

AUTOREFERAT

dr inż. Grzegorz DZIDO
Politechnika Śląska
Wydział Chemiczny
Katedra Inżynierii Chemicznej
i Projektowania Procesowego
ul. ks. M. Strzody 7
44-100 Gliwice
tel. 32 2371913
gdzido@polsl.pl

Spis treści

1. Imię i Nazwisko	3
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe	3
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych	4
4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego 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 (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.)	5
4a) Tytuł osiągnięcia naukowego.....	5
4b) Wykaz prac (monografia i publikacje) wchodzące w skład osiągnięcia naukowego:.....	5
4c) Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.....	7
Wstęp	7
Cele pracy	8
Omówienie zrealizowanych celów i uzyskanych wyników	9
Wnioski.....	22
5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych	24
6. Osiągnięcia dydaktyczne	26
7. Osiągnięcia organizacyjne.....	27
8. Inne osiągnięcia.....	28

1. Imię i Nazwisko

Grzegorz Dzido

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe

- 2004 Studia podyplomowe w zakresie: Sieci Komputerowe, Systemy Mikrokomputerowe i Bazy Danych, Wydział Automatyki, Elektroniki i Informatyki Politechniki Śląskiej w Gliwicach.
- 1999 **Stopień doktora nauk technicznych w zakresie: Inżynieria Chemiczna i procesowa, praca pt. Badania strefy nieustalonego ruchu cząstek w pionowym transporcie pneumatycznym.**
Promotor: prof. dr hab. inż. Michał Palica, Wydział Chemiczny Politechniki Śląskiej w Gliwicach.
- 1997 Studia podyplomowe w zakresie: Zarządzanie Przedsiębiorstwem, Wydział Organizacji i Zarządzania Politechniki Śląskiej w Gliwicach.
- 1991 Tytuł magistra inżyniera w zakresie: Inżynieria Chemiczna, Charakterystyka suszenia mułu węglowego, Promotor: prof. dr hab. inż. Michał Palica, Wydział Chemiczny Politechniki Śląskiej w Gliwicach.
- 1986 Tytuł technika chemika o specjalności: Technologia Procesów Chemicznych. Technikum Chemiczne w Gliwicach.

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

- 10.2014 r. - starszy specjalista naukowo-techniczny, Katedra Inżynierii Chemicznej i Projektowania Procesowego, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, Gliwice.
- 10.1999 - 09.2014 r. - adiunkt, Katedra Inżynierii Chemicznej i Projektowania Procesowego, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, Gliwice.
- 08.1993 - 09.1999 r. - asystent, Katedra Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, Gliwice.
- 09.1991 - 07.1993 r. - pracownik inżynieryjno-techniczny, Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej, Kędzierzyn Koźle.

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego 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 (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.)

4a) Tytuł osiągnięcia naukowego

WYTWARZANIE WYBRANYCH NANOMATERIAŁÓW W PROCESIE
PRZEPEŁYWOWYM WSPOMAGANYM DZIAŁANIEM POŁA MIKROFALOWEGO

4b) Wykaz prac (monografia i publikacje) wchodzące w skład osiągnięcia naukowego:

- 1. Dzido G., Analiza wpływu pola mikrofalowego na charakterystykę nanocząstek srebra i tlenku miedzi wytwarzanych w procesie przepływowym, Monografia, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice 2017, ISBN 978-83-7880-429-1. $M^1_{2017}=25$. [I.B1]²**

Recenzenci wydawniczy:

prof. dr hab. inż. Andrzej B. Jarzębski, Politechnika Śląska

dr hab. inż. Rafał Rakoczy, prof. Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego w Szczecinie.

- 2. Markowski P., Dzido G., Baranowska I., Jarzębski A.B., 2015, Determination of Ag^+ and Cu^{2+} ions in mixture samples obtained in the microwave assisted polyol process by differential pulse anodic stripping voltammetry (DPASV) method, Open Chem. (dawniej: Central European Journal of Chemistry), vol. 13(1), p. 444-450.
DOI : <https://doi.org/10.1515/chem-2015-0032>. $IF^3=0$, $M_{2015}=14$. [I.B2]**
- 3. Dzido G., Drzazga M., Markowski P., Jarzębski A.B., 2015, Application of sonication and microwave irradiation to boost continuous fabrication of the copper(II) oxide sub-micron particles, Technologies, vol. 3, p. 37-46. Publikacja recenzowana. [I.B3]
DOI : <http://dx.doi.org/10.3390/technologies3010037>.**

¹ punktacja MNiSW do oceny parametrycznej czasopism i jednostek naukowych

² oznaczenie odpowiada sekcji w załączonym wykazie dorobku habilitacyjnego

³ wartość IF na podstawie danych na stronie WWW wydawcy: <http://www.openchemistry.com/>; $IF_{2015}=1,207$

4. **Dzido G.**, Markowski P., Małachowska-Jutcz A., Prusik K., Jarzębski A.B, 2015, Rapid continuous microwave-assisted synthesis of silver nanoparticles to achieve very high productivity and full yield: From mechanistic study to optimal fabrication strategy, *J. Nanopart. Res.*, vol. 17, p. 1-15, DOI:10.1007/s11051-014-2843-y. IF₂₀₁₅=2,101, M₂₀₁₅=30. [I.B4]
5. **Dzido G.**, Jarzębski A.B., Korpyś M., Markowski P., 2013, Wytwarzanie nanocząstek srebra i miedzi w elektromagnetycznym polu mikrofalowym, *Inż. Apar. Chem.*, vol. 52(5), s. 415-416. M₂₀₁₃=5. [I.B5]
6. **Dzido G.**, Drzazga M., Jarzębski A.B., 2011, Otrzymywanie zawiesin nanocząstek srebra z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego, *Przem. Chem.*, vol. 90(11), s. 1996 - 2000, IF₂₀₁₁=0,414, M₂₀₁₁=15. [I.B6]
7. **Dzido G.**, Jarzębski A.B., 2011, Fabrication of silver nanoparticles in a continuous flow, low temperature microwave-assisted polyol process, *J. Nanopart. Res.*, vol. 13(6), s. 2533 – 2541, DOI:10.1007/s11051-010-0146-5. IF₂₀₁₁=3,287, M₂₀₁₁=35. [I.B7]

4c) Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Wstęp

Nanomateriały charakteryzują się niespotykanymi, często unikalnymi właściwościami, które nie są obserwowane w przypadku bazowych substancji istniejących w rozmiarach skali mikro lub makro. W szczególności dotyczy to nanocząstek srebra i tlenku miedzi, które mogą stanowić materiał wyjściowy służący do wytwarzania nanopłynów, preparatów biobójczych, katalizatorów czy komponentów zaawansowanych aplikacji elektronicznych. Rosnące zapotrzebowanie na nanomateriały lub preparaty z ich udziałem pociąga za sobą potrzebę poszukiwania nowych, opłacalnych sposobów wytwarzania nanocząstek. Można wyróżnić dwie drogi, którymi podąża projektowanie procesów wytwórczych. W pierwszym wypadku proces polega na sukcesywnym zmniejszaniu rozmiarów surowca (w skali makro), strategia top-down. W drugim wypadku na łączeniu elementarnych składników (atomy, cząstek związków) w nanomateriały o pożądanej morfologii, bottom-up. Obie filozofie wytwarzania mogą być realizowane zarówno w procesach periodycznych, jak i przepływowych. Problematyka prowadzenia syntezy nanocząstek w układzie periodycznym doczekała się bogatej literatury. W przypadku rozwiązań przepływowych, obserwuje się w ostatnich latach intensyfikację badań nad tym zagadnieniem, co jest rezultatem możliwości miniaturyzacji stosowanej aparatury, łatwego powiększania skali oraz intensyfikacji całego procesu z zastosowaniem zewnętrznych pól energetycznych. W ostatnim z wymienionych przypadków najczęściej do tego celu wykorzystywane jest promieniowanie X, UV-Vis, mikrofalowe lub oddziaływanie pola ultradźwiękowego. Z punktu widzenia intensyfikacji, jak i wydajności procesu szczególnie użyteczne jest stosowanie pola elektromagnetycznego w zakresie tzw. mikrofal, które dla uproszczenia, nazywane jest często polem mikrofalowym. Ta forma dostarczania energii do układu reakcyjnego niesie w sobie tzw. specyficzne efekty mikrofalowe, niewystępujące podczas konwencjonalnego ogrzewania reaktorów, które wpływają na procesy zarodkowania i wzrostu nanocząstek (duża szybkość nagrzewania, brak efektu ścian, generowanie ciepła w całej objętości mieszaniny reakcyjnej jako rezultat intensywnych oscylacji jonów lub dipoli).

W pracy przedstawiono rezultaty badań nad wytwarzaniem tytułowych nanomateriałów w przepływowych układach laboratoryjnych, w których syntezy były intensyfikowane działaniem pola mikrofalowego.

Cele pracy

Impulsem do badań na wytwarzaniu przedmiotowych nanomateriałów były prowadzone wcześniej badania nad wytwarzaniem i zastosowaniem nanopłynów, tj. zawiesin koloidalnych zawierających stabilizowane nanocząstki metali, niemetalu lub tlenków. Skala zapotrzebowania na omawiane materiały, charakterystyka oczekiwanego produktu i analiza dostępnej literatury pozwoliły sprecyzować kierunek poszukiwań, a następnie określić cele badań związanych z wytwarzaniem nanocząstek srebra i tlenku miedzi. Rezultaty prac zawarte zostały w przedłożonym osiągnięciu.

Do zasadniczych celów, jakie zastały postawione można zaliczyć:

- analiza i usystematyzowanie zagadnień związanych z wytwarzaniem nanomateriałów w procesach wspomaganych działaniem pola mikrofalowego, ze szczególnym uwzględnieniem syntez nanocząstek srebra i tlenku miedzi prowadzonych przepływowo,
- poszukiwanie alternatywnych prekursorów nanocząstek (w szczególności dla srebra) umożliwiających prowadzenie syntezy w niższej temperaturze, przy zachowaniu wysokiego stopnia konwersji,
- przeprowadzenie syntez przepływowych nanocząstek srebra i tlenku miedzi wspomaganych działaniem mikrofal i analiza uzyskanych produktów,
- analiza porównawcza wyników uzyskanych dla różnych rozwiązań konstrukcyjnych do prowadzenia syntezy przepływowej, wykorzystujących ogrzewanie: mikrofalowe, oporowe, cyrkulację mieszaniny reakcyjnej oraz ogrzewanie konwekcyjne w procesie periodycznym,
- analiza wpływu wybranych parametrów procesowych na charakterystykę produktów syntez,
- analiza i ocena kinetyki syntezy nanocząstek srebra z wykorzystaniem octanu srebra jako prekursora,
- analiza efektywności energetycznej syntez prowadzonych w trybie przepływowym zarówno w polu mikrofalowym jednomodowym i wielomodowym,
- ocena możliwości wytwarzania nanodrutów srebra podczas syntez prowadzonych z zastosowaniem ogrzewania konwencjonalnego i mikrofalowego zarówno w procesie periodycznym, jak i przepływowym,
- analiza wpływu typu zastosowanego reduktora/rozpuszczalnika oraz sposobu ogrzewania mieszaniny reakcyjnej na charakterystykę wytwarzanych nanodrutów srebra,
- analiza zagadnień związanych z wytwarzaniem nanocząstek tlenku miedzi w procesie przepływowym.

Omówienie zrealizowanych celów i uzyskanych wyników

Badania mające za zadanie osiągnięcie założonych celów przeprowadzone zostały z zastosowaniem miniprzepływowych układów mikrofalowych typu jednomodowego i wielomodowego. W przypadku wytwarzania nanocząstek i nanodrutów srebra jako podstawę do syntez tych materiałów przyjęto tzw. proces *polyol*, w którym rolę reduktora, jak i rozpuszczalnika pełnią alkohole wielowodorotlenowe. Produkt końcowy stabilizowany był z zastosowaniem poliwinylpirolidonu (PVP) o różnych masach cząsteczkowych. Ważną cechą stosowanych alkoholi wielowodorotlenowych jest ich wysoka zdolność do absorbowania i zamiany promieniowania mikrofalowego w energię cieplną, stosunkowo niska toksyczność i wysoka temperatura wrzenia. Najczęściej w omawianej syntezie nanomateriałów wykorzystywany jest 1,2-etanodiol. Dane dotyczące zastosowania innych alkoholi wielowodorotlenowych są ograniczone. Stanowiło to impuls do przeprowadzenia prac, w których wykorzystane zostały również inne alkohole, jak: 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol czy łatwo dostępny obecnie 1,2,3-propanotriol (gliceryna)[I.B1].

W przypadku syntezy nanocząstek tlenku miedzi jako podstawę przyjęto, dwuetapowy proces przebiegający w środowisku wodnym, w którym uprzednio wytworzony półprodukt ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) był rozkładany w podwyższonej temperaturze do produktu finalnego, nanocząstek CuO . Jako prekursor zastosowano $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ($\text{Cu}(\text{OAc})_2$), który jak wynika z przeglądu literaturowego umożliwia otrzymywanie nanocząstek CuO o wartości współczynnika kształtu > 1 [I.B3].

Analiza udokumentowanych publikacjami doniesień na temat syntez nanomateriałów (w tym nanocząstek srebra lub tlenku miedzi) w procesach przepływowych wykazała, że jest to zagadnienie rozwojowe i może stanowić obszar dla badań zarówno naukowych, jak i aplikacyjnych. W zależności od przeciętnej średnicy kanałów przepływowych, omawiane procesy mogą być realizowane jako mikroprzepływowe ($10\div 500\ \mu\text{m}$) lub miniprzepływowe (od $500\ \mu\text{m}$ do kilku milimetrów). Szczególnie interesujące w drugim przypadku jest zastosowanie zewnętrznego pola mikrofalowego, jako źródła energii niezbędnej do zapoczątkowania, i przeprowadzenia procesu z zadowalającą wartością współczynnika konwersji. Wytwarzanie nanomateriałów w procesie przepływowym wspomaganym działaniem mikrofal doczekało się do tej pory stosunkowo niewielkiej liczby publikacji. Problem prowadzenia opisywanego procesu najczęściej jest rozwiązywany w dwóch zasadniczych wariantach; z wykorzystaniem układów mikrofalowych wielomodowego lub

jednomodowego. Niezależnie od przyjętego wariantu synteza może być wspomagana poprzez zastosowanie dodatkowych elementów, jak nadźwiękawianie lub przepływ segmentowy. Analiza literatury doprowadziła do wniosku, że z punktu widzenia syntezy przepływowej w polu mikrofalowym najkorzystniejsze jest rozwiązanie miniprzepływowe, co jest rezultatem specyfiki rozkładu intensywności pola mikrofalowego, jak również możliwości dostrojenia układu badawczego (szczególnie w przypadku rozwiązania jednomodowego).

Cenną właściwością zastosowania mikrofal jest możliwość aplikowania pola o wysokiej wartości natężenia składowej elektrycznej w obszarze o stosunkowo małej objętości środowiska reakcyjnego. Podczas prowadzonych badań objętość ta wynosiła ok. $2,5 \text{ cm}^3$ dla instalacji jednomodowej i $40 \div 118 \text{ cm}^3$ dla instalacji opartych o rozwiązanie wielomodowe. Umożliwia to osiągnięcie wysokich szybkości ogrzewania zawartości, skrócenie czasu przebywania w reaktorze połączone ze wzrostem stopnia konwersji prekursora, i co za tym idzie możliwość miniaturyzacji aparatury badawczej lub procesowej. Należy, podkreślić, że w przypadku niektórych syntez wysoka intensywność pola elektromagnetycznego może stwarzać problemy podczas prowadzenia procesu zwłaszcza, gdy produkt charakteryzuje się wysokim przewodnictwem elektrycznym, np. metale; zwłaszcza gdy produktem są materiały o wysokiej wartości współczynnika kształtu.

Często pomijaną kwestią, podczas optymalizowania końcowego stopnia konwersji jest dobór odpowiedniego prekursora nanocząstek. Najczęściej w syntezie nanocząstek srebra w procesie *polyol* w charakterze prekursora wykorzystywany jest azotan srebra (AgNO_3). Jak pokazały przeprowadzone badania [I.B4], użyteczną alternatywą wspomnianego prekursora jest zastosowanie octanu srebra (AgOAc). Związek ten zastosowany jako prekursor umożliwia osiągnięcie wyższych stopni konwersji (dla ustalonych pozostałych parametrów procesowych) niż w przypadku AgNO_3 . W rezultacie możliwe jest prowadzenie syntez w niższej temperaturze. Warto dodać, że liczba publikacji opisujących zastosowanie tego prekursora w syntezie nanocząstek srebra jest znikoma. Dla procesu prowadzonego w sposób przepływowy, wyjątek stanowi opisany w literaturze przypadek rozkładu prekursora w warunkach hydrotermalnych⁴. W szczególności dla przypadku procesu *polyol* nie odnotowano publikacji dotyczących wykorzystania omawianego prekursora. Pewną niedogodność dla szerokiego zastosowania opisywanego prekursora stanowi słaba rozpuszczalność w alkoholach wielowodorotlenowych (szybko rosnąca wraz ze wzrostem temperatury), którą oszacowano dla 1,2-etanodiolu na poziomie ok. 15 mM. Podany zakres

⁴ Aksomaityte G., Poliakoff M., Lester E., Chem. Eng. Sci., 2013, 85, p. 2

stężeń nie odbiega w istotny sposób od stężeń AgNO_3 stosowanych podczas badań nad syntezą nanocząstek srebra.

Należy również wspomnieć, że jednostkowa cena AgOAc jest wyższa niż cena najczęściej stosowanego prekursora AgNO_3 . Biorąc jednak pod uwagę spektrum zastosowań wytwarzanych nanocząstek srebra decyzja o wykorzystaniu jednego z przedstawionych prekursorów powinna zostać poprzedzona rachunkiem ekonomicznym. Warto dodać, że w przypadku wielu syntez wykorzystujących AgNO_3 jako prekursora, niezależnie od użytego stabilizatora, stosowane są dodatkowe substancje, których zadaniem jest kompleksowanie jonów Ag^+ lub zapewnienie określonego pH, i które mają również wpływ na całkowity koszt syntezy.

Opis kinetyki procesu wytwarzania nanocząstek srebra z zastosowaniem AgNO_3 jako prekursora posiada stosunkowo nieliczną literaturę, która dotyczy głównie typowych reduktorów (cukry, formaldehyd, NaBH_4). Dane dotyczące syntez z wykorzystaniem 1,2-etanodiolu jako reduktora ograniczają się do dwóch publikacji^{5,6}, w tym jedna opisująca rezultaty uzyskane dla syntezy wspomaganej działaniem pola mikrofalowego. Według obecnej wiedzy autora próby kwantyfikacji przebiegu procesu *polyol* z użyciem AgOAc jako prekursora nie zostały do tej pory odnotowane. Stanowiło to bodziec do przeprowadzenia badań poświęconych temu zagadnieniu. Prace przeprowadzono stosując dwa układy eksperymentalne: (i) pracujący w warunkach procesu periodycznego, (ii) funkcjonujący jako układ przepływowy z cyrkulacją mieszaniny reakcyjnej wewnątrz reaktora. W obydwu rozpatrywanych przypadkach nanocząstki srebra syntezowane były przy wspomaganii polem mikrofalowym. W celu analizy ilościowej produktów reakcji opracowano i zastosowano metodę woltamperometryczną oznaczania zawartości jonów srebra [I.B2, III.B6]. Podczas obliczeń przyjęto, że redukcja jonów srebra przebiega zgodnie z reakcją pseudopierwszorzędową, co jest uzasadnione bardzo wysokim nadmiarem reduktora (1,2-etanodiolu) w stosunku do ilości stosowanego prekursora, który wynosił odpowiednio dla układów eksperymentalnych (i) i (ii): $[1,2\text{-etanodiol}] \div [\text{AgOAc}]$, $2200 \div 1$ i $103 \div 1$.

Opierając się na wynikach eksperymentów, dla układu periodycznego wyznaczono parametry aktywacyjne reakcji, stosując równania Arrheniusa i Eyringa. Dla początkowego etapu reakcji energia aktywacji E_a , entalpia aktywacji ΔH^\ddagger i entropia aktywacji ΔS^\ddagger wynosiły odpowiednio: $E_a = 42,8 \pm 2,3$ kJ/mol, $\Delta H^\ddagger = 39,8 \pm 2,3$ kJ/mol i $\Delta S^\ddagger = -184 \pm 7$ J/mol K. Tak oszacowana wartość E_a jest bliska aproksymacji tej wielkości określonej na bazie rozważań

⁵ Schuette W.M., Buhro W.E., Chem. Mater., 26, 2014, p. 6410

⁶ Liu Q., Gao M.R., Liu Y., Okasinski J.S., Ren Y., Sun Y., Nano Lett., 16, 2015, p. 715

teoretycznych związanych z zarodkowaniem nanocząstek srebra⁷, $46 \div 54$ kJ/mol. Warto podkreślić, że w rozpatrywanym przypadku spełniona jest bardzo dobrze zależność: $\Delta H^\ddagger = E_a - RT$ obliczona dla średniej temperatury prowadzenia pomiarów (353 K). Przybliżona wartość E_a wyznaczona dla późniejszego etapu syntezy wynosiła ok. 17 kJ/mol i była niższa od wyznaczonej w początkowym etapie syntezy. Znaczące różnice pomiędzy wartościami E_a wyznaczonymi dla różnych stadiów syntezy nanocząstek srebra były również obserwowane przez innych autorów^{8,9} podczas badań, w których stosowano AgNO_3 jako prekursor.

W przypadku drugiego układu eksperymentalnego wyznaczona wartość E_a była istotnie wyższa niż określona wcześniej i wynosiła ok. 60 kJ/mol. Jest to prawdopodobnie rezultatem przepływowego sposobu prowadzenia syntezy. W omawianym rozwiązaniu zarodkowanie przebiega ciągle w rezultacie nieustannego doprowadzania nowych porcji prekursora do układu reakcyjnego. Porównanie uzyskanych wartości parametrów aktywacyjnych z rezultatami prac innych autorów jest utrudnione ze względu na skąpy materiał porównawczy, który ogranicza się według wiedzy autora, do jednej publikacji, w której wykorzystano AgOAc ¹⁰ jako prekursor nanocząstek. Podczas rozkładu termicznego omawianego prekursora określono wartość $E_a = 75$ kJ/mol.

Należy zauważyć, że prezentowane wielkości parametrów aktywacyjnych leżą w obszarze wartości uzyskiwanych przez innych autorów stosujących AgNO_3 jako prekursor. Porównanie uzyskanych wyników dodatkowo komplikuje obecność i nie do końca poznany wpływ substancji stabilizujących, niezbędnych do wytworzenia nanocząstek. Uwaga ta dotyczy zwłaszcza stosowanego w badaniach PVP, który wykazuje słabe właściwości redukujące i może wpływać na przebieg syntezy.

Warto odnotować również stwierdzoną podczas badań możliwość wytwarzania nanocząstek miedzi w syntezie *polyol*, prowadzonej w trybie przepływowym, w której prekursorem był octan miedzi [I.B5]. Synteza może być prowadzona w analogicznym układzie jak wytwarzanie nanocząstek srebra, z zastosowaniem PVP jako stabilizatora. Na obecnym etapie wadą tego rozwiązania jest potrzeba prowadzenia syntezy w temperaturze bliskiej punktowi wrzenia 1,2-etanodiolu, co wymaga precyzyjnych urządzeń kontrolnych lub zastosowania rozwiązań aparaturowych pracujących pod ciśnieniem wyższym od atmosferycznego.

⁷ Zhai X., Efrima S., J. Phys. Chem., 100, 1996, p. 1779

⁸ Litvin V.A., Galagan R.L., Minaev B.F., Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp., 414, 2012, p. 234

⁹ Tran H.V., Tran L.D., Ba C.T., Vu H.D., Nguyen T.N., Pham D.G., Nguyen P.X., Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp., 360, 2010, p. 32

¹⁰ Nakano M., Fujiwara T., Koga N., J. Phys. Chem. C., 2016, 120, p. 8841 (praca ukazała się po wysłaniu opracowania [I.A1] do druku)

Podczas wykonywanych prac przeprowadzone zostały również badania porównawcze nad wykorzystaniem alternatywnych sposobów syntezy nanocząstek srebra [I.B1]. Oprócz opisywanego rozwiązania przepływowego wykorzystującego ogrzewanie dielektryczne, podczas badań zastosowano również rozwiązanie alternatywne, w którym zastosowano ogrzewanie oporowe (efekt Joule'a) zachodzące w materiale, z którego zbudowany był reaktor przepływowy. Dodatkowo przeprowadzono syntezy kontrolne (w sposób periodyczny) stosując mieszaninę reakcyjną o objętości równej objętości roboczej reaktorów przepływowych (ok. 2,5 cm³) umieszczoną w szklanym naczyniu ogrzewanym konwekcyjnie. We wszystkich przypadkach prekursorem nanocząstek był AgOAc, a czasy przebywania mieszaniny reakcyjnej wynosiły 6 ÷ 12 s. Dla analogicznych warunków procesowych stopień konwersji dla układu przepływowego ze wspomaganie mikrofalowym (> 99%) był nieznacznie wyższy niż w przypadku rozwiązania wykorzystującego ogrzewanie konwekcyjne (90 ÷ 94%), co można najprawdopodobniej przypisać różnicom w budowie obydwu układów, a nie oddziaływaniu pola mikrofalowego. Dla syntezy prowadzonej w układzie periodycznym uzyskano najniższe wartości stopnia konwersji, które wynosiły 44 ÷ 55%. Przeciętny rozmiar nanocząstek srebra (38 ÷ 51 nm), wyznaczony techniką DLS, dla rozwiązania wykorzystującego wspomaganie mikrofalowe był większy niż w przypadku reaktora ogrzewanego oporowo (32 ÷ 48 nm). Rozmiar nanocząstek wytwarzanych w procesie periodycznym był znacząco wyższy niż we wcześniej opisanych metodach (62 ÷ 116 nm). Było to prawdopodobnie spowodowane różnymi warunkami hydrodynamicznymi mającymi wpływ na wzrost nanocząstek i późniejszą ich aglomerację.

W trakcie badań kinetyki syntezy *polyol* z wykorzystaniem AgOAc jako prekursora opracowano i wykonano również układ przepływowy z cyrkulacją mieszaniny reakcyjnej. Rozwiązanie to jest adaptacją omawianego wcześniej układu do ciągłego wytwarzania nanocząstek srebra w procesie przepływowym. Przeprowadzone eksperymenty wykazały możliwość wytwarzania nanocząstek srebra w stosunkowo niskich temperaturach (90 ÷ 100°C) przy zachowaniu wysokich stopni konwersji (>90%). W produkcie stwierdzono znaczący udział frakcji nanocząstek srebra o rozmiarze ok. 15 nm.

Kolejnym zagadnieniem, które należy wziąć pod uwagę planując syntezę wspomaganą działaniem pola mikrofalowego jest efektywność energetyczna η_{mw} , definiowana jako relacja ilość energii cieplnej generowanej w przepływającej mieszaninie reakcyjnej w jednostce czasu do energii wyemitowanej przez magnetron. Dodatkowe efekty cieplne związane z przebiegiem syntezy nanocząstek (niskie koncentracje reagentów) lub oddziaływaniem

z materiałem konstrukcyjnym reaktora (teflon, szkło, kwarc) są pomijalne. Podczas badań dotyczących omawianego zagadnienia wykazano, że w przypadku przepływowego układu jednodowego η_{mv} wzrastała wraz z ze wzrostem objętościowego natężenia przepływu i została oszacowana w zakresie $0,02 \div 0,45$, podczas gdy dla układu wielomodowego wartości te wynosiły $0,09 \div 0,15$. Wskaźniki zużycia mocy w odniesieniu do jednostki masy mieszaniny reakcyjnej (dla zbliżonych objętościowych natężeń przepływu) dla układu jednodowego i wielomodowego wynosiły odpowiednio $32 \div 75$ W/g i $0,79$ W/g. Pokazuje to, że zastosowanie układu wielomodowego jest korzystniejsze energetycznie, zwłaszcza w przypadku prowadzenia procesów w większej skali. Należy podkreślić, że stosowanie ostatniego ze wspomnianych układów może prowadzić do wystąpienia niejednorodnego pola elektromagnetycznego i co za tym idzie temperaturowego. Efekty te można w praktyce minimalizować poprzez zastosowanie odpowiednich rozwiązań aparaturowych. Stosowanie układu jednodowego jest korzystniejsze gdy wymagane jest osiągnięcie wysokiej temperatury procesowej w krótkim czasie.

Podczas przeprowadzonych badań przeanalizowano wpływ wybranych parametrów procesowych (koncentracja początkowa prekursora, czas przebywania, masa cząsteczkowa stabilizatora, rodzaju reduktora) na charakterystykę produktu końcowego, wytwarzanego zarówno w układzie przepływowym wielomodowym, jak i jednodowym. Zaobserwowano w większości przypadków, że spadek wartości początkowej koncentracji prekursora (przy ustalonych pozostałych parametrach) wywoływał wzrost przeciętnej średnicy hydrodynamicznej wytwarzanych nanocząstek. Ponadto w przypadku stosowania niższych koncentracji prekursora rozkłady ziarnowe produktu były dwumodalne, co jest prawdopodobnie rezultatem współlistnienia w mieszaninie reakcyjnej nanocząstek i ich aglomeratów. Dla wyższych koncentracji prekursora, należy uwzględnić dodatkowo wpływ ograniczonej rozpuszczalności i co za tym idzie etapu rozpuszczania w mieszaninie reakcyjnej. W rezultacie wydłużeniu ulega etap zarodkowania co skutkuje bardziej niejednorodnym rozkładem ziarnowym potwierdzonym wyższymi wartościami współczynników polidispersyjności w porównaniu do wyników uzyskanych dla niskich koncentracji początkowych prekursora. Efekt ten jest słabiej widoczny w przypadku rozwiązania jednodowego, w którym synteza prowadzona była w wyższej temperaturze i dla krótszych czasów przebywania. W rezultacie efekt związany z rozpuszczaniem prekursora ma mniejszy wpływ na charakterystykę produktu końcowego.

Kolejnym parametrem wpływającym na przeciętny rozmiar produktu jest czas przebywania w reaktorze, τ_p . W przypadku układu badawczego wielomodowego zaobserwowano nieznaczny spadek przeciętnej średnicy produktu towarzyszący wzrostowi czasu przebywania w reaktorze od 840 do 1680 s. Prawdopodobnie jest to efekt związany z generowaniem ciepła podczas syntezy w polu mikrofalowym. W szczególności dotyczy to oscylacji jonów lub dipoli znajdujących się w środowisku reakcyjnym, które mogą zapobiegać aglomeracji i intensyfikować deaglomerację powstałych zespołów nanocząstek [I.B6]. W przypadku badań w układzie jednomodowym, w którym czasy przebywania były znacząco krótsze ($6 \div 24$ s), obserwowano odwrotnie niż uprzednio, wzrost przeciętnej średnicy wytwarzanych nanocząstek, towarzyszący wydłużeniu czasu przebywania w strefie oddziaływania promieniowania mikrofalowego. Krótki czas przebywania, przekłada się na skrócenie czasu, w którym wzrastają nanocząstki po etapie zarodkowania. Nieznaczny przyrost średnicy towarzyszący wydłużeniu czasu przebywania wskazuje, że postulowany wcześniej efekt związany z oddziaływaniem pola mikrofalowego nie jest intensywny i może występować dopiero dla dostatecznie wysokich wartości τ_p .

Istotny wpływ na rozmiar nanocząstek wywiera również przeciętna masa molowa zastosowanego stabilizatora, poliwinylpirolidonu (PVP). Podczas prowadzonych badań zastosowano PVP K8, K25, K30 i K90 o masach cząsteczkowych wynoszących odpowiednio 8, 24, 40 i 360 kDa, przy zachowaniu stałej wartości $[Ag^+] : [PVP] = 1 : 7$ (w przeliczeniu na m.c. monomeru PVP). W przypadku stabilizatorów PVP K25, K30 i K90 stwierdzono istotny wzrost przeciętnej średnicy wytwarzanych nanocząstek srebra towarzyszący wzrostowi masy cząsteczkowej. Jest to prawdopodobnie rezultatem skuteczniejszego pokrycia powstających nanocząstek srebra przez polimer o niższej masie cząsteczkowej, których jest więcej w środowisku reakcyjnym. W przypadku stabilizatora o najniższej masie cząsteczkowej PVP K8 stwierdzono przeciwny, niż dotychczas, kierunek zmian przeciętnej średnicy wytwarzanych nanocząstek srebra. W przypadku PVP K8, przeciętna średnica wytwarzanych nanocząstek była większa o około $10 \div 75\%$. Biorąc pod uwagę, że zaobserwowana tendencja nie miała charakteru incydentalnego, można przypuszczać, że istnieje pewna graniczna wartość średniej masy cząsteczkowej omawianego stabilizatora, poniżej której możliwość kontroli rozmiaru nanocząstki staje się ograniczona. Jest to prawdopodobnie rezultatem występowania stosunkowo krótkich łańcuchów polimeru, przez co blokada powierzchni cząstki przed napływem monomerów (atomów srebra) jest

ograniczona¹¹. Dodatkowo efekt ten może być intensyfikowany przez zjawiska towarzyszące wydzielaniu energii cieplnej w polu mikrofalowym. Gwałtowne ruchy cząstek rozpuszczalnika lub jonów występujących w roztworze mogą oddziaływać na przyspieszenie ruchów translacyjnych powstającego monomeru, przez co bariera z krótkich łańcuchów na granicy PVP - powstająca nanocząstka jest łatwiejsza do pokonania.

Kolejnym czynnikiem, który wpływa na charakterystykę produktu końcowego procesu *polyol* jest typ zastosowanego alkoholu wielowodorotlenowego. Dane literaturowe ograniczają się najczęściej do informacji o stosowaniu 1,2-etanodiolu jako reduktora. Brak ten jest szczególnie widoczny w przypadku procesów wspomaganych działaniem pola mikrofalowego z wykorzystaniem AgOAc jako prekursora nanocząstek. Podczas badań nad syntezą prowadzoną w trybie przepływowym (przy ustalonych pozostałych parametrach procesowych) z zastosowaniem 1,4-butanodiolu zaobserwowano znaczące obniżenie końcowego rozmiaru produktu (20,3 nm) w stosunku do rezultatów uzyskanych podczas redukcji 1,2-etanodolem (29,5 nm). W przypadku syntezy z wykorzystaniem 1,2-propanodiolu przeciętna średnica nanocząstek wynosiła 35,5 nm, przy równoczesnym znaczącym udziale frakcji ziarnowej poniżej 10 nm. We wszystkich analizowanych przypadkach obserwowano przesunięcie długości fali promieniowania UV-Vis odpowiadające maksimum absorpcji, w kierunku niższych wartości. Efekt ten może być tłumaczony obniżeniem rozmiaru wytwarzanych nanocząstek i ma związek z lepkością środowiska reakcyjnego. Uzyskane rezultaty można interpretować w oparciu o model Sugimoto¹², opisujący kinetykę wzrostu nanocząstek w procesie kontrolowanym dyfuzyjnie. Szybkość wzrostu nanocząstek uzależniona jest m.in. od wartości współczynnika dyfuzji monomerów, który zgodnie z równaniem Stokesa-Einsteina jest odwrotnie proporcjonalny do współczynnika lepkości. Wzrost ostatniego z parametrów wywołuje zatem spowolnienie dyfuzyjnego transportu monomerów do powierzchni nanocząstek, co dla identycznych czasów przebywania w reaktorze przepływowym skutkuje mniejszym rozmiarem produktu. Pełną interpretację zachodzących zjawisk komplikuje trudny do określenia wpływ dodatkowego czynnika, który dotyczy reaktywności reduktora biorącego udział w syntezie. Trzeba podkreślić, że zagadnienie równoczesnego wpływu lepkości i reaktywności układu na proces wytwarzania nanocząstek nie doczekało się do tej pory pełnego rozwiązania.

Podczas badań uzyskano również obiecujące wyniki w odniesieniu do syntezy przepływowej nanocząstek srebra z wykorzystaniem 60% wag. wodnego roztworu

¹¹ Chou K.S., Lai Y.S., Mat. Chem. Phys., 83, 2004, p. 82

¹² Sugimoto T., Adv. Colloid Interface Sci., 28, 1987, p. 65

1,2,3-propanotriolu i AgOAc jako prekursora [I.B6, I.B7, II.L2]. Syntezowane nanocząstki charakteryzowały się przeciętnym rozmiarem ok. 85 nm. Uzyskane rezultaty wskazują możliwy kierunek wykorzystania tego łatwo dostępnego alkoholu wielowodorotlenowego, który coraz częściej znajduje zastosowanie do syntezy przepływowej innych niż srebro nanomateriałów¹³.

Badania nad wytwarzaniem nanodrutów srebra przeprowadzono pod kątem oceny możliwości ich wytwarzania w procesie periodycznym oraz przepływowym. Podczas syntez zastosowano zarówno ogrzewanie konwekcyjne jak i wspomaganie działaniem pola mikrofalowego. Podobne jak w opisywanych wcześniej badaniach do wytwarzania nanodrutów srebra wykorzystano proces *polyol*, w którym prekursorem produktu był azotan srebra ($c_{\text{pocz}}=0,06$ M), stabilizatorem PVP K30 ($[\text{Ag}] : [\text{PVP}]$ 1:1,5), a substancją kontrolującą wzrost nanodrutów CuCl_2 ($[\text{Ag}^+] : [\text{Cl}^-]$, 60 : 1). We wszystkich przypadkach czas trwania syntezy wynosił 5 min. W celu ujednoczenia warunków początkowych do syntezy zastosowano technikę *hot injection*, polegającą na wstrzykiwaniu stężonego, wodnego roztworu prekursora do reaktora zawierającego pozostałe składniki mieszaniny reakcyjnej w temperaturze procesowej (170°C). Miało to na celu odseparowanie etapu zarodkowania od etapu wzrostu nanomateriału. Zagadnienia dotyczące wpływu parametrów procesowych (temperatura, ilość stabilizatora lub prekursora, rodzaj substancji kontrolującej wzrost) na charakterystykę końcowego produktu są stosunkowo obszernie opisane w literaturze tematu. Wyniki te ograniczają się jednak do syntez, w których jako reduktor stosowano 1,2-etanodiol i jednostkowych opisów syntez z zastosowaniem 1,2-propanodiolu i 1,2,3-propanodiolu. Ograniczenie to stanowiło zachętę do przeprowadzenia badań nad możliwością zastosowania i wpływem na charakterystykę produktu końcowego innych alkoholi wielowodorotlenowych. Do celów syntezy wykorzystano w charakterze reduktorów: 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol i 1,5-pentanodiol. Lepkość wymienionych alkoholi rośnie wraz ze wzrostem ich masy cząsteczkowej. Dodatkowo warto podkreślić, że alkohole te charakteryzują się wysoką wartością tzw. tangensa strat ($tg\delta$), przez co mogą znaleźć zastosowanie w syntezie wspomaganej działaniem pola mikrofalowego.

Nanodruty srebra, otrzymane w rezultacie syntez wykorzystujących ogrzewanie konwekcyjne lub mikrofalowe, charakteryzowały się przeciętną długością $10 \div 20$ μm , a ich przeciętna średnica wynosiła $110 \div 200$ nm. Osiągnięto wysoki stopień konwersji prekursora, który wynosił $83 \div 99\%$ dla większości stosowanych alkoholi wielowodorotlenowych.

¹³ Harada M., Cong C., Ind. Eng. Chem. Res., 55, 2016, p. 5634

Wyjątek stanowiły wyniki dla 1,2-etanodiolu, gdzie stopień konwersji prekursora wynosił 64% i 72% odpowiednio dla syntezy prowadzonej z wykorzystaniem ogrzewania konwekcyjnego i mikrofalowego. Może to świadczyć o stosunkowo niskiej reaktywności tego reduktora. Analiza odpowiadających sobie próbek produktów końcowych syntez pokazała, że zastosowanie wspomaganie mikrofalowego nie wpływało w istotny sposób na kształt i skład ilościowy występujących struktur krystalicznych. Warto jednak zauważyć, że w przebadanych przypadkach przeciętna średnica otrzymywanych nanodrutów była o 10 ÷ 47% wyższa niż w przypadku ogrzewania konwekcyjnego. Jest to związane ze specyfiką oddziaływania pola mikrofalowego, w wyniku którego ogrzewanie zachodzi równomiernie w całej objętości środowiska reakcyjnego.

Podczas badań stwierdzono wpływ wzrostu lepkości środowiska reakcyjnego na przeciętną średnicę nanodrutów srebra i morfologię produktu końcowego syntez. W przypadku 1,2-etanodiolu, 1,3-propanodiolu i 1,3-butanodiolu zaobserwowano wyraźny spadek wartości zarówno przeciętnej średnicy produktu oraz odchylenia standardowego s , towarzyszące wzrostowi lepkości. Dla pozostałych stosowanych alkoholi wielowodorotlenowych wzrost lepkości prowadził do zwiększenia średnicy i wartości s produktu.

Zagadnienie zarodkowania i późniejszego wzrostu nanodrutów srebra jest problemem złożonym i trudnym do ścisłego opisu ze względu na równoczesne występowanie wielu efektów (synteza monomerów, przebieg etapu przednukleacyjnego, zarodkowanie, wzrost kontrolowany selektywną adsorpcją stabilizatora, działanie substancji kontrolującej wzrost nanodrutów, zjawiska dyfuzyjne i powierzchniowe). Opisane zachowanie się omawianych wyżej układów reakcyjnych można wytłumaczyć w przybliżony sposób stosując elementy wspomnianego modelu Sugimoto¹². W szczególności dotyczy to wczesnego etapu procesu, związanego z zapoczątkowaniem wzrostu zarodków o rozmiarze krytycznym. Dostępne dane literaturowe pozwalają przyjąć w przybliżeniu, że ilość zarodków nanocząstek o rozmiarze krytycznym r^* jest proporcjonalna do lepkości roztworu w którym one powstają, co więcej, nie jest ona uzależniona od szybkości reakcji podczas której syntezowane są monomery, atomy srebra¹⁴. Biorąc pod uwagę, że parametry procesowe, sposób dozowania i ilość prekursora były podczas wszystkich eksperymentów identyczne, można przyjąć, że rozmiar nanocząstek w początkowym etapie syntezy, jak również powstających później wielokrotnych

¹⁴ Nomura T, [in.] Hosokawa M., Nogi K., Naito M., Yokoyama T. [eds] Nanoparticle technology handbook. Elsevier, The Netherlands, 2007.

bliźniaków będą maleć wraz ze wzrostem lepkości środowiska reakcyjnego. Stwierdzenie to znajduje potwierdzenie w literaturze¹⁵, [I.B4] w odniesieniu do nanocząstek srebra.

W modelu Sugimoto opisującym wzrost nanocząstek w układzie zamkniętym istotna jest relacja pomiędzy bieżącym rozmiarem r , a r^* . Gdy $r > 2r^*$ układ funkcjonuje w tzw. obszarze „zawężającym”, gdzie szybkość wzrostu mniejszych cząstek jest większa niż dużych, co prowadzi w rezultacie do uzyskania bardziej jednorodnego rozkładu ziarnowego. W przeciwnym wypadku ($r^* < r < 2r^*$) układ znajduje się w obszarze „poszerzającym”, gdzie szybkość wzrostu małych cząstek jest mniejsza niż dużych, a w skrajnym przypadku $r < r^*$ dochodzi do ich rozpadu na monomery, atomy srebra (tzw. starzenie Ostwalda).

Malejąca wraz ze wzrostem lepkości wartość r^* powoduje wzrost ilości nanocząstek znajdujących się w obszarze „zawężającym”, co znajduje później odzwierciedlenie w niższej wartości odchylenia standardowego i przeciętnej wartości średnicy nanodrutów. Warto podkreślić, że kierunek zmian średnicy i odchylenia standardowego był obserwowany zarówno w przypadku ogrzewania konwekcyjnego, jak i mikrofalowego.

W przypadku 1,2-etanodiolu efekt ten może być dodatkowo intensyfikowany w rezultacie niskiej koncentracji monomeru, o czym świadczą najniższe zanotowane stopnie konwersji prekursora. Zgodnie z równaniem Gibbsa - Thomsona obniżenie koncentracji monomerów wywołuje wzrost wartości r^* . Również morfologia produktu syntezy z wykorzystaniem omawianego alkoholu wielowodorotlenowego odbiega od pozostałych produktów. Prawdopodobnie jest to, również rezultatem relatywnie najniższej lepkości tego reduktora, która jest odpowiedzialna za większą mobilność monomerów, a w rezultacie łatwiejszy dostęp do aktywnych centrów na powierzchni tworzących się struktur 1D. W przypadku pozostałych przebadanych alkoholi wielowodorotlenowych (1,4-butanodiolu, 1,5-pentanodiolu) obserwuje się odwrócenie kierunku zmian wartości przeciętnej średnicy i odchylenia standardowego pomimo wzrostu lepkości, jak również zmiany morfologii produktu. Może to być wynikiem rosnącego udziału struktur monokrystalicznych, a nie wielokrotnych bliźniaków i jest zgodne z obserwacjami innych autorów¹⁶. Potwierdzeniem tego spostrzeżenia może być przesunięcie maksimum absorbancji promieniowania UV-Vis próbek produktu końcowego w kierunku wyższych wartości, co jest charakterystyczne dla wspomnianych wcześniej struktur o strukturze monokrystalicznej¹⁷.

¹⁵ Park K.H., Im S.H., Park O.O., Nanotechnol. 22, 2011, 045602

¹⁶ Tao A.R., Habas S., Yang P., Small, 4, 2008, p. 310

¹⁷ Kan C.X., Zhu J.J., Zhu X.G., J. Phys. D: Appl. Phys., 41, 2008, p. 155304.

Badania możliwości zastosowania AgOAc do wytwarzania nanodrutów nie dały zadowalających wyników. Nie wyklucza to jednoznacznie możliwości stosowania tego prekursora w opisywanej syntezie. Podczas prowadzonych prac zaobserwowano w produktach prowadzonych syntez obecność tzw. wielokrotnych bliźniaków w postaci pentagonów. Wspomniane formy stanowią podstawę do zapoczątkowania i wzrostu struktur 1D srebra. Wymierną korzyścią płynącą z zastosowania AgOAc jako prekursora może być obniżenie temperatury całego procesu.

Przeprowadzone testy nad możliwością prowadzenia syntezy przepływowej wspomaganiej działaniem pola mikrofalowego wykazały istnienie dodatkowego, niekorzystnego efektu, który wpływał na przebieg procesu. Jest to możliwość powstawania metalicznych aglomeratów, w których w kontakcie ze składową elektryczną pola mikrofalowego o dużej intensywności, generowany jest przepływ prądu elektrycznego o wysokim natężeniu. W rezultacie prowadzi to do przegrzewania mieszaniny reakcyjnej i niekontrolowanego przebiegu syntezy. Efekt ten nie był obserwowany podczas syntezy wspomaganiej działaniem mikrofal, prowadzonej w sposób periodyczny. W układzie takim niewielkie ilości aglomeratów odprowadzane były poza obszar oddziaływania pola elektromagnetycznego. Świadczy to o tym, że omawiany problem może zostać zminimalizowany poprzez zastosowanie odpowiednich zmian konstrukcyjnych w aparaturze.

Warto w tym miejscu zauważyć, że w przypadku syntezy przepływowej nanocząstek tlenku miedzi, a w szczególności produktu o wysokiej wartości współczynnika kształtu, nie zaobserwowano niekorzystnego oddziaływania z polem elektromagnetycznym, co jest rezultatem niskiego przewodnictwa elektrycznego CuO.

Jak wspomniano na wstępie, impulsem dla prac nad przepływowym wytwarzaniem nanocząstek CuO były intensywnie prowadzone badania nad wytwarzaniem i zastosowaniem nanopłynów. Z uwagi na skalę zapotrzebowania na nanocząstki CuO, rezultaty przeglądu literaturowego i wstępnych testów do realizacji tego zadania przyjęto rozwiązanie mini-przepływowe [III.B5]. W tym celu zaprojektowano i wykonano hybrydowy układ do prowadzenia procesu wspomaganego działaniem wielomodowego pola mikrofalowego oraz ultradźwiękowego. Uzyskane wyniki umożliwiły określenie charakteru i intensywności oddziaływania poszczególnych pól energetycznych na produkt końcowy oraz optymalizację warunków wytwarzania ze względu na rozmiar nanocząstek CuO, tj. natężenie przepływu $1,5 \text{ dm}^3/\text{h}$, koncentracje roztworów substratów zapewniające spełnienie stechiometrii reakcji wytwarzania CuO. Dla zoptymalizowanych warunków prowadzenia procesu uzyskano produkt o kształcie romboidalnym o przeciętnej długości ok. 200 nm i szerokości 70 nm

(przeciętna średnica hydrodynamiczna z-average 194 nm, wyznaczona techniką DLS) [I.B3]. Synteza kontrolna CuO w trybie periodycznym prowadzona dla parametrów zbliżonych do tych stosowanych w trybie przepływowym (temperatura końcowa 86°C, koncentracje substratów) wykazała znaczące przesunięcie rozkładu ziarnowego produktu w kierunku wyższych wartości niż miało to miejsce w przypadku syntezy przepływowej (średnica hydrodynamiczna z-average 496 nm, wyznaczona techniką DLS). Efekt ten był prawdopodobnie związany z szybkością ogrzewania mieszaniny reakcyjnej w polu mikrofalowym, która była ok. dwukrotnie wyższa (0,27 K/s) niż w przypadku syntezy prowadzonej periodycznie (0,12 K/s). Wnioski z omówionego etapu prac stanowiły punkt wyjściowy dla dalszych badań nad omawianym zagadnieniem, podczas których synteza nanocząstek CuO w trybie przepływowym prowadzona była w oparciu o zmodyfikowany mikrofalowy układ eksperymentalny ([I.B1, III.B2]). W omawianym rozwiązaniu strumienie substratów (NaOH i Cu(OAc)₂) wstępnie podgrzewano, a następnie kontaktowano w złączu typu T, skąd produkt był kierowany do wężownicy, na wylocie z której osiągał zadaną temperaturę wylotową (ok. 93°C). Tak wytworzone nanopłyty CuO charakteryzowały się wysoką wartością współczynnika kształtu (> 10) i przeciętną średnicą ok. 9 nm. Analiza TEM, morfologii produktu wykazała, że w skład nanopłytek wchodzi powtarzające się elementy o podobnej budowie. Sugeruje to przebieg tzw. zorientowanego przyłączania, jako mechanizmu powstawania omawianego produktu. Obserwowano również dalsze, równoległe łączenie się wytworzonych nanopłytek w większe zespoły, co może prowadzić do uzyskania obiektów o kształcie romboidalnym.

Wodne zawiesiny tak uzyskanego nanomateriału charakteryzowały się dobrą stabilnością co zostało potwierdzone pomiarami potencjału zeta ($\zeta > 30$ mV). Przeprowadzone pomiary nie wykazały istotnego podwyższenia przewodnictwa cieplnego w stosunku do cieczy macierzystej omawianych koloidów.

Metody wytwarzania omawianych nanomateriałów tlenku miedzi o wysokiej wartości współczynnika kształtu są znane i rozwijane. Warto jednak podkreślić, że zaprezentowany tu sposób ciągłego wytwarzania nanopłytek nie ma, według obecnej wiedzy autora, udokumentowanego w literaturze odpowiednika. Opisane w publikacjach^{18,19} przypadki wytwarzania nanocząstek tlenku miedzi w procesie półciąglym, dotyczą procesów w których przedmiotowy produkt był wytwarzany w rezultacie periodycznej kalcynacji półproduktu otrzymywanego w sposób przepływowy. Przedstawiony w pracy sposób wytwarzania

¹⁸ Lin C.C., Wu M.S., *Ceram. Int.*, 42, 2016, p. 2133

¹⁹ Chang M.H., Liu H.S., Tai C.Y., *Powder Technol.*, 207, 2011, p. 378

nanocząstek CuO jest rozwiązaniem przepływowym, w którym nie jest prowadzona separacja i obróbka półproduktu.

Wyniki uzyskane w rezultacie przeprowadzonych badań stanowią podstawę dla projektowania procesów przepływowych mających na celu wytwarzanie nanomateriałów opartych o srebro i tlenek miedzi. Negatywny wynik uzyskany podczas testów nad przepływowym wytwarzaniem nanodrutów srebra, nie dyskwalifikuje ostatecznie tej metody wytwarzania i może, zdaniem autora, być dość łatwo zniwelowany. Jest to tym bardziej istotne gdyż, jak pokazuje dostępna literatura, nanodruły srebra są obecnie przedmiotem intensywnych badań dotyczących praktycznego zastosowania w wielu dziedzinach techniki, jak: fotowoltaika, mikroelektronika, optoelektronika. Również nanomateriały na bazie tlenku miedzi, zwłaszcza o wysokiej wartości współczynnika kształtu, znajdują zastosowanie do wytwarzania sensorów substancji chemicznych (VOC, H₂S, glukoza) w zaawansowanych rozwiązaniach elektronicznych.

Z dużym prawdopodobieństwem można przypuszczać, że omawiane metody mogą zostać wykorzystane do wytwarzania innych nanomateriałów. Zastosowane rozwiązania aparaturowe mogą być w przyszłości modyfikowane w kierunku wykorzystania dodatkowych efektów mających wpływ na charakterystykę produktu końcowego i będących kombinacją nadźwiękawiania, ogrzewania oporowego, przepływu segmentowego lub opisanego wcześniej rozwiązania z cyrkulacją mieszaniny reakcyjnej.

Wnioski

Do najważniejszych osiągnięć będących rezultatem badań nad wytwarzaniem nanomateriałów w procesie przepływowym można zaliczyć:

1. Wykazanie celowości zastosowania octanu srebra jako prekursora nanocząstek w przepływowym procesie *polyol* wspomaganym działaniem jedno i wielomodowego pola mikrofalowego. Stwierdzono, że stosowanie tego prekursora umożliwia osiągnięcie wyższych stopni konwersji niż ma to miejsce w przypadku zastosowanie azotanu srebra (w analogicznych warunkach prowadzenia syntezy). W rezultacie umożliwia to wytwarzanie nanocząstek srebra w niższej temperaturze i znacząco krótszym czasie przebywania (6 ÷ 24 s) w reaktorze przepływowym ze wspomaganie mikrofalowym. Kontrola rozmiaru końcowego produktu możliwa jest w rezultacie zmiany początkowej koncentracji prekursora lub czasu przebywania w reaktorze przepływowym. Pewnym ograniczeniem dla stosowania układów ze wspomaganie

- mikrofalowym może być ich stosunkowo niska sprawność energetyczna, obserwowana zarówno w przypadku rozwiązań jedno- jak i wielomodowych.
2. Wykazanie możliwości zastosowania wodnych roztworów 1,2,3-propanotriolu w przepływowej syntezie nanocząstek srebra, co stanowi nowe perspektywiczne zastosowanie dla tego ogólnie dostępnego alkoholu wielowodorotlenowego.
 3. Opracowanie nowatorskiego sposobu przepływowego wytwarzania nanocząstek tlenku miedzi o zróżnicowanej morfologii w procesie wspomaganym działaniem pola mikrofalowego. W szczególności dotyczy to wytwarzania nanoprętów CuO, które mogą znaleźć zastosowanie w budowie zaawansowanych rozwiązań elektronicznych.
 4. Uzyskane wyniki oznaczeń energii aktywacyjnej E_a , wskazują z dużym prawdopodobieństwem wpływ procesu zarodkowania na wartość tego parametru.
 5. Zastosowanie alkoholi wielowodorotlenowych o różnych masach cząsteczkowych, i co za tym idzie lepkości, umożliwia optymalizację rozmiaru końcowego oraz w pewnym zakresie morfologii wytwarzanych nanocząstek jak i nanodrutów srebra. Uzyskane wyniki można interpretować w ograniczonym zakresie z zastosowaniem modelu Sugimoto.
 6. Możliwość kontroli rozmiarów nanocząstek przez zastosowanie stabilizatora (PVP) o różnej masie cząsteczkowej (24, 40 i 360 kDa), której wzrost wywołuje zwiększenie przeciętnej średnicy produktu końcowego. Odchylenie od zaobserwowanego trendu stwierdzono dla stabilizatora masie o cząsteczkowej 8 kDa.
 7. Przeprowadzone testy wykazały, że alternatywą dla ogrzewania mikrofalowego może być reaktor przepływowy, w którym ciepło dostarczane do środowiska reakcyjnego jest generowane, jako efekt przepływu prądu elektrycznego w materiale, z którego zbudowany jest reaktor.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych

Po zakończeniu studiów rozpocząłem pracę w Instytucie Ciężkiej Syntezy Organicznej w Kędzierzynie Koźlu, gdzie zajmowałem się technologią wytwarzania żywic alkidowych i pokryć odlewniczych. Następnie, po przejściu do Instytutu Inżynierii Chemicznej i Budowy Aparatury na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej rozpocząłem badania nad zagadnieniami związanymi z filtracją ciśnieniową i wirową gipsu technicznego, fosfogipsu, flotokoncentratów pochodzących z hydrocyklonów [II.E24, II.E27, II.E28, II.E29, II.A17], przewodnictwem cieplnym porowatych materiałów izolacyjnych, metodami pomiaru współczynnika przewodzenia, w szczególności THW (*Transient Hot Wire*) [II.E22, II.E23, II.E26] i transportem pneumatycznym [II.E21, II.E25]. Po obronie pracy doktorskiej, której tematem były „Badania strefy nieustalonego ruchu cząstek w pionowym transporcie pneumatycznym” kontynuowałem przedmiotową tematykę. Rezultatem prowadzonych badań były publikacje dotyczące numerycznego modelowania spadku ciśnienia w pionowym transporcie pneumatycznym, metody eksperymentalnego określania prędkości zawału w transporcie poziomym i oporów przepływu podczas zmiany kierunku przepływu [II.A10, II.A14, II.A15, II.A16, II.E10, II.E12, II.E14, II.E17, II.E18, II.E20] oraz wystąpienie konferencyjne [III.B13].

W latach 1999-2002 byłem współwykonawcą w grantie MEN [II.J5] dotyczącym problematyki odpadów chemicznych powstających na wydziałach chemicznych i pokrewnych uczelni wyższych. Jednym z rezultatów była publikacja [II.E19] i wystąpienia wygłoszone na ogólnopolskich seminariach dotyczących przedmiotowej tematyki [III.Q2]. Realizacja omawianego projektu została uhonorowana zespołową nagrodą Rektora Politechniki Śląskiej, I-go stopnia za osiągnięcia naukowe [III.D2].

Równocześnie, kontynuowane badania z zakresu separacji zawiesin ciała stałego [II.E13, II.E15, III.B12] wykazały potrzebę ukierunkowania prac na zagadnienia dotyczące procesów aglomeracji i rozpadu w układach ciec-ciało stałe. Przeprowadzone badania w ramach grantu finansowanego przez KBN [II.J4], w którym uczestniczyłem w charakterze wykonawcy, zaowocowały publikacjami dotyczącymi numerycznej symulacji kinetyki procesów aglomeracji i rozpadu, bilansu populacji, obliczeń mocy mieszania w różnych typach mieszalników w tym mieszalnika wibracyjnego, zastosowania pola ultradźwiękowego w procesach inżynierii chemicznej [II.A4, II.A8, II.A9, II.A11, II.A12, II.A13, II.E7, II.E9, II.E11, II.E16].

Zagadnienia dotyczące wytwarzania zawiesin i ich stabilności są blisko związane z problematyką zawiesin koloidalnych i co za tym idzie szeroko pojętą nanotechnologią. Zdobyte doświadczenie umożliwiło włączenie się w nurt badań nad nanopłynami, tj. zawiesinami zawierającymi nanocząstki metali, niemetalu lub ich tlenków. Obecność nanocząstek wpływa na parametry fizyczne nanopłynów, a szczególności na podwyższenie wartości współczynnika przewodzenia ciepła, co w rezultacie intensyfikuje konwekcyjny transport ciepła. Analiza zagadnień związanych z wytwarzaniem i właściwościami nanopłynów, ich wpływem na intensyfikację wymiany ciepła była wiodącą tematyką grantów przyznanych przez MNiSW, w których uczestniczyłem w charakterze głównego wykonawcy [II.J2] i wykonawcy [II.J3]. Rezultatem przeprowadzonych badań były publikacje w czasopiśmie o zasięgu ogólnopolskim i międzynarodowym [II.A1, II.A2, II.A5, II.A6, II.A7, II.E1, II.E3, II.E4, II.E6], wystąpienia konferencyjne [II.L1, II.L2, III.B1, III.B3, III.B7, III.B8, III.B10, III.B11] i udzielony patent [II.C1]. W obszarze omawianej tematyki prowadzono również badania nad hybrydowymi nanopłynami, które niezależnie od dodatku nanocząstek zawierały substancje obniżające opory przepływu, tzw. *Drag Reducers* [II.A3, II.E2, II.E5, III.B4, III.B9]. Warto dodać, że publikacje [II.A5, II.A6] są obecnie jednymi z najczęściej cytowanych w pracach poświęconych technologii nanopłynów, a liczba cytowań wg WoS wynosi odpowiednio 409 i 57. Wspomniane opracowania powstały podczas realizacji międzynarodowego projektu INPBE (*International Nanofluid Properties Benchmark Exercise*) [III.E1], koordynowanego przez Massachusetts Institute of Technology, który zrzeszał 34 ośrodki z całego świata. Celem projektu były badania i ocena właściwości reologicznych i cieplnych nanopłynów przez niezależne ośrodki badawcze.

Wyniki płynące z prac nad wytwarzaniem i zastosowaniem nanopłynów uzasadniły potrzebę rozwijania dalszych prac w kierunku poszukiwania metod wytwarzania nanocząstek. Prace nad tymi zagadnieniami były przedmiotem badań prowadzonych podczas realizacji grantu finansowanego przez NCBR [II.J1], którego byłem kierownikiem. Zasadniczym celem projektu były badania nad procesem przepływowego wytwarzania nanocząstek srebra wspomaganym działaniem pola mikrofalowego. Wyniki uzyskane podczas realizacji tego projektu stanowią zasadniczą część przedłożonego osiągnięcia.

W tabeli zestawiono podsumowanie całości dorobku publikacyjnego.

Zestawienie osiągnięć publikacyjnych i naukowych

Kategoria	Liczba	IF*	M**
Publikacje naukowe w czasopismach znajdujących się w bazie <i>Journal Citation Reports (JCR)</i> ***:			
przed uzyskaniem stopnia doktora	1	0,050	-
po uzyskaniu stopnia doktora	19	19,700	313
Publikacje naukowe w czasopismach międzynarodowych lub krajowych innych niż znajdujące się w bazie <i>JCR</i> **:			
przed uzyskaniem stopnia doktora	9	-	16
po uzyskaniu stopnia doktora	23	-	91,5
Monografia	1	-	25
Udzielony patent	1	-	25
SUMA:	54	19,750	470,5
Udział w projektach naukowych jako:			
wykonawca/główny wykonawca	4	-	-
kierownik projektu	1	-	-
Sumaryczna liczba wystąpień na konferencjach międzynarodowych i krajowych	15	-	-
Sumaryczna liczba cytowań*	502	-	-
Indeks Hirscha	5	-	-

*wg WoS zgodnie z rokiem publikacji, ** punktacja MNiSW do oceny parametrycznej czasopism i jednostek naukowych, *** w tym przedłożone w osiągnięciu publikacje

6. Osiągnięcia dydaktyczne

W latach 1993 - 2017 w obszarze działalności dydaktycznej prowadziłem wykłady, ćwiczenia tablicowe i laboratoryjne dla kierunków dyplomowania [III.Q1]:

- Inżynieria Chemiczna i Procesowa (w języku polskim) - Podstawy przenoszenia masy i energii (w.), Matematyka stosowana (w./ćw.), Projektowanie wspomagane komputerowo

(w./lab.), Transport ciepła (ćw.), Komputerowa inżynieria procesowa (lab.), Laboratorium procesów jednostkowych (lab.),

- Industrial and Engineering Chemistry (w języku angielskim): Applied mathematics (w./ćw.), Principles of nanotechnology (w.), Computer science (lab.), Separation processes (lab.), Unit operations (lab.).

W latach 2000 - 2015 byłem promotorem 11 prac dyplomowych magisterskich z zakresu wytwarzania i zastosowania nanomateriałów lub nanopłynów, 10 prac dyplomowych magisterskich z zakresu transportu pneumatycznego, nauczania dystansowego, aglomeracji i rozpadu cząstek, przewodzenia ciepła w materiałach sypkich i rozdrabniania materiałów oraz opiekunem 8 projektów inżynierskich [III.J1].

W latach 2014 - 2016 byłem promotorem pomocniczym, zakończonej obroną pracy doktorskiej poświęconej modelowaniu numerycznemu procesów transportu ciepła z udziałem nanopłynów [III.K1].

Od 2005 roku jestem administratorem Platformy Zdalnego Nauczania Wydziału Chemicznego. Efektem moich działań w zakresie zdalnego nauczania było opracowanie kursów wspomagających nauczanie metodami klasycznymi (do wymienionych wyżej przedmiotów)[III.Q4], publikacja dotycząca zagadnień nauczania dystansowego [II.E8] oraz praca dyplomowa magisterska. W 2007 roku prowadziłem kursy dla nauczycieli szkół ponadpodstawowych dotyczące tworzenia i prowadzenia kursów zdalnego nauczania na platformie MOODLE [III.Q5].

W 2014 roku brałem udział w realizacji jednego z zadań programu NanoDiole (zadanie Nanogallery), którego celem było upowszechnianie nauki, a w szczególności zagadnień związanych z szeroko pojętą nanotechnologią [III.I1].

7. Osiągnięcia organizacyjne

W ramach działalności organizacyjnej uczestniczyłem w komitetach organizacyjnych trzech międzynarodowych i krajowych konferencji naukowych [III.C1-C3]. W latach 1996-2000 byłem Sekretarzem Wydziałowej Komisji Rekrutacyjnej [III.Q7]. W postępowaniu konkursowym zostałem zakwalifikowany do Bazy Ekspertów Państwowego Instytutu Badawczego wdrażającego działanie 4.2 PO IR [III.N1]. Jednym z rezultatów grantu [II.J5] było opracowanie ogólnopolskiego serwisu SYGOS, którego jestem współtwórcą i administratorem [III.Q3] od 2003 r. Od 2015 roku jestem Członkiem Rady Programowej Centrum Zdalnej Edukacji w Politechnice Śląska [III.Q6].

W 2008 roku zostałem jednym laureatów zespołowej nagrody Rektora Politechniki Śląskiej, II-go stopnia za osiągnięcia organizacyjne [III.D1].

8. Inne osiągnięcia

Niezależnie od przedstawionej działalności badawczej i dydaktycznej byłem recenzentem czterech manuskryptów publikacji w czasopismach o zasięgu międzynarodowym [III.P1-P4], trzech projektów badawczo-rozwojowych wykonanych na dla NCBR [III.O1], opinii dotyczącej innowacyjności produktowej [III.M1] dla Bełchatowskiego Kleszczowskiego Parku Naukowo - Technologicznego i dwóch ocen merytorycznych dotyczących realizacji kursów zdalnego nauczania dla Uniwersytetu Śląskiego [III.M2-M3] w ramach projektu UPGOW.


podpis