, w którym możliwe jest wytworzenie dużej liczby zarodków krystalizacji w relatywnie krótkim czasie. Spodziewano się, że w takim układzie zachowana zostanie większa jednorodność rozmiarów

cząstek złota. Reakcję prowadzono w środowisku kwaśnym, a więc w warunkach stabilności chloro-kompleksów lub hydrokso-chloro-kompleksów złota(III). Analiza spektrofotometryczna wykazała obecność pasm absorpcji charakterystycznych dla kompleksów $[\text{AuCl}_4]^-$ i to ten rodzaj kompleksu stanowił prekursor N Au w badanym układzie. Ponieważ siarczan hydrazyny nie absorbował promieniowania w zakresie stosowanych długości fal, postęp reakcji redukcji był widoczny jako spadek wartości absorbancji przy długości fali $\lambda = 228$ oraz 314 nm, charakterystycznych dla jonów prekursora. Po pewnym czasie, w układzie pojawiała się faza stała Au (w postaci cząstek koloidalnych) oraz produkty gazowe widoczne w postaci pęcherzyków gazowych. Zarejestrowano krzywe kinetyczne przy różnych stężeniach reduktora (siarczanu hydrazyny), wprowadzanych w 20÷80-krotnym nadmiarze w stosunku do stężenia prekursora. Otrzymane wyniki wskazują na przebieg reakcji dwucząsteczkowej pomiędzy jonem kompleksowym $[\text{AuCl}_4]^-$ oraz hydrazyną. Wyznaczona doświadczalnie analityczna postać równania kinetycznego wraz z wyznaczonymi wartościami stałej szybkości reakcji w tych warunkach umożliwia ilościowy opis szybkości reakcji pierwszego etapu elementarnego w układzie $[\text{AuCl}_4]^-$ - siarczan hydrazyny.

Badania kinetyki etapu powstawania fazy metalicznej w układzie prowadzono zarówno metodą spektrofotometryczną jak również metodą DLS [A.5]. Rejestrowano krzywe kinetyczne powstawania fazy stałej Au w układzie, stosując różne nadmiarowe (20–60 razy wyższe od stężenia prekursora) stężenia początkowe (1.5–6.0 mM) reduktora. Do wyznaczenia stałych szybkości reakcji zastosowano model Watzky i Finke uwzględniający powstawanie fazy stałej Au w dwóch następczo-równoległych etapach: redukcji $[\text{AuCl}_2]^-$ do Au oraz autokatalitycznej redukcji $[\text{AuCl}_2]^-$ z udziałem pojawiających się w pierwszym etapie cząstek Au. Przyjęto, że proces nukleacji nanocząstek jest kontrolowany przez redukcję Au(I) a równanie opisujące autokatalityczny wzrost przyjmuje postać równania różniczkowego [A.5], które posiada analityczne rozwiązanie. Jego liniowa postać pozwoliła na wyznaczenie stałych szybkości nukleacji (k_3) i wzrostu (k_4) nanocząstek złota.

Ponadto, analiza krzywych DLS zarejestrowanych dla tej reakcji pozwoliła, na rozróżnienie etapów inkubacji, zarodkowania i autokatalitycznego wzrostu nanocząstek Au. Wykazano również, że autokatalityczny wzrost nanocząstek przechodzi w dłuższym przedziale czasowym w proces fizyczny – dojrzewanie Ostwalda. Może być on uwzględniony podczas prób syntezy cząstek Au o rozmiarach rzędu mikrometrów.

Podsumowując tą część wyników badań można stwierdzić, że identyfikacja etapów powstawania fazy stałej i jej czasowej ewolucji w układzie z siarczanem hydrazyny daje obraz złożonego procesu powstawania cząstek fazy stałej Au. Z analizy danych kinetycznych wynika, że w tym układzie etapem limitującym jest powstawanie cząstek Au (nukleacja i wzrost cząstek) w roztworze. Opis ilościowy zmian szybkości tych etapów reakcji pozwala na obliczenie parametrów przepływu oraz wybór postaci mikroreaktora do syntez N Au z użyciem siarczanu hydrazyny jako reduktora.

Kinetyka reakcji złota(III) z glukozą.

Odmienne podejście do badań kinetyki reakcji w procesie wytwarzania nanocząstek Au wymaga układu: *złoto(III)* - *glukoza* [A.6]. Ze względu na fakt, że reakcja redoks w tym układzie przebiega do końca tylko w środowisku alkalicznym, formą początkową prekursora jest zhydrolizowana postać kompleksu *złota(III)*. Taka forma kompleksu nie absorbuje promieniowania elektromagnetycznego w zakresie UV-Vis. W związku z tym nie jest możliwe wyznaczenie szybkości reakcji pierwszego etapu elementarnego (redukcji *złota(III)*) spektrofotometrycznie. Również szybkość detekcji w metodzie synchrotronowej nie jest wystarczająca do śledzenia kinetyki tej relatywnie szybkiej reakcji. Możliwa była jedynie analiza substratów oraz produktów reakcji tą metodą [A.2]. Pomocne w badaniach szybkości etapu powstawania cząstek fazy stałej okazały się spektrofotometria (analiza pasm absorpcji plazmonowej nanocząstek Au w czasie) oraz DLS (analiza rozmiaru cząstek Au w czasie). Wyniki tych badań zawiera praca [A.6]. Korzystając z modelu Watzky i Finke określono całkowitą postać równania kinetycznego, pozwalającą na wyznaczenie stałych szybkości nukleacji (k_1) i wzrostu (k_2) cząstek Au. Stałe szybkości wyznaczono w warunkach wzrastających stężeń reduktora oraz dla różnych temperatur. Posłużyły one do oszacowania entalpii i entropii aktywacji poszczególnych etapów równaniem Eyringa. Daje to możliwość przewidywania kinetyki reakcji tworzenia fazy stałej Au w większym zakresie temperatur.

Kinetyka reakcji złota(III) z kwasem L-askorbinowym.

Analiza wyników przeprowadzonych badań była podstawą do zaproponowania nowego układu reakcyjnego dla tworzenia nanocząstek Au: *złoto(III)*-*kwas L-askorbinowy* [A.7]. Badania szybkości reakcji redukcji prowadzono w różnych warunkach stężenia reduktora, stężenia prekursora, temperatury, pH, siły jonowej oraz stężenia jonów chlorkowych. Ustalono, że zarówno reduktor jak też prekursor absorbują promieniowanie w ultrafioletowej części widma. Rejestrowano zatem zmiany w pasmach absorpcji obydwu reagentów. Wskazują one na postęp reakcji redoks w środowisku kwaśnym i słabo-kwaśnym (pH = 1.3-4.0) [A.7].

Wyznaczono całkowitą postać równania kinetycznego oraz wartości drugorzędowych stałych szybkości reakcji, w warunkach różnego stężenia prekursora, reduktora, temperatury, pH, siły jonowej oraz stężenia jonów Cl^- . Badania wpływu stężenia początkowego kwasu L-askorbinowego na szybkość reakcji pozwoliły na wyznaczenie rzędu reakcji (α) względem prekursora, w równaniu kinetycznym. Reakcja pierwszego etapu redukcji jest stosunkowo szybka i prowadzi do powstania kompleksów *złota(I)* w układzie. Wyznaczone wartości energii aktywacji z zależności Arrheniusa pozwoliły na ilościowy opis zmiany wartości stałej szybkości z temperaturą. Ustalono, że ma to istotne znaczenie przy planowaniu warunków natężenia przepływu roztworów w mikroreaktorach, zwłaszcza przy stosowaniu podwyższonego ciśnienia wstecznego, które skutkuje wzrostem temperatury układu.

Określono również wpływ stężenia jonów Cl^- na stałą szybkości reakcji, determinujący kinetykę procesu wytwarzania nanocząstek. Ilościowy opis wyników doświadczalnych wskazuje na zależność odwrotnie proporcjonalną. Wyznaczone równanie wskazuje na szansę

kontroli szybkości reakcji poprzez zmianę stężenia Cl^- w układzie. Ostatecznie, w wyniku badań wyznaczono równanie szybkości dla etapu redukcji Au(III) do Au(I) jako funkcję wielu parametrów.

Następnie, zbadano szybkość powstawania fazy stałej Au w tym układzie. W pracy [A.3] przedstawiono wyniki tych badań. Badania prowadzono przy różnych, nadmiarowych stężeniach kwasu L-askorbinowego, w stałej temperaturze (25°C). Analogicznie do omawianych już układów, wykorzystano całkową postać zmodyfikowanego równania szybkości (Watzky i Finke). Wyznaczono stałe szybkości nukleacji (k_2) i wzrostu (k_3). Badania uzupełniono pomiarami DLS, wyznaczając zmiany wartości promienia hydrodynamicznego (R_H) cząstek złota w czasie. Zebrane stałe szybkości wraz z równaniem kinetycznym pozwalają na opis kinetyki etapu powstawania fazy stałej Au w tym układzie. Dane te wraz z kinetyką etapu redukcji Au(III) do Au(I) są użyteczne do wyznaczenia parametrów przepływu w mikroreaktorze.

Ad. 4. Mechanizm reakcji w procesie wytwarzania nanocząstek

Układ: złoto(III)-siarczan hydrazyny.

Analiza reakcji złota(III) z siarczanem hydrazyny została przeprowadzona w pracach [A.5] oraz [A.9]. Otrzymane wyniki wykazały, że na skutek reakcji $[\text{AuCl}_4]^-$ z N_2H_5^+ powstaje NH_4^+ i gazowy azot. Ponadto, istnieją dane literaturowe wskazujące na powstawanie rodnika hydrazylowego ($\text{N}_2\text{H}_5^\bullet$) jako produktu pośredniego na powstawanie NH_4^+ i N_2 w roztworze. Obecność tego rodnika była postulowana przez wielu autorów w reakcjach hydrazyny z jonami metali, np. z Fe(III) , Pt(IV) , Ir(IV) , Cr(IV) , Mo(V) , W(V) . Nie można zatem wykluczyć, że droga reakcji redukcji Au(III) jest bardziej złożona i obejmuje dwa etapy następne. Taki mechanizm postulowano w pracy [A.5]. Można przyjąć, że reakcje kompleksów metali z wolnymi rodnikami są zazwyczaj dużo szybsze od reakcji bez ich udziału. W związku z tym redukcja złota(III) do fazy metalicznej przebiega co najmniej przez jeden etap następny, z utworzeniem złota(I) jako formy pośredniej: $\text{Au(III)} \rightarrow \text{Au(I)} \rightarrow \text{Au}^0$.

Wyniki badań szybkości i mechanizmu reakcji w układzie z hydrazyną jako reduktorem przedstawiono także w pracy [A.9]. Wskazują one na to, że złoto(III) z hydrazyną reaguje wg bardziej złożonego mechanizmu niż dotychczas sądzono. Nieliniowe zachowanie zależności stałej szybkości reakcji od stężenia reduktora wskazuje na występowanie równowagi pomiędzy prekursorem a jego formą następczą. Biorąc pod uwagę wnioski z pracy [A.5], udało się zaproponować spójny model drogi reakcji, a także równanie kinetyczne opisujące jej szybkość.

Ciekawych wyników dostarczyły badania kinetyki reakcji w różnych warunkach stężeń jonów Cl^- [A.9]. Wykazano ich inhibitujący wpływ na reakcję redoks i opisano ten wpływ ilościowo. Sugeruje to mechanizm przekazywania elektronu i wskazuje na wewnątrz-sferowy, mostkowy charakter tego procesu z udziałem ligandu. Z otrzymanych danych wynika również, że obecność częściowo zhydrolizowanej formy prekursora ($[\text{AuCl}_3(\text{OH})]^-$) w

roztworze sprzyja reakcji redoks i powoduje wzrost jej szybkości. Wytlumaczeniem takiego zachowania tej formy prekursora jest rozkład gęstości ładunku powierzchniowego w kompleksie. Z obliczeń DFT wynika, że prawdopodobnym miejscem dla utworzenia mostka, przez który przekazywane są elektrony jest ligand OH^- [A.9]. Zatem zmiana pH roztworu z 1 na 4 powoduje zmianę szybkości redukcji złota(III). Ma to znaczenie w doborze warunków pH sprzyjających powstawaniu fazy stałej Au oraz ustaleniu parametrów natężenia przepływu reagentów w mikroreaktorze.

Wykonano również testy pozwalające na identyfikację produktów pośrednich reakcji [A.9]. Zastosowanie rodaniny jako wskaźnika obecności $[\text{AuCl}_2]^-$ w układzie potwierdza obecność tej formy pośredniej w czasie reakcji. Dzięki temu przebieg dalszej drogi reakcji odpowiada przedstawionemu w pracy [A.5] - po etapie redukcji Au(III) powstaje zawsze faza Au(I).

Rozpatrzenia wymaga również mechanizm etapu redukcji $[\text{AuCl}_2]^-$ do Au^0 . Wg danych kinetycznych otrzymanych z równania Watzky i Finke, następuje bezpośrednia redukcja $[\text{AuCl}_2]^-$ przez hydrazynę do Au^0 . Krzywe DLS dla tej reakcji pozwoliły na rozróżnienie etapów: inkubacji, zarodkowania i autokatalitycznego wzrostu nanocząstek Au. Wykazano ponadto, że autokatalityczny wzrost NAu przechodzi w proces dojrzewania Ostwalda. Jest to istotna informacja, pozwalająca na stabilizację nanocząstek w odpowiednim momencie ich wzrostu.

Układ: złoto(III)-glukoza.

Mechanizm reakcji kompleksów złota(III) z glukozą został rozpoznany dzięki kombinacji metod synchrotronowych [A.2], spektrofotometrycznych [A.6] oraz DLS [A.6]. Analiza widm EXAFS oraz XANES wykazała, że niezbędną formą do zainicjowania reakcji redoks jest zhydrolizowana postać złota(III) – $[\text{Au}(\text{OH})_4]^-$. Identyfikacja struktury prekursora (analiza zmian odległości ligandów w otoczeniu atomu centralnego Au^{3+} przed i po reakcji) a także zanik krawędzi absorpcji L_3 złota (tzw. „białej linii”) wykazały jednoznacznie, że dochodzi do hydrolizy i następnie pełnej redukcji Au(III) do Au^0 [A.2]. Wyniki badań EXAFS wniosły również istotne informacje o drodze przekazywania elektronów w tej reakcji. Okazuje się, że w pozycji osiowej płasko-kwadratowego hydrokso-kompleksu złota(III) koordynowane są dodatkowo dwie molekuły H_2O . Wpływają one na rozkład gęstości elektronowej na powierzchni kompleksu. Można przypuszczać, że obecność 6 ligandów ułatwia przekazywanie elektronów przez glukozę. Wnioski dotyczące mechanizmu tej reakcji zostały wykorzystane podczas konstrukcji zestawu mikroreaktorów do syntezy NAu w tym układzie.

Układ: złoto(III)-kwas L-askorbinowy.

Określony doświadczalnie opis mechanizmu reakcji wyraźnie sugeruje jej dwucząsteczkowy charakter. Niewielkie różnice parametrów aktywacji (ΔH^* i ΔS^*) w równaniu Eyringa dla reakcji w warunkach pH = 1.3 i 2.5 są prawdopodobnie związane z występowaniem różnych postaci reduktora o odmiennych zdolnościach elektrondonorowych. Obecność takich form potwierdzono w badaniach wpływu siły jonowej na stałą szybkości reakcji. Korzystając z modelu Bronsteda i Bjerruma oszacowano ładunki

reagentów, z których wynika, że w reakcji bierze udział cząsteczkowa (H_2Asc) i zjonizowana ($[\text{HAsc}]^-$) forma reduktora. Nieliniowa zależność stałej szybkości od stężenia jonów Cl^- wskazuje na inhibujący wpływ dodatku chlorków na szybkość redukcji $[\text{AuCl}_4]^-$. „Ekranowanie” atomu centralnego Au^{3+} obserwowano już wcześniej w wielu innych układach (np. złoto(III)- NaHSO_3 , złoto(III)-hydrazyna). Stąd sugestia, że mechanizm przekazywania elektronu dla tych par redoksowych przebiega z udziałem ligandu, który w wewnętrznej sferze koordynacyjnej kompleksu tworzy mostkowe połączenie z reduktorem. Duży rozmiar jonu Cl^- hamuje ten proces.

Ad. 5. Synteza nanocząstek Au i Pt w układach mikroreaktorów przepływowych - kontrola kinetyczna rozmiarów nanocząstek z wykorzystaniem danych kinetycznych oraz dobór odpowiedniej architektury połączeń mikrokanatów w mikroreaktorze

Zgromadzone dane dotyczące szybkości reakcji pozwalają na właściwy dobór geometrii mikroreaktora oraz ustalenie natężenia przepływu reagentów przez mikroreaktor w sposób umożliwiający np. wprowadzenie stabilizatora na określonym etapie wzrostu nanocząstek. Bardzo cenne są również informacje dotyczące mechanizmu i drogi reakcji, które są wykorzystywane do ustalania warunków panujących w reaktorze oraz do konstruowania odpowiedniego układu sieci kanałów w mikroreaktorach. Spośród wielu istotnych parametrów decydujących o szybkości reakcji, dwa z nich wydają się kluczowe w syntezie z użyciem mikroreaktorów. Są to stężenie reduktora oraz temperatura. Obydwa parametry determinują szybkość tworzenia zarodków nukleacji nanocząstek Au i Pt, a tym samym także strefę w kapilarze mikroreaktora, w której powstają nanocząstki o określonych rozmiarach.

Ponieważ stabilizacja ładunkowa nigdy nie jest efektywna w dłuższym przedziale czasowym, oddziaływanie Van der Waalsa prowadzi do agregacji nanocząstek. Skuteczną metodą zapobiegania tej agregacji jest stabilizacja nanocząstek poprzez wprowadzenie ‘zawady’ sterycznej do układu. W takich warunkach, kontakt pomiędzy nanocząstkami jest utrudniony wskutek adsorpcji cząsteczek stabilizatora (polimerów, surfaktantów lub ligandów) na powierzchni nanocząstek. W efekcie, otrzymuje się stabilną dyspersję. Jako stabilizatory używane są często poliwinylpirolidon (PVP) lub alkohol poliwinylowy (PVA). Częsty wybór tych stabilizatorów jest podyktowany ich dobrą rozpuszczalnością w wodzie, a także zdolnością do adsorpcji na powierzchni nanocząstek. Poniżej omówiono różne przypadki rozwiązań, które dają szansę na kontrolę rozmiaru wytwarzanych nanocząstek.

Synteza nanocząstek Au w reakcji prekursora z kwasem L-askorbinowym

Wyniki prowadzonej syntezy nanocząstek złota z udziałem kwasu askorbinowego jako reduktora przedstawiono w pracy [A.3] i [A.10]. Warto zaznaczyć, że w układach, w których reduktorem jest kwas L-askorbinowy łatwo o zakłócenie stabilizacji ładunkowej powstających cząstek przez sam reduktor. Skutkuje to natychmiastową koagulacją cząstek do relatywnie dużych (rzędu kilkuset μm) form. Z doświadczeń wiadomo, że podobnie

zachowują się np. układy z kwasem szczawiowym lub wodorosiarczanem(IV) sodu. Przy tak zróżnicowanym produkcie wymagana jest dodatkowa stabilizacja, np. steryczna. Biorąc pod uwagę ten fakt, do syntezy zastosowano kaskadę dwóch reaktorów o T-kształtnym połączeniu mikro-kanalów. Pierwszy mikroreaktor użyto do inicjacji właściwej reakcji redoks (wprowadzenie strug prekursora oraz reduktora). Drugi, do wprowadzenia stabilizatora (PVA) na odpowiednim etapie reakcji. Analiza otrzymanych wyników pokazała, że rozmiary cząstek Au są rzeczywiście funkcją natężenia przepływu reagentów a więc metoda jest skuteczna w tym układzie. Stwierdzono pierwsze zmiany w morfologii nanocząstek obserwując przesunięcia maksimum pasma absorpcji plazmonowej w kierunku fioletowej części widma (od 558 do 538 nm) **[A.3]**. Wyniki analiz DLS wykazały, że zmiana natężenia przepływu (R_F) z 0.25 do 2.0 cm³/min powoduje zmniejszenie promienia hydrodynamicznego cząstek od 100 do ok. 60 nm. Metodą mikroskopii elektronowej (TEM) wykazano również, że zmiana natężenia przepływu reagentów od 0.5 do 2.0 cm³/min spowodowała zmniejszenie średniej średnicy cząstek od 35 do ok. 2 nm **[A.3]**. Podsumowując otrzymane dane doświadczalne można stwierdzić, że wykorzystując znajomość kinetyki procesu wytwarzania nanocząstek Au metoda umożliwia wytwarzanie tych cząstek o przewidywanych rozmiarach.

Synteza nanocząstek Au w reakcji prekursora z glukozą.

Jednym z układów wymagających indywidualnego podejścia w sposobie konstrukcji układu mikroreaktorów do syntezy N_{Au} jest układ z glukozą jako reduktorem jonów kompleksowych złota(III) **[A.6, A.11]**. Zgodnie z wyznaczonym mechanizmem, proces syntezy przebiega poprzez szereg etapów elementarnych: hydrolizę $[AuCl_4]^-$, redukcję złota(III) do złota(I), redukcję złota(I) do postaci metalicznej złota, zarodkowanie i wzrost nanocząstek złota. Analiza danych kinetycznych wskazuje, że reaktywną formą prekursora jest hydrokso-kompleks złota(III). Stąd do przeprowadzenia syntezy nanocząstek złota w mikroreaktorze, niezbędne jest wstępne mieszanie roztworu $[AuCl_4]^-$ z NaOH dla zainicjowania procesu hydrolizy. W drugim etapie procesu doprowadza się reduktor (glukozę) i w kolejnym czynnik stabilizujący (PVP) koagulujące cząstki. Ustalono, że istnieje również możliwość modyfikacji stężenia stabilizatora w przepływie poprzez zastosowanie potrójnego połączenia kanałów. Taki układ, składający się z kaskady trzech mikroreaktorów o różnej geometrii połączeń kanałów pozwala na syntezę nanocząstek Au w przepływie. Analizując otrzymane wyniki wykazano, że wzrost natężenia przepływu reagentów od 0,5 do 1,45 cm³/min umożliwia zmniejszenia średnicy cząstek od 50 do 10 nm **[A.6, A.11]**. O zmianie morfologii cząstek złota świadczyły przesunięcia maksimum pasm absorpcji plazmonowej w kierunku krótszych długości fali (od ok 600 nm do ok. 500 nm). Jak się należało spodziewać towarzyszyła temu zmiana barwy koloidu złota **[A.6]**.

Synteza nanocząstek Pt w reakcji prekursora Pt z borowodorkiem sodu.

Uzyskane wyniki badań były podstawą do określenia warunków procesu wytwarzania nanocząstek platyny w mikroreaktorze przepływowym z udziałem borowodoru jako reduktora kompleksów platyny(IV) **[A.8]**. NaBH₄, jako mocny reduktor, umożliwia

prorowadzenie syntezy NPt w każdych warunkach pH. Wyznaczone równania kinetyczne reakcji redukcji Pt(IV) oraz powstawania Pt⁰ wskazują, że limitującym etapem jest powstawanie fazy stałej Pt. Częstki Pt wymagają jednak stabilizacji przed ich dalszą aglomeracją. W tym celu zastosowano PVA jako stabilizator ich rozmiarów. Stąd, do syntezy wykorzystano mikroreaktor wielokanałowy z układem sieci kanałów: trzy kanały wejściowe oraz jeden wyjściowy, z doprowadzeniem do kanału wyjściowego stabilizatora [A.8]. W badaniach określono wartości natężenia przepływu reagentów (2.0 i 4.0 cm³/min), przy których otrzymywano nanocząstki Pt. Prędkość doprowadzania PVA wynosiła odpowiednio 1.0 i 2.0 cm³/min. Opracowane warunki pozwoliły na wytwarzanie NPt o rozmiarach 5.0 i 4.4 nm [A.8].

Synteza nanocząstek Pt na rdzeniach Au w reakcji prekursora Au i Pt z hydrazyną.

Do syntezy nanocząstek Pt na rdzeniach z cząstek Au zastosowano kaskadę trzech mikroreaktorów o T – kształtnej geometrii połączeń kanałów doprowadzających reagenty (ten sam układ zastosowano w procesie wytwarzania NAu w reakcji z glukozą). Wg tej koncepcji syntezy, w pierwszym mikroreaktorze powstają zarodki złota (tzw. rdzenie) w reakcji z hydrazyną. W drugim mikroreaktorze nanocząstki Pt (również w reakcji z hydrazyną) krystalizują na przygotowanych rdzeniach Au. W trzecim, stabilizowano produkt końcowy za pomocą PVP. Przykład otrzymanych nanocząstek przedstawiono na rys. 5 w pracy [A.11]. Otrzymywano cząstki Pt-Au typu core-shell (rdzeń-powłoka) o średnicy ok. 30 nm.

Ad. 6. Zastosowanie mikroreaktorów do osadzania wytwarzanych nanocząstek na nośnikach węglowych.

Bezpośrednie wykorzystanie nanocząstek metali szlachetnych jest trudne z powodu niestabilności ich rozmiarów i związanej z tym tendencji do ich aglomeracji. Dlatego często, stosuje się osadzanie tych cząstek na podłożu stałym, np. węglowym. Należy uwzględnić jednak fakt, że cechy podłoża takie jak: rodzaj, skład chemiczny, grubość, morfologia, struktura, oddziaływanie podłoża z cząstkami, mogą wywierać istotny wpływ na morfologię osadzanych nanocząstek metali i zmieniać ich właściwości fizykochemiczne, np. właściwości katalityczne.

Materiały węglowe mają wiele zalet jako nośniki katalizatorów. Cechują się niskim kosztem wytwarzania, dużą odpornością na wysoką temperaturę i korozję chemiczną, możliwością kształtowania właściwości powierzchni (np. porowatość, skład chemiczny), łatwością formowania ich w bardziej złożone produkty (np. włókna w maty), etc. Jednym z półwyrobów do wytwarzania materiałów węglowych o właściwościach katalitycznych są aktywowane włókna węglowe z nanocząstkami metali szlachetnych na ich powierzchni. Przeprowadzone badania nad osadzaniem nanocząstek Au i Pt w mikroreaktorach wykazały możliwość wytwarzania takich materiałów w jednym procesie syntezy [A.8, A.10].

Bezpośrednio po opuszczeniu mikrokanatów reaktora nanocząstki Pt osadzano na włóknach węglowych [A.8]. Uzyskano zakres wartości średnicy nanocząstek Pt na powierzchni włókien 2-32 nm. Stosowano natężenie przepływu (R_F) reagentów 2.0 cm³/min. Mniejszy rozkład rozmiarów nanocząstek uzyskano dla natężenia przepływu $R_F = 4.0$ cm³/min. Nanocząstki Pt miały średnice od 5 do 7 nm dla 50% ich populacji. Ustalono mechanizmy odpowiedzialne za adsorpcję cząstek Pt na powierzchni włókien węglowych. Stwierdzono, że obecność porów na ich powierzchni sprzyja przyciąganiu elektrostatycznemu NPt. Jest ono spowodowane powstawaniem dodatniego ładunku na zdefektowanej powierzchni węgla oraz obecnością ładunku ujemnego na powierzchni nanocząstki Pt (wartość potencjału zeta = -25 mV). Określono również, że dodatek alkoholu poliwinylowego (PVA) jako stabilizatora, pogarsza zdolności adsorpcyjne NPt. Jest to tłumaczone dobrymi właściwościami adhezyjnymi PVA do powierzchni włókien węglowych oraz zmniejszeniem napięcia powierzchniowego rozpuszczalnika (wody).

Opracowano również układ trzech mikroreaktorów, połączonych z reaktorem cyklicznym (kolumną) wypełnionym włóknami węglowymi [A.10], który umożliwiał osadzanie nanocząstek na powierzchni włókien po opuszczeniu mikroreaktora. Analiza obrazów mikroskopowych wytworzonych osadów [A.10] pozwala stwierdzić, że opracowana metoda uniemożliwia jednak zachowanie rozmiaru nanocząstek wytworzonych w mikroreaktorze. Cząstki po opuszczeniu kapilar mikroreaktora ulegają dalszej aglomeracji i ich rozmiary są większe od uzyskiwanych bezpośrednio w mikroreaktorze (osiągają średnice nawet do 100 nm). Nie jest wykluczone, że wzrost cząstek następuje już po osadzeniu na powierzchni nośnika węglowego. Dla zahamowania ich wzrostu opracowano sposób modyfikowania powierzchni włókien węglowych aktywnymi związkami z grupy amin [A.11]. Ustalono również, że efekt modyfikacji powierzchni podłoża węglowego zwiększa dyspersję cząstek wraz ze zmniejszeniem łańcucha alifatycznego grupy aminowej [A.11].

Podsumowanie

Przedstawione w pracach [A.1–A.12] wyniki badań, stanowią podstawę określenia warunków procesów wytwarzania nanocząstek metali szlachetnych (Au i Pt) w mikroreaktorach przepływowych. Podczas prac doświadczalnych położono nacisk na określenie mechanizmów i kinetyki reakcji kompleksów złota(III) z grupą reduktorów (kwas L-askorbinowy, glukoza, siarczan hydrazyny), użytych do syntezy nanocząstek Au w mikroreaktorze przepływowym, lub w układzie kaskadowym mikroreaktorów. Zadania badawcze dotyczyły przede wszystkim:

- modelowania drogi reakcji redoks w mikroreaktorach z uwzględnieniem danych literaturowych oraz określenia równania kinetycznego i wartości stałych szybkości reakcji redukcji prekursorów cząstek fazy metalicznej,
- określenia mechanizmu i kinetyki reakcji procesów wytwarzania nanocząstek Au i Pt w mikroreaktorach

- użycia otrzymanych wyników kinetycznych do ustalenia kryteriów doboru parametrów geometrycznych mikroreaktora (średnica, długość i objętość kapilary) oraz systemu połączeń poszczególnych mikrokanalów,
- ustalenia warunków procesu wytwarzania nanocząstek Au i Pt w pojedynczych mikroreaktorach oraz w układzie mikroreaktorów połączonych szeregowo.

Podsumowując uzyskane rezultaty, opisujące kinetykę oraz mechanizmy reakcji syntezy nanocząstek w mikroreaktorach dowiedziono, że stanowią one podstawę opracowania zarówno warunków prowadzenia procesu wytwarzania nanocząstek metali szlachetnych Au i Pt jak również założeń do konstrukcji mikroreaktorów lub konstrukcji systemów kaskadowych mikroreaktorów. Wykazano również, że wyniki te umożliwiają wytwarzanie wyrobów zawierających nanocząstki Au i Pt do określonych zastosowań.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

5.1. Informacje ogólne

Jestem absolwentem Wydziału Metali Nieżelaznych (kierunek: Inżynieria Materiałowa) Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Studia ukończyłem w 1996 roku, uzyskując stopień magistra inżyniera. Pracę magisterską, pt.: *„Kinetyka redukcji złota z roztworów wodnych”* zrealizowałem pod opieką naukową dr inż. Władysława Bukieja. Wyniki pracy magisterskiej były prezentowane na Sesji Kół Naukowych AGH, na której zdobyłem I miejsce. Zostały także opublikowane [II.E.1]. Tematyka tej pracy stała się inspiracją do rozpoczęcia gruntownych badań nad kinetyką reakcji z udziałem kompleksów złota, które rozpocząłem już w 1997 roku jako doktorant, w Katedrze Chemii Fizycznej i Elektrochemii (Wydział Metali Nieżelaznych, AGH).

W latach 1997-2001 uczęszczałem na studia doktoranckie na Wydziale Metali Nieżelaznych AGH. W trakcie studiów doktoranckich odbyłem półroczny kurs pedagogiczny w Studium Pedagogicznym Akademii Górniczo-Hutniczej, podnosząc swoje kwalifikacje dydaktyczne. Od kwietnia 2001 roku jestem pracownikiem Wydziału Metali Nieżelaznych Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. W grudniu 2002 uzyskałem stopień naukowy doktora nauk technicznych, za pracę pt.: *„Badanie kinetyki procesów redukcji kompleksów złota w roztworach chlorkowych”*. Promotorem rozprawy doktorskiej był prof. dr hab. inż. Krzysztof Fitzner a recenzentami tej pracy, prof. dr hab. inż. Jerzy Sędzimir (Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica w Krakowie, Wydział Metali Nieżelaznych) oraz prof. dr hab. inż. Charewicz (Politechnika Wrocławska, Instytut Chemii Nieorganicznej i Metalurgii Pierwiastków Rzadkich). Wyniki uzyskane w trakcie realizacji pracy doktorskiej zostały opublikowane w czasopiśmie o zasięgu międzynarodowym (w tym z listy JCR): *Metallurgical Transactions B* [zał.: II.A.1 i II.A.3] oraz *Archives of Metallurgy* [zał.: II.A.2]. Prace miały charakter zarówno poznawczy (określenie kinetyki i mechanizmu reakcji odpowiedzialnej za wytrącanie fazy stałej Au) jak też użyteczny (poszukiwanie optymalnych warunków

wytrącania fazy metalicznej Au) i nawiązywały do aktualnie stosowanej technologii produkcji metali szlachetnych w KGHM Polska Miedź S.A. Wyniki tych badań prezentowałem na konferencjach naukowych w Szklarskiej Porębie i Krynicy [zał.: II.L.2 i II.L.3] oraz na seminariach w Instytucie Katalizy i Fizykochemii Powierzchni im. Jerzego Habera PAN w Krakowie, Politechnice Wrocławskiej. Za pracę doktorską, która została wyróżniona przez Radę Wydziału Metali Nieżelaznych, otrzymałem nagrodę Rektora I stopnia.

Od lipca 2004 roku pracuję na stanowisku adiunkta w Katedrze Fizykochemii i Metalurgii Metali Nieżelaznych (WMN, AGH).

5.2. Działalność naukowo-badawcza i ekspercka

Po uzyskaniu stopnia doktora nauk technicznych, moja działalność naukowo-badawcza skupiła się na zagadnieniach związanych z kinetyką i mechanizmami reakcji prowadzących do otrzymywania cząstek metalicznych. Głównym celem tych prac było poszukiwanie warunków wytrącania koloidalnej fazy metali szlachetnych (Au, Pt i Pd) o żądanej morfologii, w tym także warunków osadzania tej fazy na powierzchniach węglowych. Oprócz tych zagadnień rozwijałem również zainteresowania dotyczące różnych technik badawczych, umożliwiających rejestrację kinetyki reakcji oraz dostarczających informacji o ich mechanizmach. Po opanowaniu m.in. metody spektrofotometrycznej (UV-Vis, w wersji klasycznej i Stopped-Flow) a także metody dynamicznego rozpraszania światła (DLS), w wyniku współpracy z pracownikami Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego w Krakowie oraz Wydziału Fizyki Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu, przyczyniłem się do zaprojektowania i wyposażenia naszego laboratorium w nowe układy pomiarowe. Efektem tych kontaktów naukowych było uruchomienie własnej aparatury pomiarowej do metody spektrofotometrii (UV-Vis w wersji klasycznej oraz "Stopped-Flow") oraz spektroskopii korelacji fotonów (DLS). W ramach jednej z prac dyplomowych jako opiekun nadzorowałem również wykonanie układu pomiarowego służącego do pomiarów metodą DLS. Wraz z pozostałymi urządzeniami służy on jako jedno z narzędzi do śledzenia zmian rozmiarów cząstek metalicznych powstających na drodze reakcji redukcji. Odbylem również warsztaty dotyczące zastosowania metody Dynamicznego Rozpraszania Światła DLS (Oxford, Anglia) do analizy morfologii cząstek metalicznych. Zestaw takich narzędzi i metod zapoczątkował serię prac eksperymentalnych dotyczących kinetyki powstawania nanocząstek metali szlachetnych w układach z różnymi reduktorami oraz syntez nanocząstek metali w mikroreaktorze przepływowym. Wyniki tych prac stanowiły zasadniczą treść wielu publikacji, np. [zał.: I.B.3, I.B.5-11, II.A.4, II.A.6, II.A.11-14], poszerzając i uzupełniając mój dorobek naukowy, a także uzupełniając stan literatury światowej.

Jedną z metod stosowanych przeze mnie podczas tych badań była metoda XAFS wykorzystująca promieniowanie synchrotronowe. Umożliwiła ona śledzenie zmian struktury prekursorów metali w czasie reakcji. Tego rodzaju pomiary były realizowane podczas 5 moich pobyków na krótkich stażach naukowo-badawczych w ośrodkach synchrotronowych DESY (w Hamburgu) i ESRF (w Grenoble), [zał.: III.L.3-5]. Dane uzyskane w wyniku tych prac

zostały zaprezentowane na konferencji [zał.: III.B.10] oraz w formie publikacji naukowych z listy JCR [zał.: I.B.2, I.B.4]. W międzyczasie, uczestniczyłem w warsztatach naukowych organizowanych przez Polskie Towarzystwo Promieniowania Synchrotronowego dotyczących zastosowania absorpcji rentgenowskiej w badaniach materiałów [zał.: III.L.8].

Bazując na zdobytej wiedzy i doświadczeniu rozpocząłem systematyczną analizę kinetyki redukcji kompleksów Au, Pt i Pd stosując całą gamę różnych reduktorów. W wyniku użycia nowych technik badawczych powstawały kolejne publikacje, referaty oraz prezentacje na konferencjach międzynarodowych [II.L] i krajowych [III.B.10-14].

Dalszy mój postęp w badaniach nastąpił po rozpoczęciu prac badawczych, w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka POIG (rok 2010). Zakupiony dzięki programowi zestaw mikroreaktorów przepływowych przez naszą jednostkę pozwolił wykorzystać w praktyce dane kinetyczne do kontrolowanego wytwarzania nanocząstek metali. Powstało w tym czasie szereg interesujących prac z wykorzystaniem techniki mikroreaktorowej, które zostały opublikowane w literaturze światowej, np.: [I.B.3, I.B.6, I.B.8]. Część wyników tych prac zastała nagrodzona (I miejsce w sesji posterowej) na konferencji pt.: *"The 8th International Conference of Chemical Kinetics University of Seville"*, July 2013 [zał.: II.K.2].

W roku 2011 odbyłem 6-miesięczny staż w laboratorium prof. Bartosza Grzybowskiego na Wydziale Chemii Uniwersytetu Northwestern, (Chicago-Evanston, USA) zaliczanym do 10 najlepszych w USA. Pobyt ten znacząco poszerzył moje horyzonty naukowe. Zagadnienia związane z nanotechnologią, którymi tam się zajmowałem (metod syntezy nanocząstek metali, ich funkcjonalizacja, prace nad możliwością wywoływania ugięcia nanodrucików pod wpływem temperatury) oraz zapoznanie się z bardzo szeroką gamą technik i urządzeń pomiarowych (wycinanie "nanoplastrów" z materiałów polimerowych, techniki kontrolowanego osadzania warstw nanometrycznych z fazy gazowej, napylanie próżniowe warstw metalicznych, synteza nanodrutów ze złota metodą elektrochemiczną w porach Al_2O_3 na podłożu srebrnym, techniki oczyszczania nanodrutów złota metodami chemicznymi oraz z udziałem ultradźwięków, funkcjonalizacja powierzchni nanocząstek, obrazowanie powierzchni przy użyciu mikroskopu sił atomowych, prace nad syntezą "nanonoszczypiec" metalicznych) znacznie poszerzyły moją wiedzę dotyczącą metod stosowanych w nanotechnologii. W oparciu o uzyskane tam wyniki powstały dwie prace naukowe [II.A.7 i II.A.9] w wysoko punktowanych czasopismach z listy JCR. Stanowiły rozszerzenie zakresu badań o metody wytwarzania bardziej skomplikowanych układów nanocząstek, np. nanodrutów metali lub układów hybrydowych: polimer-nanocząstki metali.

Po ukończeniu doktoratu byłem uczestnikiem 7 konferencji zagranicznych oraz 7 krajowych [zał.: III.B], na których prezentowałem wyniki swoich badań doświadczalnych.

Współuczestniczyłem, jako główny wykonawca w 10 projektach naukowo-badawczych [zał.: II.J]. Obecnie, jestem kierownikiem projektu w programie GEKON.

Oprócz prac badawczych prowadziłem również prace eksperckie dla jednostek przemysłowych - jestem współwykonawcą czterech prac badawczych dla KGHM Polska Miedź S.A. [zał.: III.M]. Byłem także członkiem 2 konsorcjów i 1 sieci badawczej [zał.: III.E].

Od lutego 2007 r., jestem członkiem międzynarodowej organizacji: *The Minerals, Metals and Materials Society*.

Podsumowując, do chwili obecnej jestem współautorem 40 opublikowanych prac naukowych [zał.: I.B.1-11, II.A.1-14, II.E.1-16], zarówno z listy JCR (25 szt.) jak też listy MNIŚW (15 szt.). Brałem aktywny udział w realizacji 10 projektów naukowo-badawczych [zał.: II.J], 9 prac badawczych w ramach prac statutowych Wydziału Metali Nieżelaznych AGH (lata 2007-2015) [III.Q.a], a także w 4 pracach zleconych przez krajowe przedsiębiorstwa przemysłowe [zał.: III.M]. Jestem również współautorem 2 patentów [zał.: II.C]. Dane dotyczące liczby cytowań, indeks Hirscha oraz sumaryczny Impact Factor publikacji zestawiono w poniższej tabeli:

Stan z dnia: 11.12.2016	Web of Science
Liczba cytowań	243
L. cyt. bez autocytowań	208
Indeks Hirscha	10
Impact Factor publikacji:	52.423
Punktacja MNIŚW:	783

Obecnie, dzięki opanowaniu różnorodnych metod i technik badawczych, rozpocząłem prace nad zagadnieniem wpływu kinetyki i warunków reakcji na kształt otrzymywanych nanocząstek złota. Zagadnienie to wydaje się istotne zarówno z naukowego jak i praktycznego punktu widzenia, gdyż zmiana kształtu nanocząstek daje potencjalne możliwości modyfikacji ich właściwości fizyko-chemicznych.

5.3. Działalność organizacyjna

Zainteresowania naukowe nanotechnologią, kinetyką reakcji redukcji prowadzących do wytwarzania nanomateriałów, a także metodami analizy tych materiałów i technikami badań kinetycznych, zainspirowały mnie do wzbogacania infrastruktury laboratoryjnej. Byłem głównym organizatorem zakupu sprzętu analitycznego oraz koordynatorem rozbudowy i unowocześnienia stanowisk badawczych w naszym laboratorium. Rozpoczęcie tych zakupów umożliwiły m.in. realizowane w latach 2005-2007 i 2007-2010 granty [zał.: II.J.3, II.J.4], w których byłem głównym wykonawcą lub współautorem. W efekcie powstały: laboratorium do badań kinetycznych oraz spektroskopii korelacji fotonów, których jestem opiekunem.

Byłem współorganizatorem młodego, kreatywnego zespołu, który wykorzystując dostępną bazę laboratoryjną kontynuuje badania nad otrzymywaniem nanocząstek metali szlachetnych z wykorzystaniem techniki mikroreaktorowej. Po opanowaniu metod wytwarzania nanocząstek następnym celem badań jest ich funkcjonalizacja. Zespół ten wraz z wyposażeniem laboratorium stanowią cenny wkład w potencjał naukowy Wydziału Metali Nieżelaznych.

W ramach popularyzacji nauki byłem współorganizatorem pokazów oraz doświadczeń chemicznych z udziałem środków masowego przekazu podczas Festiwalu Nauki (corocznie w latach 1999 - 2005), za które otrzymałem pisemne podziękowania Rektora AGH.

W ramach obowiązków dydaktycznych zajmuję się organizacją oraz opieką stanowisk do zajęć laboratoryjnych.

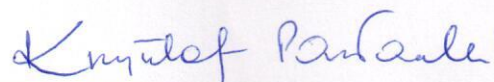
5.4. Działalność dydaktyczna

W trakcie mojej pracy zawodowej na Wydziale Metali Nieżelaznych AGH prowadziłem zajęcia dydaktyczne z kilkunastu przedmiotów dla studentów zarówno studiów stacjonarnych jak też niestacjonarnych. Były to wykłady, ćwiczenia seminaryjne, ćwiczenia laboratoryjne oraz ćwiczenia projektowe, m.in. z: chemii ogólnej, chemii fizycznej, chemii metali, chemicznych metod badań materiałów, fizykochemicznych metod analizy. Szczegóły dotyczące nazw przedmiotów wraz z opisem charakteru zajęć znajdują się w zał. [III.Q.c]. Dydaktykę wykonywałem i nadal wykonuję w pełnym obciążeniu godzinowym (w niektórych latach ponad pensum). Byłem twórcą materiałów oraz opracowań dydaktycznych (instrukcje do zajęć laboratoryjnych, stanowiska laboratoryjne, programy do przedmiotów w systemie Sylabus).

W ramach działalności dydaktycznej byłem opiekunem 16 prac dyplomowych magisterskich, 8 prac dyplomowych inżynierskich oraz 4 studentów biorących udział w Studenckich Konkursach Naukowych. Byłem także recenzentem prac mgr i inż. Chciałbym nadmienić, że troje z tych osób zdobyły I miejsce, natomiast jedna z nich III miejsce [zał.: III.J.a]. Ostatnio, (październik 2016) praca inżynierska, której byłem promotorem, otrzymała wyróżnienie i nagrodę pieniężną w konkursie o nagrodę im. Tadeusza Tertila.

W ramach popularyzacji nauki byłem organizatorem i demonstratorem doświadczeń chemicznych na Festiwalach Nauki w Krakowie [zał.: III.I.1].

Jestem członkiem Komisji Egzaminu Dyplomowego Inżynierskiego oraz Komisji Egzaminu Magisterskiego na kierunku Zarządzanie i Inżynieria Produkcji (WMN, AGH).



.....
Podpis wnioskodawcy