Załącznik nr 3 do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

Osiągniecie Naukowe, pt.:

WIELOFUNKCYJNE MATERIAŁY POLIMEROWE O WŁAŚCIWOŚCIACH CHELATUJĄCYCH I JONOWYMIENNYCH JAKO UNIWERSALNA PLATFORMA MATERIAŁOWA DO ZASTOSOWAŃ W HYDROMETALURGII I INŻYNIERII ŚRODOWISKA

Dr inż. Piotr Cyganowski

Katedra Inżynierii Procesowej i Technologii Materiałów Polimerowych i Węglowych
Wydział Chemiczny, Politechnika Wrocławska

SPIS TREŚCI

DANE OSOBOWE I INFORMACJE O ZATRUDNIENIU **3**
1. Imię i nazwisko **3**
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne **3**
3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych **3**
4. Omówienie osiągnięć, o których mowa w art. 219 ust. 1 pkt. 2 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce **4**
Wykaz publikacji zaliczonych do jednotematycznego cyklu **4**
Komentarz **6**
Wykaz stosowanych skrótów i oznaczeń **8**
Wprowadzenie do tematyki badawczej **10**
4.1. Żywice chelatujące i jonowymienne 10
4.2. Podejmowane zadania badawcze 11
4.3. Cel Osiągnięcia Naukowego 12
4.4. Zadania badawcze realizowane przed obroną rozprawy doktorskiej 13
Omówienie Osiągnięcia Naukowego **14**
4.5. Żywice chelatujące do uzdatniania wód geotermalnych 16
4.6. Żywice anionowymienne otrzymywane w polu promieniowania mikrofalowego 19
4.7. Sorpcja redukcyjna 24
4.8. Syntezy nanokompozytów 27
4.9. Nanokompozyty polimerowe w inżynierii i ochronie środowiska 32
4.10. Podsumowanie 34
5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej **35**
5.1. Prace powstałe we współpracy z zagranicznymi i krajowymi jednostkami naukowymi 35
5.2. Projekty badawcze 36
6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę. **37**
7. Sylwetka kandydata **38**
7.1. Aktywność naukowa 39
7.2. Współpraca z przemysłem 42
7.3. Dalsze plany naukowe 43
Literatura **45**

DANE OSOBOWE I INFORMACJE O ZATRUDNIENIU

1. Imię i nazwisko

Piotr Cyganowski

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe lub artystyczne

2017 Doktor Nauk Chemicznych

Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny

Dziedzina: *Nauki Chemiczne*

Dyscyplina: *Technologia Chemiczna*

Tytuł rozprawy: *Impregnowane suspensyjne kopolimery do sorpcji metali szlachetnych*

Recenzenci: *prof. dr hab. inż. Ewa Andrzejewska; prof. dr hab. inż. Henryk Galina*

Rozprawa doktorska wyróżniona uchwałą Rady Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej z dn. 27.09.2017 r.

2012 Magister inżynier

Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny

kierunek: *Technologia Chemiczna*

specjalność: *Procesy i Produkty Chemiczne*

2010 Inżynier

Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny

kierunek: *Technologia Chemiczna*

specjalność: *Polimery i Układy Dyspersyjne*

3. Informacja o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

10.2017-10.2018 Asystent Naukowo Dydaktyczny

Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Zakład Materiałów Polimerowych i Węglowych

11.2018-obecnie Adiunkt Badawczo Dydaktyczny

Politechnika Wrocławska, Wydział Chemiczny, Katedra Inżynierii Procesowej i Technologii Materiałów Polimerowych i Węglowych

4. OMÓWIENIE OSIĄGNIĘĆ, O KTÓRYCH MOWA W ART. 219 UST. 1 PKT. 2 USTAWY Z DNIA 20 LIPCA 2018 R. PRAWO O SZKOLNICTWIE WYŻSZYM I NAUCE

Podstawą do ubiegania się o stopień naukowy doktora habilitowanego jest cykl jednotematycznych prac naukowych, składający się z 10 publikacji z listy JCR.

WYKAZ PUBLIKACJI ZALICZONYCH DO JEDNOTEMATYCZNEGO CYKLU

1 **P. Cyganowski,** F. Sen, E. Altiok, J. Wolska, M. Bryjak✉, N. Kabay, M. Arda, M. Yuksel: *Epidermal-activated chelating resins containing N-methyl-D-glucamine functional groups for desalination of geothermal water aimed for removal of boron and arsenic,* **Solvent Extr. Ion Exch,** 2021, DOI: 10.1080/07366299.2021.1876385

IF_{2019}=1.99**; $MNiSW_{2019}$**=70

2 **P. Cyganowski✉,** D. Jermakowicz-Bartkowiak: *Experimental review of microwave-assisted methods for synthesis of functional resins for sorption of rhenium(VII),* **Solvent Extr. Ion Exch.**, 2018, 36(4), 420-436

IF_{2018}=**1.83**; $MNiSW_{2019}$=**70**

3 **P. Cyganowski✉**, A. Cierlik, A. Leśniewicz, P. Pohl, D. Jermakowicz-Bartkowiak: *Separation of Re(VII) from Mo(VI) by anion exchange resins synthesized using microwave heat,* **Hydrometallurgy,** 2019, 185, 12-22

IF_{2019}=**3.46**; $MNiSW_{2019}$=**140**

4 **P. Cyganowski✉,** A. Leśniewicz, I. Polowczyk, J. Chęcmanowski, T. Koźlecki, P. Pohl, D. Jermakowicz-Bartkowiak: *Surface-activated anion exchange resins for synthesis and immobilization of gold and palladium nano- and microstructures,* **React. Funct. Polym.**, 2018, 124, 90-103

IF_{2018}=**3.46**; $MNiSW_{2019}$=**70**

5 **P. Cyganowski**, A. Dzimitrowicz✉, P. Jamróz, D. Jermakowicz-Bartkowiak, P. Pohl: *Polymerization-driven immobilization of dc-APGD synthesized gold nanoparticles into a quaternary ammonium-based hydrogel resulting in a polymeric nanocomposite with heat-transfer applications,* **Polymers,** 2018, 10, 377

IF_{2018}=**3.16**; $MNiSW_{2019}$=**100**

6 **P. Cyganowski✉**, D. Jermakowicz-Bartkowiak, P. Jamroz, P. Pohl, A. Dzimitrowicz: *Hydrogel-based nanocomposite catalyst containing uncoated gold nanoparticles synthesized using cold atmospheric pressure plasma for the catalytic decomposition of 4-nitrophenol,* **Coll. Surf. A.,** 2019, 589, 123886

IF_{2019}=**3.99**; $MNiSW_{2019}$=**70**

7	**P. Cyganowski**✉**,** A. Leśniewicz, A. P. Dzimitrowicz, J. Wolska, P. Pohl, D. Jermakowicz-Bartkowiak: *Molecular reactors for synthesis of polymeric nanocomposites with noble metal nanoparticles for catalytic decomposition of 4-nitrophenol*, **J. Coll. Interface Sci.**, 2019, 541, 226-233.
	IF_{2019}=**7.49**; $MNiSW_{2019}$=**100**
8	**P. Cyganowski**✉, A. Dzimitrowicz, A. Leśniewicz, P. Pohl, D. Jermakowicz-Bartkowiak: *Highly efficient and convenient nanocomposite catalysts produced using in-situ approach for decomposition of 4-nitrophenol*, **Coll. Surf. A,** 2020, 590, 124452
	IF_{2019}=**3.99**; $MNiSW_{2019}$=**70**
9	**P. Cyganowski**✉, *Fully recyclable gold-based nanocomposite catalysts with enhanced reusability for catalytic hydrogenation of p-nitrophenol*, **Coll. Surf. A,** 2021, 612, 125995
	IF_{2019}=**3.99**; $MNiSW_{2019}$=**70**
10	**P. Cyganowski**✉: *Synthesis of adsorbents with anion exchange and chelating properties for separation and recovery of precious metals – a review*, **Solvent Extr. Ion Exch.**, 2019, 38, 143-165
	IF_{2019}=**1.99**; $MNiSW_{2019}$=**70**

Średni IF zgodny z datą publikacji**:**	**3.55**
Suma **IF**	**34.96**
Suma punktów **MNiSW**	**830**

KOMENTARZ

Prezentowane Osiągnięcie Naukowe związane jest z opracowaniem metod syntezy uniwersalnej platformy materiałowej, bazującej na żywicach polimerowych z grupami funkcyjnymi zawierającymi zarówno grupy aminowe jak i heteroatomy chelatujące. Polimery te, z uwagi na uniwersalne mechanizmy okazały się użyteczne w preparatyce nowych materiałów oraz nowych nanomateriałów z nanocząstkami metali szlachetnych, łączących wyzwania hydrometalurgii oraz inżynierii i ochrony środowiska.

Podjętą tematykę badawczą realizowałem w etapach obejmujących swoim zakresem opracowanie nowych:

(1) żywic anionowymiennych i chelatujących do uzdatniania wód geotermalnych w celach irygacyjnych,
(2) metod syntezy anionitów polimerowych w polu promieniowania elektromagnetycznego o częstotliwości mikrofalowej, celem otrzymania nowych anionitów polimerowych,
(3) metod syntezy nanokompozytów polimerowych z nanocząstkami metali, celem otrzymania nanomateriałów o właściwościach katalitycznych oraz zwiększających szybkość wymiany ciepła.

Rezultaty zrealizowanych prac badawczych przedstawiłem w formie jednotematycznego cyklu publikacji naukowych, opublikowanych w cenionych i rozpoznawalnych czasopismach znajdujących się w wykazie *Journal Citation Reports* (JCR). Ponadto, w toku prowadzonych działań zastrzegłem opracowane metody i materiały w formie Patentu na wynalazek UP RP oraz zgłoszenia patentowego wysłanego do UP RP.

Celem ułatwiania poruszania się w treści niniejszego opracowania każde z osiągnięć włączonych do cyklu oznaczyłem symbolami graficznymi:

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10

W elektronicznej wersji niniejszego opracowania, symbole te zawierają hiperłącza przenoszące do lokalizacji danej publikacji w sieci WEB.

Artykuły stanowiące moje Osiągnięcie Naukowe poddawano wielokrotnym, rygorystycznym recenzjom w czasopismach o skrajnie zróżnicowanych cyklach wydawniczych, dlatego też daty ich publikacji nie są tożsame z czasem w jakim powstawały pierwotne manuskrypty. W związku z tym, w celu ułatwienia oceny postępów w rozwoju naukowym, prace 1 - 9 uszeregowałem zgodnie z czasem wykonywania kolejnych prac badawczych. Praca 10 jest artykułem przeglądowym, związanym z tematyką Osiągnięcia, dlatego też umieściłem ją na końcu listy.

Prezentowane publikacje ukazały się na łamach tytułów różnych wydawnictw, dlatego też przygotowując niniejsze opracowanie przyjąłem następujące zasady nazewnictwa:

(1) Nazwy rysunków i tabel (z uwzględnieniem skrótów i wielkości liter) są tożsame z tymi, zawartymi w publikacjach.

(2) Odniesienie do rysunku lub tabeli uzupełniam znacznikiem z hiperłączem, odpowiadającym źródłowej pracy (np. Scheme 1[1], Table 1[4]).

Część z prac włączonych do jednotematycznego cyklu publikacji powstawała jako element większych projektów badawczych, dotyczących nowoczesnych metod otrzymywania materiałów o właściwościach separacyjnych oraz nanomateriałów o właściwościach katalitycznych. Dlatego też, opis Osiągnięcia Naukowego uzupełniłem komentarzem, dotyczącym pozostałych osiągnięć badawczych powstałych po obronie mojej rozprawy doktorskiej.

W niniejszym opracowaniu prezentuję szereg nowych materiałów polimerowych z aminowymi grupami funkcyjnymi, zawierającymi heteroatomy N i O. Z uwagi na fakt, że grupy te mogą wykazywać zarówno właściwości anionowymienne jak i chelatujące, na potrzeby prezentowanego opisu z pojęć tych korzystam zamiennie w odniesieniu do tego samego materiału.

Jedną z zaproponowanych metod otrzymywania anionitów jest synteza i modyfikacja nośników polimerowych pod wpływem działania *promieniowania elektromagnetycznego o częstotliwości mikrofalowej*. W dalszej części niniejszego opracowania, nazwę tego specyficznego promieniowania skracam do określenia *promieniowanie mikrofalowe*. Ponadto, ze względu na podobieństwo znaczenia słów określających opracowane materiały, komentarz uzupełniam alfabetycznym spisem stosowanej nomenklatury i oznaczeń.

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW I OZNACZEŃ

AgNPs	Nanocząstki srebra
AuNPs	Nanocząstki złota (*ang.* Au nanoparticles)
AOETAC	Chlorek [2-(akryloiloksy)etylo]trimetyloamoniowy
Bracketing	Technika polegająca na doborze optymalnych parametrów poprzez wykonanie serii prób
Chlorometylowany kopolimer	Kopolimer zawierający reaktywne grupy chlorometylowe, $–CH_2Cl$
dc-APGD	Stałoprądowe wyładowanie jarzeniowe generowane pod ciśnieniem atmosferycznym w kontakcie z cieczą (*ang.* direct current atmospheric pressure glow discharge)
DVB	Diwinylobenzen (*ang.* divinylbenzene)
FLA	Przepływająca anoda (*ang.* flowing liquid anode)
FLC	Przepływająca katoda (*ang.* flowing liquid cathode)
Gęstość mocy promieniowania	Moc promieniowania [W] w jednostce objętości mieszaniny reakcyjnej
H-NCs	Nanokompozyty polimerowe bazujące na usieciowanych hydrożelach o właściwościach chelatujących i anionowymiennych
Hydrożel	Usieciowany polimer hydrofilowy
JCR	Journal Citation Reports
Ligand	Ugrupowanie chemiczne zawierające grupy funkcyjne związane z usieciowaną matrycą polimerową
Matryca polimerowa	Struktura makrocząsteczkowa materiału polimerowego
MNiE	Ministerstwo Nauki i Edukacji
MV	Promieniowanie mikrofalowe
NCat	Nanokatalizator (*ang.* nanocatalyst)
NCBR	Narodowe Centrum Badań i Rozwoju
NCN	Narodowe Centrum Nauki
NCs	Nanokompozyty polimerowe (*ang.* nanocomposites)
NMDG	N-metylo-D-glukamina
Nośnik polimerowy	Usieciowany kopolimer będący bazą do otrzymania anionitu polimerowego
NPs	Nanocząstki (*ang.* nanoparticles)
Obsadzenie grup	Miara wykorzystania pojemności anionowymiennej
PdNPs	Nanocząstki palladu (*ang.* Pd nanoparticles)
Promieniowanie mikrofalowe	Uproszczone określenie *promieniowania elektromagnetycznego o częstotliwości mikrofalowej*

PtNPs	Nanocząstki platyny (*ang.* Pt nanoparticles)
PWr	Politechnika Wrocławska
PVP	Poli(winylopirolidon)
S_{BET}	Powierzchnia właściwa żywicy lub nośnika polimerowego określona metodą niskotemperaturowej adsorpcji i desorpcji azotu z wykorzystaniem równania BET
S-NCs	Nanokompozyty polimerowe bazujące na usieciowanych kopolimerach suspensyjnych o właściwościach chelatujących i anionowymiennych
St	Styren
UP RP	Urząd Patentowy Rzeczpospolitej Polskiej
VBC	Chlorek winylobenzylu (*ang.* vinylbenzyl chloride)
WEEE	Zużyty sprzęt elektryczny i elektroniczny (*ang.* waste electric and electronic equipment)
WHO	Międzynarodowa Organizacja Zdrowia (*ang.* World Health Organisation)
Żywica	Usieciowany kopolimer
Żywica anionowymienna/anionit	Usieciowany kopolimer zawierający grupy o charakterze zasadowym (np. grupy aminowe), zdolne do dysocjacji w roztworach elektrolitów
Żywica chelatująca	Usieciowany kopolimer zawierający heteroatomy o właściwościach chelatujących
Żywica jonowymienna/jonit	Usieciowany kopolimer zawierający grupy zdolne do dysocjacji w roztworach elektrolitów
Żywica kationowymienna/kationit	Usieciowany kopolimer zawierający grupy o charakterze kwasowym (np. grupy karboksylowe), zdolne do dysocjacji w roztworach elektrolitów

WPROWADZENIE DO TEMATYKI BADAWCZEJ

Gwałtowny globalny wzrost gospodarczy przyniósł z sobą szereg wyzwań ekonomicznych, społecznych i technologicznych. Wiążą się one, *m.in.* ze stopniową dyspersją surowców naturalnych na skalę nieobserwowaną w przeszłości, jak również z coraz trudniejszym dostępem do wody użytkowej, której jakość ulega ciągłemu pogarszaniu. W obliczu zmian klimatycznych oraz wymuszonym przez nie rozwojem nowoczesnych technologii sprzyjających, z jednej strony ochronie środowiska, a z drugiej zachowaniu lub polepszeniu obecnego standardu życia, wyzwania te będą przybierały na sile [6].Zagadnienia powiązane z ochroną środowiska i zrównoważonym rozwojem pociągają za sobą konieczność zwiększania wydajności, jak również efektywności energetycznej procesów technologicznych, istotnych dla wielu gałęzi gospodarki, takich jak transport, lotnictwo, przemysł farmaceutyczny, petrochemiczny i energetyczny. Powoduje to zwiększanie się zapotrzebowania na cenne metale, takie jak Au, Pt, Pd i Re, wykorzystywane w produkcji nowoczesnych urządzeń lub w wytwarzaniu katalizatorów wielu reakcji chemicznych. W efekcie, obserwuje się stopniową migrację tych cennych surowców do źródeł wtórnych w ultra-śladowych ilościach [7], których ponowne wykorzystanie jest konieczne w obliczu wyczerpujących się zasobów pierwotnych [8-11]. Z drugiej strony należy mieć na uwadze fakt, że wspomniane gałęzie gospodarki są źródłem wielu zanieczyszczeń pochodzenia organicznego, szczególnie związków nitroaromatycznych [12,13]. Zanieczyszczenia te mogą łatwo przenikać do wód gruntowych pogarszając jakość zmniejszających się zasobów wody pitnej [12-14].

Zjawiska te prowadzą do konieczności opracowywania nowych metod i technik służących jednoczesnemu (*i*) zwiększaniu wydajności procesów, (*ii*) neutralizacji powstających w wyniku ich działania szkodliwych substancji, jak i (*iii*) separacji cennych metali z powstających w efekcie tych działań źródeł wtórnych. Zaproponowanie takich kompleksowych rozwiązań wymaga doskonałej bazy materiałowej, co stanowi znaczne wyzwanie dla Inżynierii i Technologii Chemicznej [15]. W prezentowanym Osiągnięciu Naukowym wykazuję, że polimery o właściwościach chelatujących i jonowymiennych mogą być uniwersalną platformą materiałową oferując potencjalne rozwiązania dla ww. wyzwań

4.1. Żywice chelatujące i jonowymienne

Żywice o właściwościach chelatujących i jonowymiennych zawdzięczają swoje działanie obecności w ich strukturze grup funkcyjnych, zdolnych do dysocjacji w roztworach elektrolitów i/lub zawierających chelatujące heteroatomy posiadające wolne pary elektronowe (*tj.* P, N, O, S). Żywice jonowymienne klasyfikuje się względem charakteru grup funkcyjnych na polimery o właściwościach aniono- lub kationo-wymiennych. Do tych pierwszych zalicza się ligandy o charakterze zasadowym, takie jak grupy aminowe, natomiast do tych drugich zalicza się grupy o charakterze kwasowym, takie jak grupy karboksylowe, fosfonowe i sulfonowe.

Mnogość dostępnych grup funkcyjnych jak również technik syntezy powoduje, że polimery jonowymienne wykazują uniwersalne właściwości separacyjne[10]. W literaturze od dawna znane są technologie bazujące na żywicach jonowymiennych, służące do oczyszczania wody pitnej, mleka i soków [16-18], do usuwania zanieczyszczeń pochodzenia organicznego z przemysłu tekstylnego i petrochemicznego [19], jak również do separacji

i odzyskiwania radioaktywnych izotopów i metali grup przejściowych [7,20-22]. Materiały te są również nieodzowne w technikach analitycznych, w których przygotowanie próbek lub detekcja analitów polega na ich ekstrakcji do fazy stałej. Zalicza się do nich zaawansowane techniki instrumentalne, takie jak wysokosprawna chromatografia cieczowa (HPLC), chromatografia jonowa (IC), spektroskopia absorbcji atomowej (AAS) jak również atomowa spektrometria emisyjna ze wzbudzeniem w plazmie indukowanej (ICP-OES) [23,24]. Literatura naukowa przytacza również przykłady zastosowań żywic o właściwościach chelatujących i jonowymiennych jako katalizatorów szeregu przemian chemicznych, takich jak procesy transestryfikacji [25-27] czy dehydratacji cukrów [28], prowadzących do syntezy paliw alternatywnych oraz polikondensacji pochodnych fenolu z ketonami celem otrzymania dodatków plastyfikujących w modyfikacji poliolefin [27,29,30].

Nowoczesne, w pełni syntetyczne żywice jonowymienne znalazły swoje źródło w pracach związanych z realizacją Projektu Manhattan (*Manhattan Project*), mającym na celu wytworzenie pierwszej broni jądrowej [31]. W projekcie tym, kationity polimerowe wykorzystano do separacji i zatężania radioaktywnych izotopów lantanowców, których analiza była konieczna celem określenia szkodliwości i zasięgu oddziaływania produktów rozszczepienia ^{235}U [32]. Opracowane wówczas metody ekstrakcji do fazy stałej z wykorzystaniem jonitów polimerowych w znacznym stopniu przyczyniły się do efektywnej produkcji ^{239}Pu, zagospodarowania produktów rozszczepienia ^{235}U, jak również umożliwiły odkrycie Prometu (pierwiastek o liczbie atomowej 61) [31,32]. Opracowane techniki ekstrakcyjne umożliwiły transfer technologii do cywilnych gałęzi gospodarki czyniąc z żywic jonowymiennych istotny element najbardziej zaawansowanych procesów separacyjnych, wykorzystywanych wyłącznie w ekonomicznie uzasadnionych przypadkach lub gdy inne metody ekstrakcyjne zawodzą [7,33][10]. Mimo to, w ciągu ostatnich 5 lat obserwuje się nowe, „lokalne" zastosowania, udostępniające technologie bazujące na żywicach jonowymiennych użytkownikom indywidualnym. Na rynku dostępne są już produkty w formie małych stacji oczyszczania i zmiękczania wody, instalowanych w pojedynczych gospodarstwach domowych za cenę około 1500 PLN (maj 2020 r.). W związku z tym, szacuje się, że z uwagi nazastosowania w procesach chemicznych oraz zwiększające się problemy z dostępem do wody użytkowej, wartość rynku żywic jonowymiennych zwiększy się do 2 mld USD do 2027 r [34].

4.2. Podejmowane zadania badawcze

Zwiększająca się dostępność do technologii bazujących na żywicach jonowymiennych, jak również ich zróżnicowanie, otwiera drogę do szeregu unikalnych zastosowań. Mogą one poszerzać zarówno aktualną wiedzę na temat procesów separacyjnych jak również ulepszać procesy chemiczne, wykraczając poza zagadnienia związane z szeroko pojętą ekstrakcją do fazy stałej.

Podjęta tematyka badawcza ma na celu przedstawienie nowych metod syntezy żywic o właściwościach chelatujących i jonowymiennych, będących uniwersalną platformą materiałową do zastosowań zarówno w separacyjnych procesach hydrometalurgicznych, jak i w procesach katalitycznych i wymiany ciepła istotnych dla współczesnych wyzwań inżynierii środowiska. Zaproponowane rozwiązania bazują w dużej mierze, na zdolności materiałów polimerowych w separacji i odzyskiwaniu cennych metali, takich jak Au, Pt, Pd i

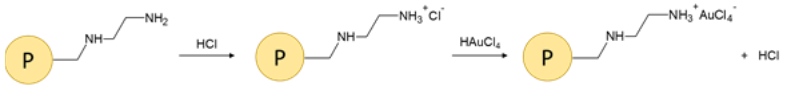
Re. Strategie otrzymywania tych polimerów wynikają ze specjacji kompleksów ww. metali w roztworach powstających na skutek ługowania surowców zarówno pierwotnych jak i wtórnych.

Ogółem, niemal 100% dostępnych technologii wymusza odzyskiwanie cennych metali w formie ich anionowych kompleksów [1,4][10] o strukturze chemicznej zależnej od zastosowanej metody ługowania, tj. ługowania cyjankami, związkami halogenowymi lub tiosiarczanami. W Tabeli 1 zestawiam podstawowe, anionowe formy kompleksów Au, Pt i Pd.

Tabela 1. Formy jonowe kompleksów metali otrzymywanych stosując różne strategie ługowania [1-4] [10]

	Cyjanki	$HCl+Cl_2$	Woda królewska	Tiosiarczany	Jodki	Bromki
Au	$Au(CN)_2^-$		$AuCl_4^-$	$Au(S_2O_3)_2^{3-}$	AuI_2^-	$AuBr_4^-$
Pt	$Pt(CN)_4^{2-}$		$PtCl_6^{2-}$	$Pt(S_2O_3)_4^{6-}$	PtI_6^{2-}	$PtBr_6^{2-}$
Pd	$Pd(CN)_4^{2-}$		$PdCl_4^{2-}$	$Pd(S_2O_3)_2^{3-}$	PdI_4^{2-}	$PdBr_4^{2-}$

W zestawieniu tym nie przedstawiłem specjacji związków renu. Podyktowane jest to faktem, że Re w roztworach zawierających zarówno cyjanki jak i chlor tworzy złożone, przestrzenne formy anionowe w związku z czym brak jest przemysłowych zastosowań tego typu strategii ługowania [35]. Obecnie, Re odzyskuje się wyłącznie w formie oksoanionu ReO_4^-, w którym metal ten występuje na +7 stopniu utlenienia.



Rysunek 1. Schemat reakcji wymiany jonowej Au(III) na aminowej grupie funkcyjnej [10]

Mając na uwadze formy jonowe metali, projektowanie żywic jonowymiennych do ich separacji i odzyskiwania wymusza syntezę polimerów o charakterze anionowymiennym, tj. materiałów z grupami funkcyjnymi pochodzącymi *m.in.* od amin. Dzięki temu, możliwe jest zaproponowanie uniwersalnej reakcji wymiany jonowej na otrzymywanych materiałach. Rysunek 1 przedstawia przykładowy, uproszczony schemat reakcji wymiany chlorokompleksu Au(III) na anionicie polimerowym z grupą pochodzącą od 1,2-diaminoetanu. Zdolność grup aminowych do dysocjacji, wymiany anionowej, jak również do wykazania selektywności wobec anionowych form metali szlachetnych jest bazą warsztatu prezentowanego Osiągnięcia Naukowego.

4.3. Cel Osiągnięcia Naukowego

Celem prezentowanego Osiągniecia Naukowego jest opracowanie anionitów polimerowych, pełniących role uniwersalnej platformy materiałowej do syntezy materiałów separacyjnych oraz nanomateriałów do zastosowań z pogranicza hydrometalurgii i inżynierii środowiska, tj.:

(1) uzdatnienia wód geotermalnych do celów irygacyjnych,
(2) separacji Re(VII) z półproduktów przetwarzania złóż Cu-Mo,
(3) syntezy nowoczesnych nano-katalizatorów (NCat) do redukcji związków nitroaromatycznych,
(4) syntezy nowych nanokompozytów polimerowych (NCs) zwiększających szybkość wymiany ciepła w systemach zarządzania energią.

W toku realizowanych prac opracowałem szereg procedur skutkujących otrzymaniem unikalnych anionitów polimerowych, wykazujących możliwości zastosowań w wielu dziedzinach Inżynierii Chemicznej i Procesowej. Materiały te wykazały z jednej strony, dużą efektywność w procesach separacji metali, jak również umożliwiły skuteczną syntezę NCs z nanocząstkami (NPs) Au i Pd. Pozwoliło to na znaczne rozszerzenie możliwości zastosowań żywic anionowymiennych, wykazując ich przydatność zarówno w procesach związanych z zarządzaniem energią, jak i procesach związanych z kontrolą zagrożeń środowiskowych.

4.4. Zadania badawcze realizowane przed obroną rozprawy doktorskiej

Zagadnienia badawcze prezentowane w niniejszym Osiągnięciu są rozwinięciem tematyki dotyczącej syntezy żywic anionowymiennych do separacji Au(III), Pt(VI) i Pd(II). Tematyką tą zajmuję się od 2010 r., gdy w trakcie studiów I jak i II stopnia rozpocząłem prace badawcze pod opieką dr hab. inż. Doroty Jermakowicz-Bartkowiak, Prof. PWr. Badania te kontynuowałem również w trakcie studiów doktoranckich.

W ramach podejmowanych działań naukowych skupiłem się na opracowaniu nowych żywic anionowymiennych do separacji i odzyskiwania Au ze zużytego sprzętu elektrycznego i elektronicznego (WEEE). Badania te podjąłem, mając na uwadze powszechność wykorzystywania współczesnych urządzeń elektronicznych, brak systemowych rozwiązań oraz zwiększające się zapotrzebowanie na cenne metale, prowadzące do konieczności recyklingu WEEE. Celem odniesienia się się do tej tematyki, w czasie realizacji studiów doktoranckich opracowałem niekonwencjonalne metody otrzymywania nowych polimerów o właściwościach anionowymiennych, przeznaczonych do wykorzystania w recyclingu WEEE. W porównaniu do rozwiązań opisanych w literaturze naukowej, opracowane przeze mnie materiały polimerowe typu *rdzeń-otoczka* wykazały korzystniejszą charakterystykę sorpcji metali szlachetnych (Au, Pt, Pd) oraz selektywność wobec Au w procesach zatężania tego metalu z roztworów powstałych po ługowaniu zużytych elementów elektronicznych. Polimery te charakteryzowały się wyróżniającą selektywnością wobec Au, pomimo obecności ponad tysiąckrotnego nadmiaru metali towarzyszących, *tj*. Cu, Fe, Ni i Zn [36-39]. Celem usprawnienia recyklingu Au, opracowałem nowy sposób odzyskiwania tego metalu z wykorzystaniem zsyntetyzowanych materiałów. Wspomniane metody są zastrzeżone 2 patentami UP RP (Pat.225921 i Pat.237753) oraz zgłoszeniem patentowym UP RP (Pat.414346)[3].

Tematykę związaną z polimerami o właściwościach anionowymienych rozwijałem również w toku realizacji projektu *CHILTURPOL2*, finansowanego ze środków 7. Programu Ramowego Unii Europejskiej w grupie prof. Bernabe Rivasa w *Universidad de Concepcion* (Concepcion, Chile). W jednostce tej odbyłem również 4-miesięczny staż naukowy w okresie luty-maj 2014 r. Zrealizowane w tym czasie prace badawcze umożliwiły wykazanie przydatności żywic anionowymiennych w hydrometalurgicznych procesach separacji Mo(VI) i V(V) [40,41].

Innowacyjność podjętych prac badawczych, umożliwiła mi opracowanie rozprawy doktorskiej w formie jednotematycznego cyklu publikacji naukowych pt.: „*Impregnowane, suspensyjne kopolimery do sorpcji metali szlachetnych”*, którą obroniłem 20 lipca 2017 r. Rada

[3] Szczegóły dotyczące patentów i zgłoszeń patentowych znajdują się w Zał. 4, sekcji III.3

Wydziału Chemicznego Politechniki Wrocławskiej uznała mój przewód doktorski za wyróżniający, za co otrzymałem nagrodę JM Rektora PWr. Po zakończeniu realizacji studiów III stopnia zostałem zatrudniony na stanowisku asystenta naukowo-dydaktycznego (od 01.10.2017) i następnie na stanowisku adiunkta badawczo-dydaktycznego (od 02.11.2018) w Wydziale Chemicznym PWr, gdzie kontynuuję badania.

OMÓWIENIE OSIĄGNIĘCIA NAUKOWEGO

Osiągnięcie Naukowe reprezentowane jest jako jednotematyczny cykl 10 artykułów, opublikowanych w czasopismach uwzględnionych w wykazie JCR, 1 patent UP RP (Pat.235126) oraz 1 zgłoszenie patentowe UP RP (P.426871) (nieuwzględnione w jednotematycznym cyklu). Prace włączone do Osiągnięcia Naukowego związane są z tematyką syntezy nowych materiałów i nanomateriałów polimerowych o właściwościach chelatujących i anionowymiennych do wielofunkcyjnych zastosowań łączących wyzwania Inżynierii Chemicznej, Inżynierii Materiałowej, Technologii Chemicznej oraz Inżynierii Środowiska. Artykuły [2][3][5][6][7][8][9] powstały w wyniku realizacji projektu badawczego finansowanego ze środków Narodowego Centrum Nauki (NCN), pt. *„Anionity polimerowe do kontrolowanej syntezy nano- i mikro-cząstek metali szlachetnych”* (2017/01/X/ST5/01666), w którym pełniłem rolę kierownika. Praca [1] powstała w trakcie prac prowadzonych w ramach projektu finansowanego ze środków Narodowego Centrum Badań i Rozwoju (NCB), pt. „*GEOTHERM: Zagospodarowanie wód geotermalnych: odzysk energii oraz produkcja wody*”(POLTUR2/Geotherm/20/2016, NCBR, konkurs POLTUR), w którym pełniłem rolę wykonawcy[4].

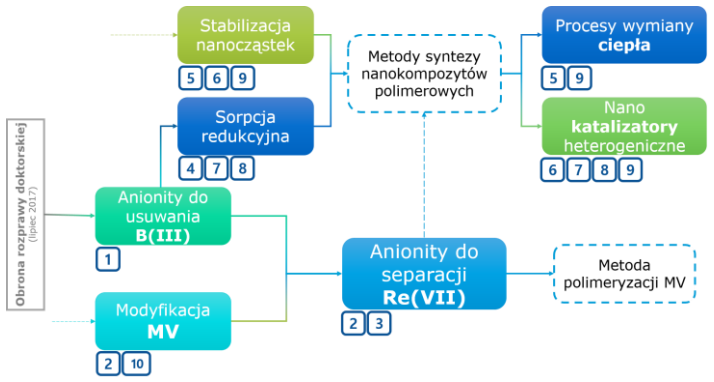
Jednotematyczny cykl publikacji naukowych powstał jako element szeroko prowadzonych badań, dotyczących syntezy nowych nanomateriałów do zastosowań w Inżynierii Środowiska oraz Biomedycynie. W związku z powyższym, w toku prowadzonej działalności miałem znaczny udział w powstaniu kolejnych 17 artykułów naukowych. Prace te nie są zaliczone do jednotematycznego cyklu publikacji, niemniej są one zgodne tematycznie z prezentowanym Osiągnięciem Naukowym, dlatego też jego opis uzupełniam stosownym komentarzem.

Prezentowane artykuły naukowe ukazały się w wiodących i rozpoznawalnych w środowisku naukowym czasopismach, tematycznie związanych z fizykochemią polimerów (*m.in. Polymers, React. Funct. Polym.*), oddziaływań międzyfazowych (*m.in. Coll. Surf. A, Coll. Interface Sci.*), jak również z technologiami separacyjnymi (*m.in. Hydrometallurgy, Solvent Extr. Ion Exch.*). Publikację [10] przygotowałem na zaproszenie wystosowane przez prof. Bruce A. Moyer (*Oak Ridge National Laboratory*, TN, USA), redaktora głównego czasopisma *Solvent Extr. Ion. Exch.*. Jest to kompleksowy przegląd literatury tematycznie związany z Osiągnięciem Naukowym, a dotyczący metod syntezy anionitów polimerowych do separacji jonów i odzyskiwania metali szlachetnych.

Na Rysunku 2 przedstawiłem schemat podejmowanych badań naukowych wraz z ich wzajemnymi powiązaniami.

[4] Szczegóły dotyczące realizowanych projektów badawczych znajdują się w Zał. 4, sekcji II.9

Syntetyzowane anionity polimerowe, funkcjonują jako uniwersalna platforma materiałowa dzięki obecności w ich strukturach aminowych grup funkcyjnych, działających zgodnie z mechanizmem omówionym w sekcji *Podejmowane zadania badawcze* (Rysunek 1).



Rysunek 2. Schemat prac stanowiących Osiągnięcie Naukowe

Formę nośnika polimerowego dobierałem zależnie od przewidzianych zastosowań:

(1) Polimery przeznaczone do prowadzenia procesów separacyjnych otrzymywałem na bazie usieciowanych kopolimerów suspensyjnych [10]. W tym celu syntetyzowałem kopolimery styrenu (St) lub chlorku winylobenzylu (VBC) z diwinylobenzenem (DVB). Następnie, otrzymywane nośniki: chlorometylenowane kopolimery St-co-DVB, kopolimery VBC-co-DVB lub kopolimery St-co-DVB z warstwą funkcjonalną VBC-co-DVB, modyfikowałem na drodze nukleofilowej substytucji atomu Cl w grupach $-CH_2Cl$ celem otrzymania anionitów polimerowych.

(2) Polimery przeznaczone do wykorzystania w układach symulujących systemy zarządzania ciepłem, otrzymywałem na bazie matryc hydrofilowych charakteryzujących się dobrym pęcznieniem w wodzie. W tym celu syntetyzowałem usieciowane kopolimery akrylowe zawierające w swojej strukturze czwartorzędowe grupy aminowe.

(3) Polimery przeznaczone do wykorzystania w procesach katalitycznego rozkładu związków nitroaromatycznych otrzymywałem na bazie obu typów materiałów przedstawionych w punktach (1) i (2)

4.5. Żywice chelatujące do uzdatniania wód geotermalnych

WKŁAD W ROZWÓJ DYSCYPLINY

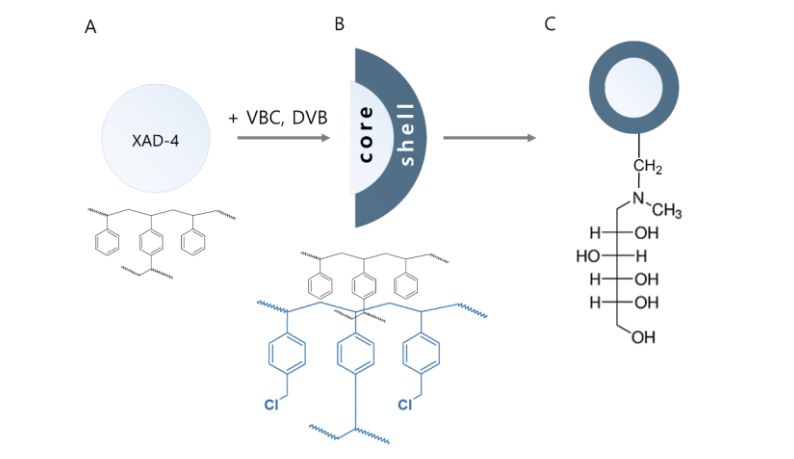
Poprawienie kinetyki sorpcji arsenu.

Zwiększenie efektywności materiałowej poprzez zastosowanie funkcjonalnej warstwy powierzchniowej.

Skuteczne obniżenie do dopuszczalnego poziomu stężenia B(III) i As(V) w wodzie geotermalnej oraz jej permeatów i koncentratów osmotycznych w procesach statycznych i przepływowych.

Bezpośrednio po obronie rozprawy doktorskiej zaangażowałem się w realizację polsko-tureckiego projektu badawczego *GEOTHERM*, finansowanego ze środków *Narodowego Centrum Badań i Rozwoju* (*NCBR*) oraz jego tureckiego odpowiednika *Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştirma Kurumu (TUBITAK)* w ramach konkursu *POLTUR2*. W projekcie tym we współpracy z zespołem naukowym prof. Nalan Kabay (Ege University, Izmir, Turcja) projektuję i syntetyzuję nowe anionity polimerowe przeznaczone do uzdatniania wód geotermalnych poprzez usuwanie jonów B i As, uniemożliwiających zastosowanie źródeł głębinowych bezpośrednio do celów irygacyjnych. Postawiona hipoteza badawcza zakładała, że zlokalizowanie chelatujących grup funkcyjnych wyłącznie na powierzchni ziarna polimeru, zwiększy efektywność procesów sorpcji. W tym celu wykorzystywałem opracowane i opatentowane nośniki polimerowe typu *rdzeń-otoczka*[5] do syntezy nowych żywic chelatujących. Nośniki te umożliwiają wprowadzenie grup jonowymiennych wyłącznie w warstwie naskórkowej polimeru [36,37,39], co zgodnie z hipotezą miało zwiększyć selektywność otrzymanych tym sposobem żywic chelatujących wobec B i As [1].

Innowacyjność metody syntezy polegała na wprowadzeniu w strukturę otrzymanego polimeru grup funkcyjnych pochodzących od N-metylo-D-glukaminy (NMDG), zawierających chelatujące atomy N i O (Scheme 1 [1]). Zadanie to było znacznie utrudnione, ponieważ NMDG rozpuszcza się wyłącznie w środowisku wodnym, natomiast usieciowane, makroporowate nośniki polimerowe wykazywały hydrofobowy charakter [36,37,39].



Scheme 1[1]. Schemat syntezy żywic "naskórkowych" 1PTN and 2PTN

[5] Nośniki typu *rdzeń-otoczka* opracowałem w ramach realizacji tematyki związanej z przewodem doktorskim

Otrzymane żywice chelatujące analizowałem określając stężenie N oraz Cl związanego kowalencyjnie w nośnikach przed i po modyfikacji, a także Cl związanego jonowo, pochodzącego od zdysocjowanych w HCl grup funkcyjnych (Table 1 [1]). Możliwe było również powiązanie efektywności modyfikacji ze strukturą porowatą nośnika (S_{BET}, Table 1[1]).

Table 1[1] Charakterystyka żywic chelatujących 1PTN I 2PTN

Support	Solvents	Cl(1)[a]	Resin	W[b]	Cl(2)[c]	Cl(3)[d]	N[e]	S_{BET}[f]
1PT	Toluene	1.77	**1PTN**	0.69	0.31	1.39	1.26	0
2PT	Toluene + dodecyl alcohol	2.20	**2PTN**	0.23	1.93	1.99	0.62	392

[a] Chlorine content in the supports before modification process [$mmol \cdot g^{-1}$]
[b] 0.001M HCl regain [$g \cdot g^{-1}$]
[c] Unreacted chlorine (covalently bonded) after modification process [$mmol \cdot g^{-1}$]
[d] Total chlorine content (sum of ionic chlorine and covalently bonded chlorine) [$mmol \cdot g^{-1}$]
[e] Nitrogen content [$mmol \cdot g^{-1}$]
[f] BET surface area [$m^2\ g^{-1}$]

Zaobserwowałem wówczas, że polimery o rozwiniętej powierzchni właściwej (2PT, S_{BET}=392 $m^2\ g^{-1}$) ulegają modyfikacji w nieznacznym stopniu lub w ogóle, co pozwoliło wysnuć wniosek, że wzajemnie odpychające oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy makroporowatą matrycą polimerową, a NMDG uniemożliwiają efektywne wprowadzenie grup funkcyjnych pochodzących od tego węglowodanu. W związku z powyższym, nowe żywice chelatujące otrzymywałem modyfikując procedurę zaproponowaną przez Zhu i Alexandratosa [42]. Opracowana metoda polegała na wykorzystaniu mieszaniny wody i dioksanu do jednoczesnego i sekwencyjnego rozpuszczania NMDG oraz następnie, spęczniania i ogrzewania polimeru celem przeprowadzenia w niej reakcji modyfikacji [1]. W efekcie, możliwe było otrzymanie dwóch nowych żywic chelatujących o morfologii przedstawionej na Figure 1[1]. Żywica 1PTN (Figure 1A[1]), otrzymana na nośniku bez rozwiniętej struktury porowatej, zawierała 1.62 mmol g^{-1} ligandów pochodzących od NMDG. Biorąc pod uwagę strukturę tego węglowodanu (Scheme 1 [1]), przełożyło się to na 8.10 $mmol \cdot g^{-1}$ chelatujących atomów O. Żywica 2PTN (Figure 1B[1]), otrzymana na nośniku o rozwiniętej strukturze porowatej pomimo mniejszej zawartości grup pochodzących od NMDG, była pokryta warstwą funkcjonalną, zawierającą ligandy chelatujące pochodzące od NMDG. Analizując izotermy niskotemperaturowej adsoprcji i desoprcji N_2, określiłem grubość tej warstwy na ~4.9 nm [43]. Fakt ten, w połączeniu z makroporowatą strukturą żywicy okazał się niezwykle istotny w opracowaniu nowych technik uzdatniania wód geotermalnych [1][43,44], poprzez znaczne zwiększenie dostępności grup chelatujących pochodzących od NMDG.

Zsyntetyzowane polimery wykorzystano następnie w badaniach sorpcji B i As z jednoskładnikowych roztworów syntetycznych jak również z wód geotermalnych pochodzących ze źródeł głębinowych w okolicach Izmiru (Turcja). Opracowana, metoda syntezy umożliwiła otrzymanie polimeru o rozwiniętej strukturze porowatej, powleczonej warstwą zawierającą grupy chelatujace pochodzące od NMDG. Materiał ten wykazał korzystną charakterystykę sorpcji zarówno B jak i As, zgodnie z mechanizmem przedstawionym na Figure 8[1], prowadząc do efektywnego zmniejszenia stężenia tych pierwiastków w wodach geotermalnych [1], jak i ich permeatach i koncentratach osmotycznych [43] z wykorzystaniem procesów statycznych jak i przepływowych, bazujących na hybrydowym procesie adsorpcyjno-membranowym [44]. Zgodnie z zaleceniami *Międzynarodowej Organizacji Zdrowia* (*WHO*) rezultaty osiągnięte z wykorzystaniem opracowanych materiałów umożliwiają zastosowanie wód ze źródeł geotermalnych bezpośrednio do celów irygacyjnych. Takiego samego efektu nie udało się uzyskać używając handlowej żywicy chelatującej Dowex Diaion CRB-05 dedykowanej do usuwania B. Polimer handlowy, w przeciwieństwie do zaproponowanych materiałów, doprowadził do niewystarczającego zmniejszenia stężenia As w wodzie geotermalnej (Figure 6[1]).

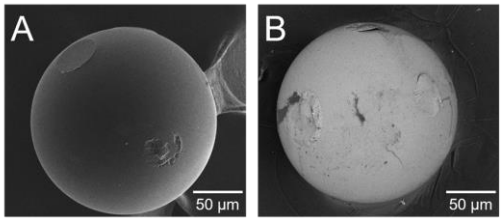


Figure 1[1]. Fotomikrografie SEM żywic (**A**) 1PTN i (**B**) 2PTN z grupami funkcyjnymi pochodzącymi od NMDG

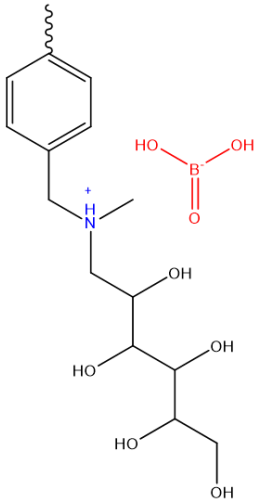


Figure 8[1]. Uproszczony mechanizm adsorpcji B na żywicach z grupami pochodzącymi od NMDG

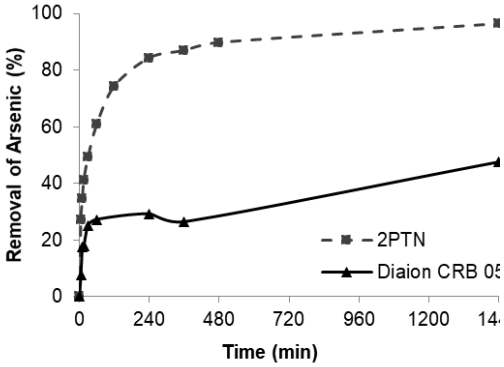


Figure 6[1]. Sorpcja (%) As z wody geotermalnej na żywicach 2PTN i Diaion CRB 05

4.6. Żywice anionowymienne otrzymywane w polu promieniowania mikrofalowego

WKŁAD W ROZWÓJ DYSCYPLINY

Optymalizacja modyfikacji nośników polimerowych prowadząca do najmniejszego zużycia energii.

Opracowanie unikalnych metod kontroli struktury grup funkcyjnych poprzez dostosowywanie gęstości mocy promieniowania mikrofalowego.

Stworzenie kompleksowego przewodnika eksperymentalnego dotyczącego technik modyfikacji nośników St–co–DVB i VBC–co–DVB w polu promieniowania mikrofalowego.

Opracowanie metody syntezy kopolimerów VBC–co–DVB w polu promieniowania mikrofalowego.

Rozwiązanie problemu hydrolizy grup $-CH_2Cl$ w trakcie polimeryzacji suspensyjnej VBC

Synteza nowych, selektywnych anionitów do separacji Re(VII) i Mo(VI).

Prace związane z syntezą żywic chelatujących do uzdatniania wód geotermalnych prowadziłem równolegle z opracowywaniem nowych technik modyfikacji nośników polimerowych w polu promieniowania elektromagnetycznego o częstotliwości mikrofalowej. Prace te są rozwinięciem tematyki zapoczątkowanej w trakcie realizacji studiów III stopnia [45,46], związanej z poszukiwaniem metod na zwiększenie pojemności anionowymiennej materiałów polimerowych. Po obronie rozprawy doktorskiej temat ten zgłębiłem, celem zwiększenia wydajności procesu modyfikacji, jak również celem zaproponowania strategii syntezy anionitów do selektywnej separacji Re(VII) [2][3].

W tematykę tą wpisuje się obszerny przegląd eksperymentalny dotyczący kompleksowej optymalizacji modyfikacji kopolimerów suspensyjnych St-co-DVB oraz VBC-co-DVB w polu promieniowania mikrofalowego [2]. W pracy tej powiązałem stosowaną gęstość mocy mikrofalowej, czas syntezy, użyte matryce polimerowe, środowiska reakcji i aminy (stosowane do modyfikacji), z uzyskiwaną pojemnością anionowymienną oraz pojemnością sorpcyjną Re(VII) [2]. Mnogość syntetyzowanych próbek (ponad 50 różnych anionitów) pozwoliła wykonać pełny *bracketing* danych i powiązać ww. parametry w trójwymiarowe funkcje (Figure 4 [2]) definiujące optymalne warunki syntezy.

W efekcie opisałem kompleksowy poradnik eksperymentalny dotyczący wspomaganej mikrofalami syntezy anionitów polimerowych. Określiłem w nim m.in., że modyfikacja związków wielkocząsteczkowych aminami z grupy amin alifatycznych i heterocyklicznych powinna być prowadzona przy małych gęstościach mocy promieniowania mikrofalowego, ponieważ ewentualne zwiększenie mocy skutkuje zmniejszeniem pojemności anionowymiennej polimeru [2]. Zjawisko to powiązałem z wymuszeniem wtórnego sieciowania matrycy polimerowej związkami posiadającymi w swojej strukturze aminy pierwszorzędowe, $-NH_2$ [2]. Otworzyło to drogę do możliwości kontrolowania struktury grup funkcyjnych oraz do możliwości kontrolowania chłonności rozpuszczalnika, mającej pośredni wpływ na pojemność sorpcyjną anionitu. Wnioski te okazały się być niezwykle istotne w kolejnym etapie badań.

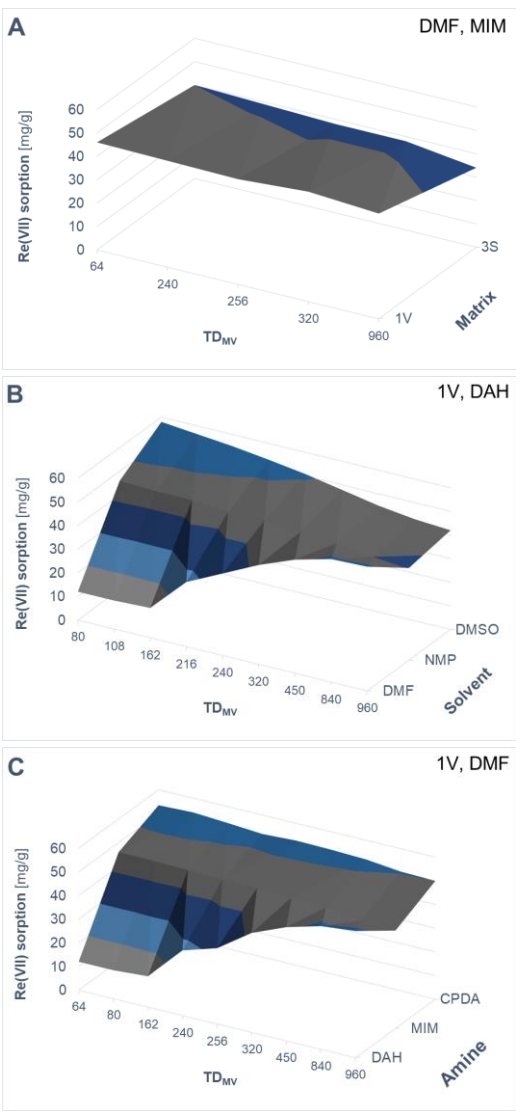


Figure 4 [2]. Sorpcja Re(VII) w funkcji zmiennej mocy promieniowania mikrofalowego oraz materiałów: (A) matryc polimerowych, (B) środowisk reakcji, (C) amin

Porównując zaproponowane rozwiązanie do tradycyjnych metod modyfikacji nośników polimerowych, zastosowanie promieniowania mikrofalowego jako źródła ciepła umożliwiło znacznie skrócić czas syntezy aninitów, jak również zmniejszyć energochłonność procesu modyfikacji [45,46][2]. W związku z tym, w dalszym etapie badań skupiłem się zwiększeniu wydajności i ograniczeniu energochłonności syntezy nośników polimerowych. Opracowane metody otrzymywania kopolimerów suspensyjnych, będących bazą do otrzymywania jonitów polimerowych polegają na procedurach stopniowego i powolnego wygrzewania mieszaniny reakcyjnej. W efekcie, synteza tych materiałów wiąże się z koniecznością zapewnienia ciągłego ogrzewania i mieszania przez czas zbliżony lub przekraczający 20 godzin. Wówczas, postawiłem roboczą hipotezę badawczą, że zastosowanie promieniowania mikrofalowego w syntezie kopolimerów suspensyjnych zapewni z jednej strony, mniejszą konsumpcję energii oraz z drugiej strony, znacznie skróci czas syntezy.

Metodę tą opracowałem, z powodzeniem otrzymując suspensyjny kopolimer VBC-co-DVB o strukturze ekspandowanego żelu, wykorzystując promieniowanie mikrofalowe jako jedyne źródło ciepła [3]. Polega ona na rozproszeniu fazy organicznej, zawierającej monomery (VBC i DVB), toluen i inicjator wolnorodnikowy w fazie wodnej, przy jednoczesnym stosowaniu sekwencyjnego ogrzewania w polu promieniowania mikrofalowego. Istotnym

aspektem nowości, w porównaniu do proponowanych wcześniej metod syntezy polimerów winylowych, jest inicjacja reakcji polimeryzacji w reaktorze mikrofalowym. Opracowana procedura umożliwia zsyntetyzowanie suspensyjnego kopolimeru VBC-co-DVB w niespełna 4 godziny [3].

Table 2 [3]. Charakterystyka nośników polimerowych oraz otrzymanych z nich anionitów polimerowych

Sample	E[a]	Cl[b]	Cl[c]	N[d]	Z_H[e]	W[f]
Polymeric matrices						
C	70	4.63±0.04				
C_{MW}	90	5.24±0.04				
Anion Exchange resins						
1C			1.25±0.01	7.16±0.01	2.95±0.01	1.34±0.001
$1C_{MW}$			0.83±0.03	8.36±0.40	3.52±0.04	1.57±0.001
$2C_{MW}$			0.58±0.01	8.08±0.08	3.62±0.04	1.72±0.004

[a] Conversion of monomers [%]; [b] Initial chlorine content [mmol g^{-1}]; [c] Unreacted chlorine [mmol g^{-1}]; [d] Nitrogen content [mmol g^{-1}]; [e] Anion exchange capacity [mmol g^{-1}]; [f] Regain of 0.001M HCl [g g^{-1}]

Pomimo znacznie skróconego czasu syntezy, uzyskana konwersja monomeru VBC była o 20% większa niż w przypadku kopolimeru VBC-co-DVB otrzymanego konwencjonalnie w identycznych warunkach hydrodynamicznych. Przełożyło się to na większe stężenie grup $–CH_2Cl$ nośnika VBC-co-DVB i w efekcie o 20% większą pojemność anionowymienną otrzymanego w następnym kroku anionitu (Table 2 [3]).

Kopolimery VBC-co-DVB zaproponowano, jako alternatywę dla handlowych, chlorometylenowanych kopolimerów St-co-DVB, umożliwiającą pominąć etap chlorometylenowania wybitnie rakotwórczymi czynnikami alkilującymi [47]. Od momentu zaproponowania jonitów bazujących na nośnikach VBC-co-DVB w latach 80. XX wieku, w literaturze naukowej zwracano uwagę na uboczne reakcje hydrolizy grup $–CH_2Cl$, występujące podczas suspensyjnej kopolimeryzacji VBC [48]. Ponieważ pojemność anionowymienna anionitu jest zależna m.in. od stężenia reaktywnych grup $–CH_2Cl$ w nośniku, reakcje te powodują zmniejszenie ich liczby grup skutkując zmniejszeniem liczności możliwych do wprowadzenia grup funkcyjnych. Najnowsza z prac podejmujących nieskuteczne próby rozwiązania tego problemu została opublikowana przez Subramoniana w 1996 r. [48]. Widma FT-IR kopolimeru VBC–co–DVB otrzymanego metodą konwencjonalną (Figure 3 [3]) obrazują to zjawisko poprzez obecność pasma obserwowanego przy liczbie falowej 3331 cm^{-1},

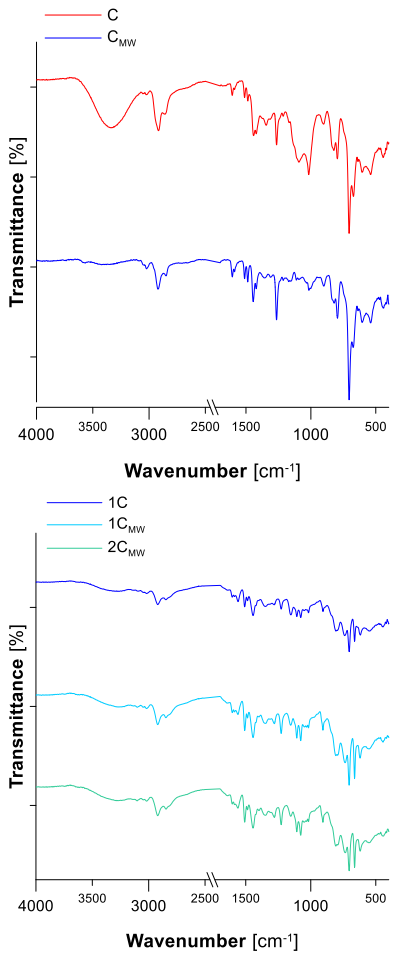


Figure 3 [3]. Widma FT-IR rejestrowane dla (**C**) kopolimeru VBC-co-DVB otrzymanego konwencjonalnie, (**C_{MW}**) pod wpływem działania promieniowania mikrofalowego oraz (**1C, $1C_{MW}$, $2C_{MW}$**) anionitów polimerowych

wykazującego obecność oddziaływań deformujących O–H w grupie hydroksylowej [49]. Pasmo to nie zostało zarejestrowane w przypadku próbki otrzymanej w polu promieniowania mikrofalowego (Figure 3 [3]), co tłumaczy zaobserwowany, znacznie większy stopień konwersji monomeru VBC. Wyniki te, zestawione ze stężeniem Cl w badanych próbkach (Table 2 [3]) wskazują na możliwość wykluczenia hydrolizy grup $–CH_2Cl$ w trakcie polimeryzacji.

W efekcie, anionity z grupami pochodzącymi od 1-(3-aminopropylo)imidazolu, bazujące na kopolimerze VBC–co–DVB otrzymanym w polu promieniowania mikrofalowego, charakteryzowały się większym stężeniem grup funkcyjnych w porównaniu do tych, otrzymanych na bazie konwencjonalnego kopolimeru VBC–co–DVB (Table 2 [3]). Doprowadziło to do uzyskania materiałów o bardziej korzystnej charakterystyce sorpcji Re(VII) [3].

Badania sorpcji Re(VII) z wykorzystaniem tych nowych materiałów wymagały zastosowania odpowiednich roztworów symulujących kwasowe roztwory rzeczywiste. Obecnie, głównym źródłem Re są złoża Cu-Mo [50-54], zawierające głównie Cu, V i Mo. W związku z tym, przyjąłem następujące założenie. Cu(II) i V(V) przyjmują w środowisku kwasowym głównie kationowe formy [55], dlatego też separacja Re(VII) w obecności tych dwóch pierwiastków nie jest problematyczna. Sytuacja jest znacząco inna w przypadku Mo(VI), obecnego w roztworach kwasów głównie w formie oksoanionu MoO_4^{2-}, o strukturze zbliżonej do struktury oksoanionu ReO_4^- [55]. Dlatego też, badania sorpcji przeprowadzałem z syntetycznych roztworów zawierających równo-molowe stężenia Re(VII), V(V) i Cu(II) oraz 6-krotny nadmiar molowy Mo(VI) [3].

Oksoanion ReO_4^- charakteryzuje się tetraedryczną strukturą. Dlatego też, separacja Re(VII) w obecności metali balastowych występujących w formach kationowych (np. Cu, V), jak również tych, występujących w formach anionowych dwu- i więcej wartościowych, np. $PtCl_6^{2-}$, $PdCl_4^{2-}$ [55-57], powinna być przeprowadzana z wykorzystaniem anionitów o względnie „skomplikowanej" strukturze cząsteczkowej grup funkcyjnych. W związku z tym, korzystnym jest, żeby grupy funkcyjne posiadały w swojej budowie, np. pierścienie aromatyczne i heterocykliczne jak również podstawniki alifatyczne. Ponadto, duże znaczenie ma obecność grup $–NH_2$, umożliwiających wtórne sieciowanie matrycy (jak przedstawiono na Figure 4D [3]) jak również w przypadku braku sieciowania, umożliwiających formowanie struktur „klatkowych" grup funkcyjnych (jak przedstawiono na Figure 4E [3]) [56,57].

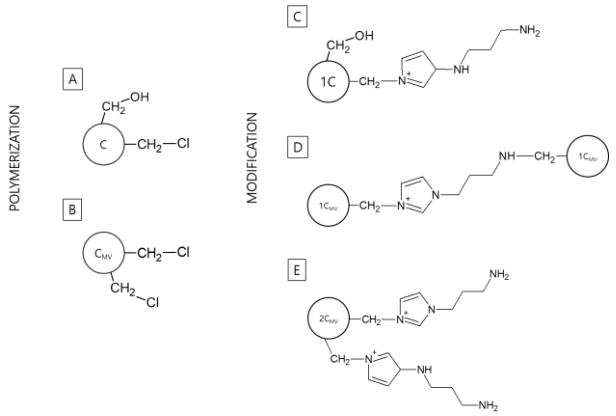


Figure 4 [3]**.** Przewidywana struktura polimerów otrzymanych na drodze (**A**) konwencjonalngej i (**B**) mikrofalowej syntezy kopolimeru VBC-co-DVB oraz otrzymanych z nich (**C-E**) żywic anionowymiennych

W opisanym powyżej kontekście, w poradniku eksperymentalnym dotyczącym mikrofalowej modyfikacji polimerów [2], sformułowałem wskazówki dotyczące możliwości sterowania wtórnym sieciowaniem matryc polimerowych. W związku z tym procesy modyfikacji kopolimerów VBC–co–DVB przeprowadzałem na dwa sposoby: (*i*) w warunkach łagodnych, umożliwiających substytucję jednego atomu chloru w grupach $-CH_2Cl$ jedną cząsteczką aminy oraz (*ii*) w warunkach podwyższonej gęstości mocy mikrofalowej wymuszającej wtórne sieciowanie matrycy (Figure 4 [3]) [2]. Pozwoliło to kontrolować strukturę grup funkcyjnych anionitów polimerowych (Figure 4C-E [3]).

Jak wykazałem, strategia ta była skuteczna; polimery o wtórnie usieciowanej strukturze (Figure 4D [3]) wykazały selektywność wobec Re(VII) nawet w obecności znacznego nadmiaru Mo(VI). Anionit poddany wtórnemu sieciowaniu przez grupy funkcyjne pochodzące od 1-(3-aminopropylo)imidazolu charakteryzował się współczynnikiem selektywności, którego wartość była 200-krotnie większa wobec Re(VII) niż Mo(VI) (Figure 8, Table 4 [3]). W efekcie, zaproponowałem materiał o właściwościach anionowymiennych, umożliwiający selektywną ekstrakcję Re(VII) z roztworów symulujących półprodukty przetwarzania złóż Cu-Mo [3].

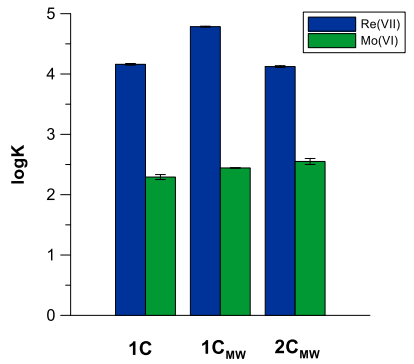


Figure 8 [3]**.** Logarytmy współczynników podziału sorpcji Re(VII) i Mo(VI) z roztworów wieloskładnikowych.

Table 4 [3]**.** Współczynniki selektywności sorpcji Re(VII)

Resin	Re(VII) selectivity index		
	vs. Mo(VI)	vs. V(V)	vs. Cu(II)
1C	74±9.4	→ ∞	
1C$_{MW}$	220±5.2	→ ∞	
2C$_{MW}$	38±3.0	→ ∞	

Z uwagi na rozwiązanie istotnego problemu hydrolizy grup $-CH_2Cl$, skrócenie czasu syntezy kopolimerów VBC–co–DVB, zwiększenie pojemności anionowymiennej bazujących na nich anionitów, jak również możliwość sterowania strukturą grup funkcyjnych, opracowana metoda wspomaganej promieniowaniem mikrofalowym syntezy nośników VBC–co–DVB została zastrzeżona patentem na wynalazek UP RP (Pat.235126).

4.7. Sorpcja redukcyjna

WKŁAD W ROZWÓJ STANU WIEDZY

Opracowanie metody samoczynnej redukcji Au(III), Pt(VI) i Pd(II) na anionitach polimerowych, bez wykorzystania dodatkowych czynników redukcyjnych.

Opracowanie metody immobilizacji AuNPs, PdNPs i PtNPs w strukturze anionitu polimerowego.

Zdefiniowanie mechanizmu redukcji Au(III), Pt(VI) i Pd(II) na aminowych grupach funkcyjnych.

Dążąc do otrzymywania nowych materiałów polimerowych o właściwościach separacyjnych, wszystkie z otrzymywanych anionitów [36,39,58][1][2][3] wykorzystywałem w badaniach sorpcji Au(III), Pt(VI), Pd(II) i Re(VII) z jedno i wieloskładnikowych roztworów o różnym stężeniu HCl. W toku prowadzonych badań dotyczących zatężania $AuCl_4^-$, $PtCl_6^{2-}$ i $PdCl_4^{2-}$, opracowane anionity poddawałem regeneracji roztworem tiomocznika, umożliwiającym 100% usunięcie chlorokompleksów Au, Pt i Pd [39,58]. Analizując wyniki badań cyklicznej sorpcji i desorpcji Au(III), Pt(VI) i Pd(II) zauważyłem, że w warunkach zastosowania roztworów o stężeniu HCl 0,1 mol L^{-1} efektywność regeneracji nie przekraczała 50% (Figure 2 [4], wykresy w prawej kolumnie).

Zwróciłem wówczas uwagę na roztwory kontaktowane z anionitami (Figure 4, Figure 5 [4]). Wykazały one ewidentny efekt Tyndalla po przyłożeniu światła wskaźnika laserowego. Zgodnie z wcześniejszymi obserwacjami [59], postawiłem wówczas hipotezę, iż chlorokompleksy metali szlachetnych prawdopodobnie ulegają redukcji po kontakcie z anionitem polimerowym. Po uważnym przeglądzie literatury

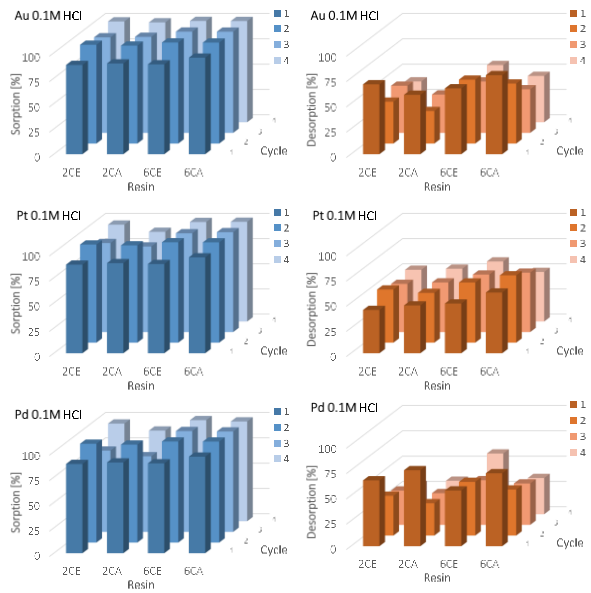


Figure 2 [4]. Sorpcja (lewa kolumna) i desorpcja (prawa kolumna) [%] Au, Pt i Pd z roztworów w 0.1 mol·L^{-1} HCl

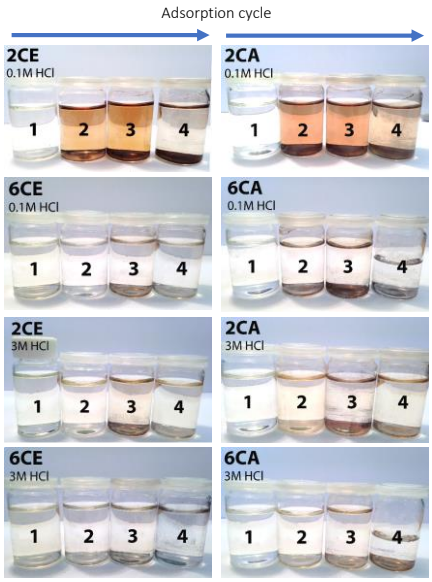


Figure 4 [4]. Roztwory po sorpcji Au(III), Pt(IV) and Pd(II) z 0.1 lub 3 mol·L^{-1} HCl

stwierdziłem, że redukcja chlorokompleksu $AuCl_4^-$ następuje na skutek transferu elektronu przenoszonego z wolnej pary elektronowej zlokalizowanej na atomach N grup aminowych [60]. Zaobserwowane zjawisko sorpcji redukcyjnej wykorzystałem do przygotowania projektu badawczego, pt. „*Anionity polimerowe do kontrolowanej syntezy nano- i mikro-cząstek metali szlachetnych*”, na którego realizację pozyskałem finansowanie z funduszy *Narodowego Centrum Nauki* (*NCN*, 2017/01/X/ST5/01666).

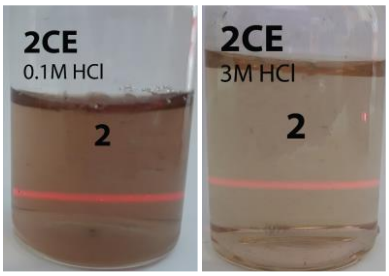


Figure 5 [4]. Rozpraszanie światła laserowego przez roztwory pozostające po sorpcji Au(III), Pt(VI) i Pd(II) na żywicy anionowymiennej z grupami pochodzącymi od 1,2-diaminoetanu

W ramach prowadzonych prac, zauważyłem, że efektywność sorpcji redukcyjnej związana jest ze stężeniem HCl w roztworach zawierających Au(III), Pt(VI) i Pd(II). W celu znalezienia przyczyny tego zjawiska, przeprowadzałem procesy sorpcji redukcyjnej w roztworach zawierających $AuCl_4^-$, $PtCl_6^{2-}$ i $PdCl_4^{2-}$ w HCl o stężeniu 0,1 i 3 mol·L^{-1}. Następnie, obserwowałem różnice w kolorze otrzymywanych koloidów, analizowałem średni rozmiar nanocząstek (NPs) Au, Pt i Pd w koloidach (Figure 7 [4]), a także analizowałem masę oraz skład sedymentujących osadów, zawierających mieszaninę nano- i mikrocząstek Au, Pt i Pd (Figure 4 [4]).

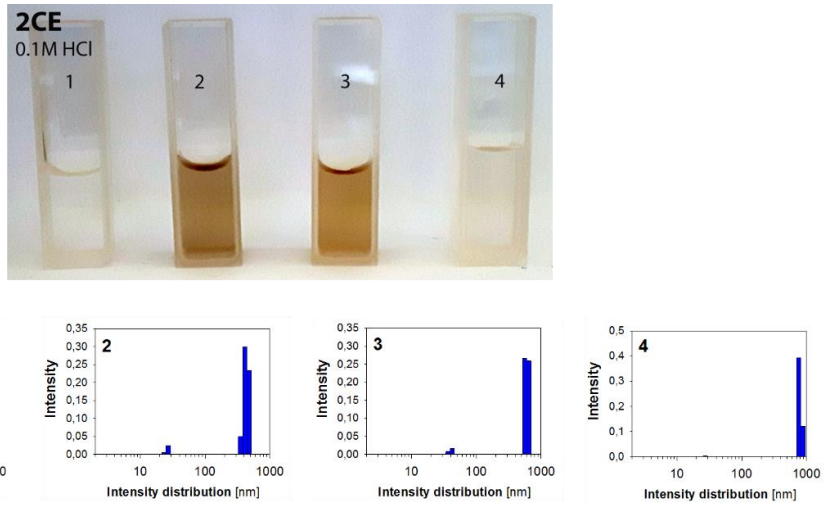


Figure 7 [4]. Rozkład średniego rozmiaru cząstek zestawiony z kolorem roztworów pozostających po 1, 2, 3 i 4 cyklu sorpcji/desorpcji

Analizując otrzymane wyniki badań stwierdziłem, że bardziej intensywne zabarwienie roztworów, wskazujące na większe stężenie NPs, obserwuje się w trakcie procesów sorpcji redukcyjnej prowadzonych w 0,1 mol·L^{-1} HCl (Figure 4, Figure 5, Figure 7 [4]). Jednocześnie, procesy te skutkowały syntezą większych struktur Au, Pt i Pd (Figure 7 [4]), podatnych na sedymentację (Figure 4 [4]). Obserwacje te zestawiłem z wydajnością desorpcji (Figure 2 [4]), stwierdzając, że stężenie N w grupach aminowych pochodzących od 1,2-diamonoetanu i 1-(2-aminoetylo)piperazyny (Table 1 [4]) jest niewystarczające do zredukowania chlorokompleksów

Au(III), Pt(VI) i Pd(II) w takiej ilości, aby było to zauważalne bez użycia technik instrumentalnych. Sugerowało to, że grupy funkcyjne anionitów polimerowych po transferze elektronu na chlorokompleks metalu, regenerują się i doprowadzają do redukcji kolejnego chlorokompleksu. Ze względu na to, iż zjawisko sorpcji redukcyjnej było bardziej intensywne w roztworach 0,1 mol L^{-1} HCl, postawiłem hipotezę autooksydacji H_2O. Woda, ulegając temu procesowi może być źródłem dodatkowych elektronów „regenerujących" grupę aminową [61], aktywując ją do kolejnego cyklu redukcji. Hipotezę zdawał się wspierać fakt, że przemysłowe procesy otrzymywania tlenu bazują na autooksydacji wody, katalizowanej *m.in.* kompleksami metali szlachetnych z aminami [62,63]. Potwierdzenie tego założenia wymagało rozważenia odpowiednich reakcji utleniania i redukcji [4]. Jeżeli woda rzeczywiście ulegała utlenieniu, w układzie powinny pojawić się nadmiarowe jony H^+ oraz tlen, zarówno w formie reaktywnej (O) jak i cząsteczkowej (O_2). W tym celu proces sorpcji Au(III) kontrolowałem pod kątem określenia zmian pH oraz stężenia tlenu [4][7], co umożliwiło potwierdzić postawioną hipotezę. W efekcie zaproponowałem mechanizm redukcji Au(III), Pt(VI) i Pd(II) na anionitach polimerowych (Figure 11 [4]), obejmujący transfer elektronu z atomów N oraz autooksydację wody.

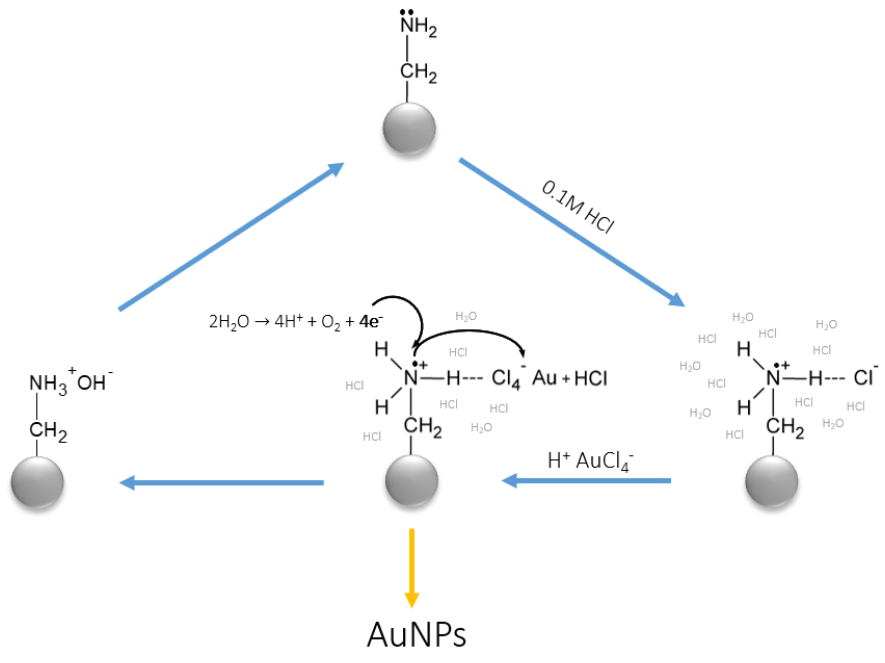


Figure 11 [4]. Uproszczony mechanizm reduckji Au(III)

4.8. Syntezy nanokompozytów

WKŁAD W ROZWÓJ DYSCYPLINY

Opracowanie metody kontrolowania rozmiaru AuNPs otrzymywanych poprzez redukcję Au(III) na aminowych grupach funkcyjnych.

Opracowanie metody syntezy in-situ NCs zapewniającej stabilizację i dobrą dyspersję AuNPs, PtNPs i PdNPs.

Opracowanie nowej metody syntezy ex-situ NCs wykorzystującej zawiesiny AuNPs otrzymane w układzie reakcyjno-wyładowczym.

Metoda in-situ

Zaproponowana metoda redukcji Au(III), Pt(VI) i Pd(II) skutkowała powstawaniem cząstek metali o bardzo dużej dyspersji średnich rozmiarów, mieszczących się w zakresie zarówno nano- jak i mikrometrycznym. Analizując wyniki badań stwierdziłem, że sorpcja redukcyjna $AuCl_4^-$, $PtCl_6^{2-}$ i $PdCl_4^{2-}$, pozwala otrzymać roztwory koloidalne, zawierające względnie duże cząstki (~1μm), podczas gdy te mniejsze (do 100 nm) immobilizowane były w matrycy polimerowej anionitu [4].

Sugerowało to, że za średni rozkład rozmiaru cząstek metali odpowiedzialny był gradient stężeń chlorokompleksów $AuCl_4^-$, $PtCl_6^{2-}$ i $PdCl_4^{2-}$ na granicy międzyfazowej ciało stałe-ciecz. W pobliżu powierzchni ziarna polimeru, gdzie różnica stężeń była duża, powstawały mikrocząstki metali, natychmiast strącane do roztworu. Z kolei, w pobliżu środka ziarna polimeru, gdzie różnica stężeń była znacznie mniejsza, powstawały NPs metali (Figure S5 [7]). Ponadto, gradient ten zmieniał się wraz z postępującą redukcją, skutkując dalszym zwiększeniem dyspersji wymiarów powstających cząstek [4].

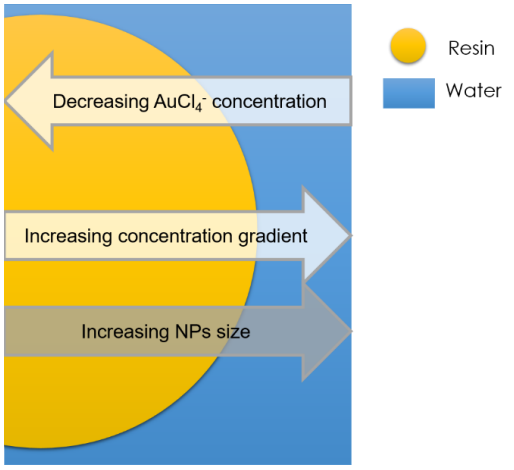


Figure S5 [7]. Zmiany stężenia Au(III) oraz siły napędowej redukcji

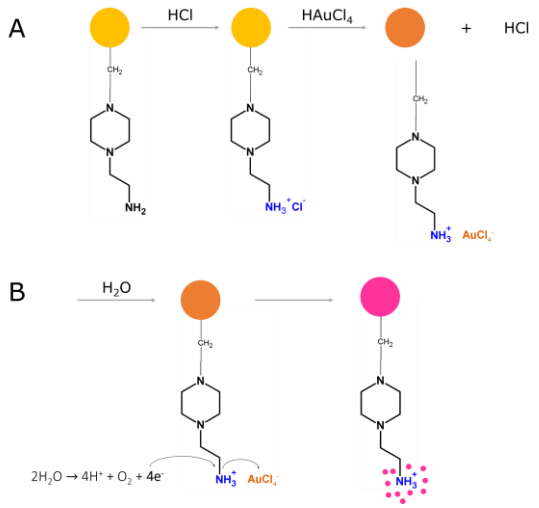


Figure S2 [7]. Uproszczony mechanizm syntezy NCs

Zaobserwowane zjawisko umożliwiło mi rozpoczęcie badań nad syntezą nanokompozytów polimerowych (NCs) bazujących na żywicach anionowymiennych. Postawiłem hipotezę, że kontrola właściwości syntetyzowanych NPs metali wymaga kontroli

siły napędowej redukcji (gradientu stężeń). Cel ten osiągnąłem, poprzez przeprowadzanie procesów sorpcji Au(III), Pt(IV) i Pd(II) z roztworów w HCl, tłumiących efekt sorpcji redukcyjnej. Następnie przygotowany tym sposobem anionit wprowadzałem do wody, gdzie, zgodnie z mechanizmem procesu [4][7], chlorokompleksy $AuCl_4^-$, $PtCl_6^{2-}$ i $PdCl_4^{2-}$ były redukowane do AuNPs, PtNPs i PdNPs na aminowych grupach funkcyjnych (Figure S2 [7]). Dzięki tej metodzie, możliwe było zapewnienie stałego gradientu stężeń na granicy faz ciało stałe-ciecz, co prowadziło do otrzymania NCs z NPs metali szlachetnych o zdefiniowanych wymiarach (Figure 3, Figure S4 [7]). Otrzymanie wyniki badań potwierdziły hipotezę badawczą: właściwości struktur metalicznych są bezpośrednio zależne od pH roztworu oraz od stężenia Au(III), Pt(VI) i Pd(II) [7].

Badania dotyczące otrzymywania NCs z nanocząstkami metali rozwinąłem również poprzez pełną optymalizację właściwości otrzymywanych AuNPs, wiążąc dystrybucję ich średniego rozmiaru z charakterem wprowadzanych w struktury polimerów aminowych grup funkcyjnych [8].

W toku przeprowadzonych prac badawczych otrzymałem serię NCs z AuNPs o średnim rozmiarze mieszczącym się w zakresie 5-23 nm, zależnie od zastosowanej grupy funkcyjnej (Figure 3 [8]). Opracowana metoda umożliwiła pełną kontrolę rozmiarów otrzymywanych cząstek Au oraz skutkowała otrzymaniem NCs z AuNPs (Figure 2 [7]). W toku przeprowadzonych prac badawczych określiłem wpływ amin z grupy

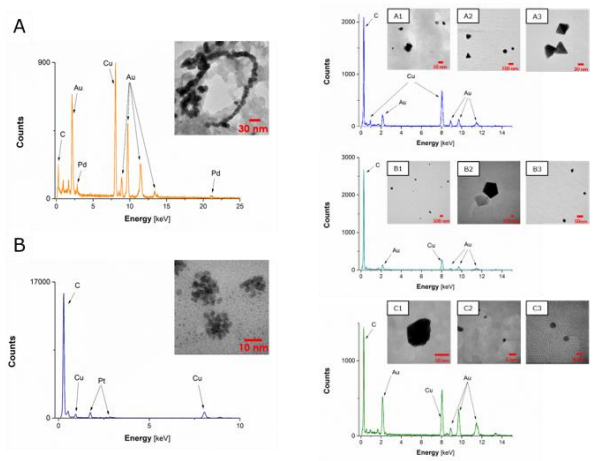


Figure 3 [7], **Figure S4** [7]**.** Fotomikrografie TEM oraz widma EDX AuNPs, PtNPs i PdNPs immobilizowanych w NCs

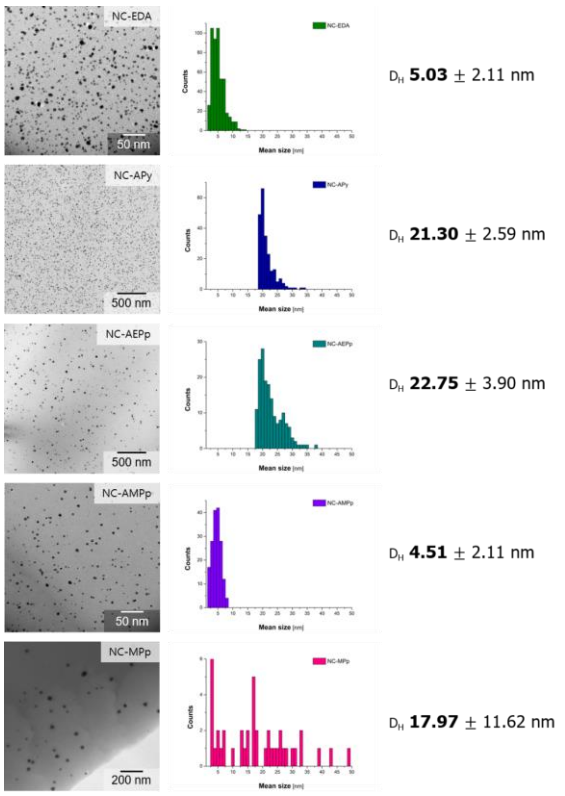


Figure 3 [8]**.** Fotomikrografie TEM NCs zestawione ze średnim rozmiarem AuNPs

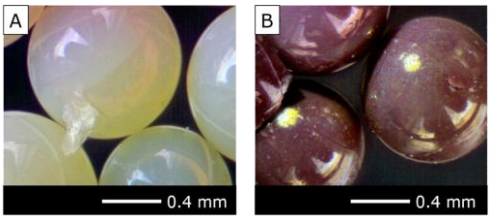


Figure 2 [7]**.** Fotomikrografie wykonane cyfrowym mikroskopem optycznym przedstawiające żywicę anionowymienną z grupami pochodzącymi od 1-(2-aminoetylo)piperazyny (**A**) przed i (**B**) po sorpcji redukcyjnej Au(III), Pt(VI) and Pd(II)

związków alifatycznych, heterocyklicznych, aromatycznych [8] oraz wielkocząsteczkowych [8][9] na średni rozmiar AuNPs. Jak wykazałem, wymuszenie wtórnego sieciowania matrycy polimerowej przez aminy, w których strukturze obecne są grupy $–NH_2$, prowadzi do spowolnienia redukcji Au(III) i otrzymania najmniejszych AuNPs (~2 nm) [8]. Alternatywnie, brak wtórnego sieciowania matrycy, przyspiesza redukcję Au(III) co prowadzi do otrzymania Au^0 o rozmiarach w zakresie mikrometrycznym [9]. W tym kontekście, potwierdziłem również skuteczność sterowania wtórnym sieciowaniem w trakcie modyfikacji polimeru w polu promieniowania mikrofalowego [2][3][8][9]. Wykazałem również, że spowolnienie lub przyspieszenie redukcji poprzez wtórne sieciowanie lub brak wtórnego sieciowania matrycy polimerowej może być z łatwością kontrolowane stosując diaminy o budowie alifatycznej (mniejsze AuNPs) lub heterocyklicznej (większe AuNPs), co umożliwiło otrzymanie NCs z nanocząstkami Au charakteryzującymi się rozmiarem ~2 nm (Figure 4[8]) jak również rozmiarem w zakresie mikrometrycznym (Figure 4[9]). Z uwagi na efektywność zaproponowanej metody *in-situ*, sposób otrzymywania NCs zastrzegłem w formie zgłoszenia patentowego UP RP (P.426871)

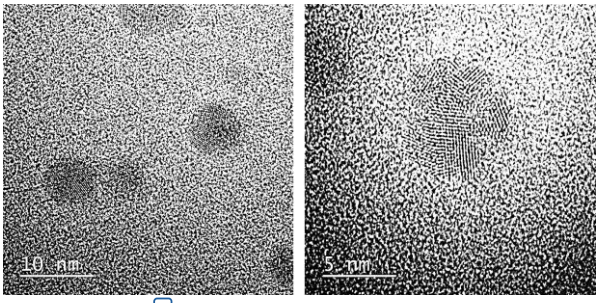


Figure 4 [8]**.** Fotomikrografie HRTEM AuNPs immobilizowanych w NCs zawierającym grupy pochodzące od 1,2-diaminoetanu (wprowadzanych pod wypływem promieniowania mikrofalowego)

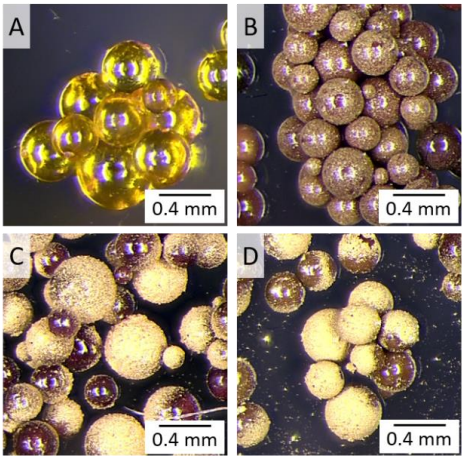


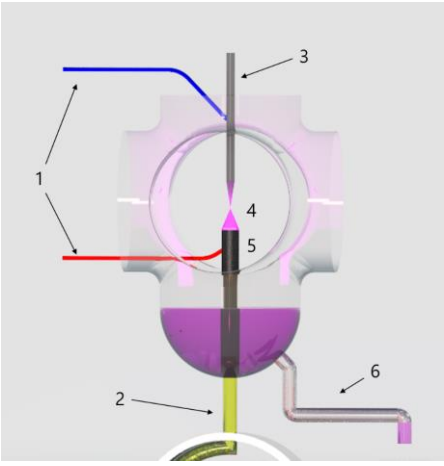
Figure 4[9]**.** Fotomikrografie **(A)** anionitu polimerowego po sorpcji Au(III) oraz **(B-D)** NCs pokrytych Au^0

Metoda ex-situ

Metoda *in-situ* syntezy NCs, z udziałem sorpcji redukcyjnej jest procesem umożliwiającym łatwą i wydajną syntezę oraz stabilizację NPs metali w strukturze usieciowanych kopolimerów suspensyjnych. Niemniej, z punktu widzenia kontroli właściwości NPs (kształ i rozmiar), bardziej dogodna jest synteza *ex-situ* NCs. Metoda ta polega na syntezie NPs poza matrycą polimerową oraz ich stabilizacji w matrycy polimerowej. Taka strategia umożliwia zastosowanie układów reakcyjno-wyładowczych, umożliwiających otrzymanie NPs o zdefiniowanych właściwościach.

Zadania badawcze związane z syntezą NPs metali i ich stabilizacją w matrycach anionitów polimerowych realizowałem w ścisłej współpracy z zespołem prof. dr hab. inż. Pawła Pohla z Katedry Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej PWr. W ramach tej współpracy wykorzystywałem stałoprądowe wyładowanie jarzeniowe, generowane pod ciśnieniem atmosferycznym w kontakcie z cieczą (dc-APGD), do syntezy nanostruktur

metali. Metoda ta umożliwia otrzymywanie NPs w sposób ciągły, wykorzystując roztwory zawierające *m.in.* Au(III), Ag(I) i Pt(VI) w charakterze przepływającej anody (FLA) jak i katody (FLC). Dzięki możliwości sterowania natężeniem, napięciem i częstotliwością prądu elektrycznego, a także konfiguracją elektrod oraz szybkością przepływu FLA lub FLC możliwe jest kontrolowanie wielkości otrzymywanych NPs [64-69][5][6]. Ponadto, dc-APGD umożliwia syntezę niestabilizowanych, „surowych" NPs. W związku z powyższym, podjąłem się realizacji zadań badawczych dotyczących syntezy *ex-situ* NCs z NPs metali szlachetnych otrzymanych pod wpływem działania dc-APGD w układzie reakcyjno-wyładowczym, przedstawionym na Rysunku 3.



Rysunek 3. Układ reakcyjno-wyładowczy do syntezy nanostruktur metali. (**1**) przewody wysokiego napięcia, (**2**) roztwór Au(III), (**3**) elektroda wolframowa, (**4**) dc-APGD, (**5**) elektroda grafitowa, (**6**) odbieralnik

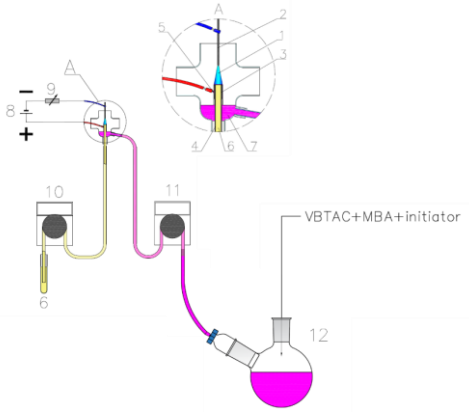


Figure 1 [5]**.** Opracowany system do syntezy NC z AuNPs otrzymywanymi w dc-APGD. (**1**) dc-APGD, (2) elektroda wolframowa, (**3**) elektroda grafitowa, (**4**) kapilara kwarcowa, (**5**) drut platynowy, (**6**) roztór Au(III), (**7**) koloid zawierający AuNPs, (**8**) generator wysokiego napięcia, (**9**) opornik, (**10,11**) pompa perystaltyczna, (**12**) kolba okrągłodenna zawierająca monomery hydrofilowe: chlorek winylobenzylotrimetyloamoniowego (VBTAC) i metylenobisakryloamid (MBA) oraz inicjator wolnorodnikowy.

W pierwszym etapie, AuNPs otrzymane w układzie reakcyjno-wyładowczym (Rys.2) wprowadzałem w struktury anionitów otrzymanych na bazie kopolimerów suspensyjnych. Metoda polegała na kontaktowaniu wodnych roztworów zawierających AuNPs ze spęcznionym w wodzie anionitem. Sposób ten skutkował brakiem stabilizacji AuNPs, spowodowanym hydrofobowym charakterem matrycy polimerowej VBC–co–DVB i związanymi z tym ograniczeniami dyfuzji AuNPs w sieci polimerowej. Rozwiązanie tego problemu wymagało alternatywnego podejścia.

Trwałą i skuteczną stabilizację nanocząstek metali szlachetnych immobilizowanych w trakcie opracowanej metody *in-situ* [4][7][8] osiągnąłem przez wprowadzenie prekursorów nanocząstek (Au(III), Pt(VI) i Pd(II)) w strukturę anionitów polimerowych. Aby osiągnąć podobny efekt stosując NPs otrzymywane w układzie reakcyjno-wyładowczym postanowiłem odwrócić ten proces, opracowując metodę łączącą zalety syntezy NCs *in-situ* i *ex-situ*. W tym celu, wodne roztwory zawierające AuNPs otrzymane pod wpływem działania dc-APGD wprowadzałem do wodnych roztworów zawierających mieszaninę monomerów hydrofilowych: chlorku winylobenzylotrimetyloamoniowego (VBTAC) i metylenobisakryloamidu (MBA) oraz inicjatora wolnorodnikowego. [5]. Mieszaninę

tę poddawałem następnie polimeryzacji rodnikowej, celem otrzymania NC z usieciowanego hydrożelu polimerowego z AuNPs, zgodnie z procedurą przedstawioną na Figure 1 [5].

Pierwszym wyzwaniem opracowanej metody, było określenie mechanizmu

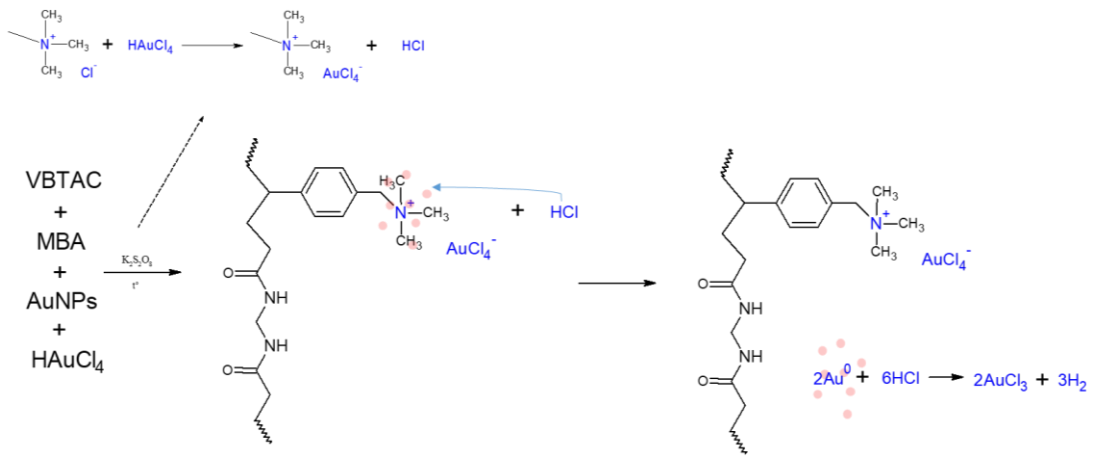


Figure 6 [5]**.** Reakcje wymiany jonowej zachodzące w trakcie syntezy NC

immobilizacji nanostruktur Au. AuNPs otrzymywane w układzie reakcyjno-wyładowczym charakteryzują się ujemnym potencjałem dzeta [5]. Otworzyło to drogę do stabilizacji NPs wykorzystującej oddziaływania elektrostatyczne pomiędzy AuNPs i anionowymiennymi, czwartorzędowymi grupami aminowymi ($-R_3N^+$), obecnymi w strukturze monomeru VBTAC. Drugie wyzwanie wynikało z opisanej powyżej koncepcji. Monomer funkcyjny VBTAC z grupami $-R_3N^+$ występuje w formie chlorowodorku ($-R_3N^+Cl^-$). Zgodnie z mechanizmem przedstawionym na Figure 6 [5], jest to przyczyną nieuniknionej reakcji wymiany jonowej z nieprzereagowanym w układzie reakcyjno-wyładowczym chlorokompleksem $AuCl_4^-$. Na skutek reakcji wymiany jonowej, w układzie powstaje nadmiarowy HCl, wykazujący zdolność do roztwarzania AuNPs (Figure 6[5])

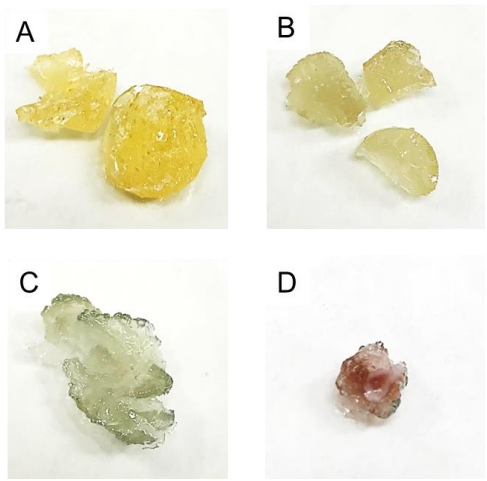


Figure 7 [5]**.** (**A**) hydrożel polimerowy bez AuNPs, (**B-D**) NCs z AuNPs

W efekcie, syntetyzowany hydrożel polimerowy tracił charakterystyczny rubinowo-czerwony kolor zawdzięczany obecności AuNPs (Figure 7BC [5]), sugerując nieskuteczną syntezę NC. Problem ten rozwiązałem kontaktując mieszaninę monomerów z roztworem NaOH, o stężeniu i objętości, zapewniającymi stechiometryczną wymianę jonów Cl^- lub neutralizację powstającego w efekcie wymiany jonowej HCl. Opracowana tym sposobem metoda *in-ex-situ*, umożliwiła otrzymać NC z nienaruszoną strukturą nanostruktur Au, stabilizowanych w sieci polimerowej hydrożelu (Figure 7D [5]).

4.9. Nanokompozyty polimerowe w inżynierii i ochronie środowiska

WKŁAD W ROZWÓJ DYSCYPLINY

Opracowanie serii nowych nanokatalizatorów (NCat) bazujących na kopolimerach suspensyjnych i hydrożelach polimerowych do katalitycznej redukcji 4-nitrofenolu (4-NP).

Opracowanie metody syntezy NCs bazujących na hydrożelach polimerowych i AuNPs o potencjalnym zastosowaniu w systemach chłodzenia.

Opracowanie metod umożliwiających wykorzystanie anionitów polimerowych jako uniwersalnej platformy materiałowej do wielofunkcyjnych zastosowań.

Opracowane metody syntezy NCs umożliwiają kontrolę rozmiarów AuNPs i PdNPs syntetyzowanych bezpośrednio w matrycy polimerowej anionitu, jak również zapewniają skuteczną stabilizację AuNPs, łącząc w sobie zalety obu strategii syntezy nanokompozytów (*in-ex-situ*). W efekcie możliwe było otrzymanie dwóch typów materiałów:

(1) **S-NCs**: NCs bazujących na usieciowanych kopolimerach suspensyjnych o właściwościach chelatujących i anionowymiennych otrzymywanych poprzez sorpcję redukcyjną [4][7][8][9].

(2) **H-NCs**: NCs bazujących na usieciowanych hydrożelach polimerowych o właściwościach chelatujących i anionowymiennych z AuNPs otrzymywanymi w układzie reakcyjno-wyładowczym [5][6].

Anionity polimerowe z matrycami usieciowanych, suspensyjnych kopolimerów St–co–DVB jak i VBC–co–DVB mają bardzo duże znaczenie w procesach przemysłowych [10]. Wynika to dużej wytrzymałości fizycznej, jak również odporności chemicznej oraz sferycznej morfologii o uziarnieniu powyżej 0,1 mm. Gwarantuje to możliwość ich zastosowania w środowiskach stężonych kwasów i w procesach kolumnowych [10]. Cechy te sprawiły, że postanowiłem wykorzystać S-NCs jako katalizatory reakcji uwodornienia związków nitroaromatycznych. Postawiłem hipotezę, że materiały te wykażą zwiększoną aktywność katalityczną, z uwagi na immobilizację nanocząstek metali w matrycy kopolimerów winylowych. Ponadto, z uwagi na uziarnienie, katalizatory te można będzie z łatwością odseparować i wykorzystać ponownie.

W celu oceny właściwości katalitycznych otrzymanych nanomateriałów wybrałem modelową reakcję redukcji 4-nitrofenolu (4-NP) do 4-aminofenolu (4-AP). 4-NP jest szeroko stosowany w przemyśle tekstylnym, petrochemicznym oraz w rolnictwie. Jednocześnie, jest on mutagenny, kancerogenny oraz toksyczny; wywołuje ponadto *m.in.* bóle głowy, nudności oraz sinicę [12]. Właściwości te w połączeniu z ułatwioną migracją do środowiska wodnego powodują, że 4-NP. jest zaliczany do głównych zanieczyszczeń pochodzenia antropogenicznego [12-14]. Co istotne, produkt redukcji 4-NP, 4-AP, jest substancją o dużym znaczeniu w przemyśle farmaceutycznym [70], dlatego też, w literaturze naukowej odnotowano liczne przykłady metod umożliwiających przeprowadzenie efektywnej redukcji 4-NP do 4-AP [5,71] [6][7][8][9].

Procesy te przebiegają dwustopniowo. W pierwszym etapie 4-NP poddaje się działaniu czynnika redukującego, np. $NaBH_4$, celem uzyskania półproduktu, anionu 4-

nitrofenolanowego. W drugim etapie, na skutek działania katalizatora, grupa $–NO_2$ ulega redukcji do grupy $–NH_2$ tworząc 4-AP. Pierwszy etap reakcji przebiega bez potrzeby angażowania dodatkowych procesów jednostkowych. Niemniej, dużą wagę przywiązuje się do poszukiwań odpowiednich katalizatorów, umożliwiających przeprowadzenie redukcji 4-NP do 4-AP w łagodnych warunkach, tj. w temperaturze pokojowej i pod ciśnieniem atmosferycznym [5] [6][7][8][9].

W toku wykonanych badań potwierdziłem, że nanokatalizatory (NCat) **S-NCs** z grupami pochodzącymi od amin heterocyklicznych z AuNPs [8][9] jak i mieszaniny AuNPs i PdNPs [7] umożliwiają skuteczną, szybszą w porównaniu do innych katalizatorów heterogenicznych [9], redukcję 4-NP do 4-AP (Figure 5 [8], Figure 6 [9]). Efekt ten, zawdzięczany był zarówno strategii syntezy *in-situ*, zapewniającej dobrą dyspersję NPs charakteryzujących się względnie małym rozmiarem (~15 nm [8]), jak i zastosowaniu matrycy polimerowej z kopolimerów winylowych, wykazujących duże powinowactwo do pochodnych fenolu [7]. Co więcej, sferyczna morfologia ziaren (0,5-1 mm) otrzymanych NCs zapewniła ich niezwykle łatwą separację ze środowiska reakcji oraz powtórne, bezpośrednie ich wykorzystanie[8][9]. Wykazałem, że opracowane katalizatory nie tracą swojej aktywności w trakcie nawet 5-i 10-krotnego [8][9] (Figure 5B [8], Figure 7 [9]) użycia w procesach redukcji 4-NP.

Analogiczne badania przeprowadziłem wykorzystując **H-NCs** z AuNPs [6]. Zsyntetyzowałem hydrożelowy NCs, składający się z chlorku [2-(akryloiloksy)etylo] trimetyloamoniowego (AOETAC) usieciowanego MBA oraz AuNPs otrzymanych pod wpływem działania dc-APGD. Ze względu na obecność grup $–R_3N^+Cl^-$ w strukturze AOETAC, do

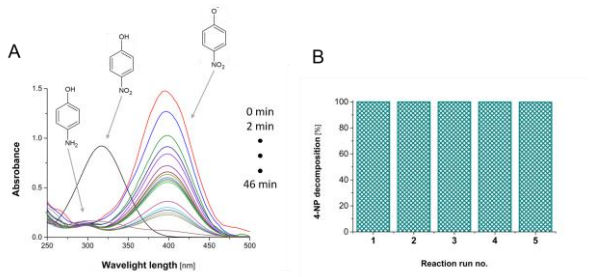


Figure 5[8]**.** Katalityczna redukcja 4-NP do 4-AP. (**A**) widma UV-Vis 4-NP (315 nm), anionu 4-nitrofenolanowego (400 nm) oraz 4-AP (295 nm) w czasie. (**B**) Efektywność (%) redukcji 4-NP w trakcie 5 cykli reakcji

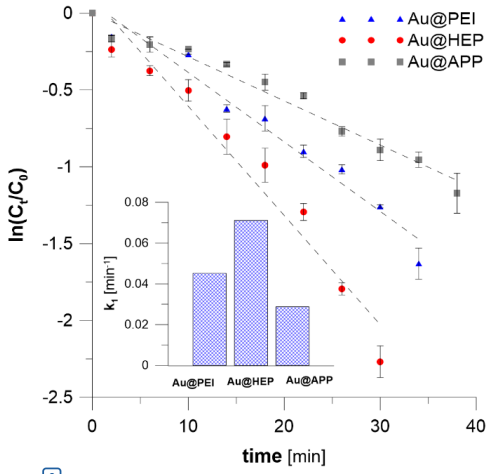


Figure 6[9]**.** Funkcje przedstawiające zastosowanie pseudo-pierwszorzędowego modelu kinetycznego w ocenie procesów redukcji 4-NP do 4-AP. Kreskowane linie odpowiadają aproksymacji danych eksperymentalnych. Wykres kolumnowy przedstawia obliczone stałe szybkości reakcji

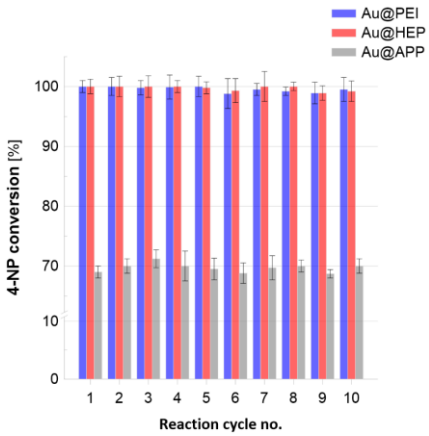


Figure 7[9]**.** Konwersja 4-NP (%) w trakcie następujących po sobie cyklach redukcji z wykorzystaniem S-NCs

syntezy NC wykorzystałem opracowaną i zoptymalizowaną metodę *in-ex-situ*, opisaną w publikacji [5]. Otrzymany materiał, charakteryzował się skuteczną stabilizacją AuNPs o średnim rozmiarze 6,15 ± 1,20 nm. Jak wykazałem, matryca polimerowa hydrożelu umożliwia zwiększenie szybkości reakcji początkowego etapu redukcji 4-NP, dzięki znacznej chłonności wody przez **H-NCs**. Jednocześnie dowiodłem, że tego typu materiał jest również odpowiedni do wielokrotnego wykorzystania [6].

Zdolność hydrożeli polimerowych do znacznego i odwracalnego pęcznienia powoduje, że materiały te charakteryzują się możliwość potencjalnego zastosowania w procesach magazynowania i przewodzenia ciepła [72]. Ponieważ opracowane metody syntezy umożliwiły skuteczną stabilizację AuNPs w matrycach hydrożeli polimerowych, postawiłem hipotezę, że otrzymane tym sposobem NCs mogą znacznie zwiększyć szybkość przewodzenia ciepła. W tym celu, przeprowadziłem badania polegające na ogrzaniu **H-NCs,** składającego się z VBTAC–co–MBA z AuNPs do temperatury 80 ˚C i następnie, z wykorzystaniem radiatora, doprowadzałem do jak najszybszego ochłodzenia materiału [5]. W porównaniu do hydrożelu VBTAC–co–MBA, opracowany H-NC z AuNPs charakteryzował się o 300% większą szybkością chłodzenia (Figure 9 [5]). Konstrukcja systemu chłodzącego (radiator) oraz morfologa nanokompozytu (hydrożel), umożliwiłaby wykorzystanie H-NC z AuNPs jako warstw polimerowych, zwiększających szybkość chłodzenia układów mikroelektronicznych, rozwiązując problemy związane ze szczelnością systemów chłodzenia wykorzystujących ciecze zawierające NPs [5].

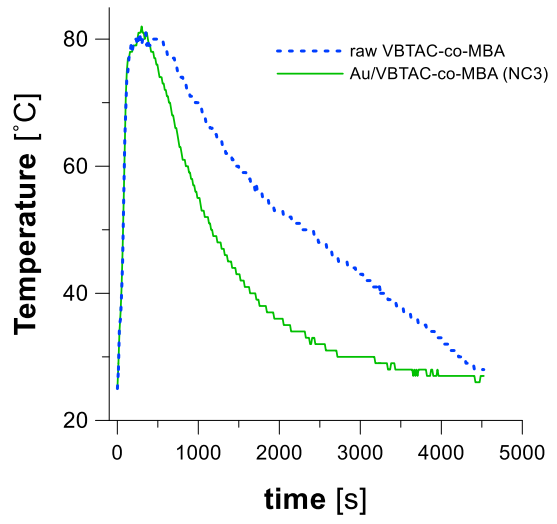


Figure 9 [5]. Ogrzewanie/chłodzenie hydrożelu polimerowego i H-NC z AuNPs

4.10. Podsumowanie

W ramach prezentowanego Osiągnięcia Naukowego opracowałem szereg metod umożliwiających wykorzystanie suspensyjnych anionitów polimerowych jako uniwersalnej platformy materiałowej, o potencjalnych zastosowaniach zarówno w procesach separacyjnych [1][2][3][4] jak i w procesach wymiany ciepła [5] oraz procesach katalitycznych [6][7][8][9]. Prezentowane Osiągnięcie Naukowe jest również częścią szeroko zakrojonej działalności naukowej, w ramach której otrzymywane materiały o właściwościach chelatujących i jonowymiennych, które z powodzeniem stosowano w profilaktyce chorób nowotworowych [5,73,74] jak również w środkach ochrony roślin [5,69].

Opracowane materiały bazują na żywicach, których mechanizmy działania są uniwersalne i polegają na obecności w ich strukturze zarówno atomów chelatujących, jak i aminowych grup funkcyjnych zdolnych do dysocjacji w roztworach HCl. Uniwersalny charakter zarówno, zaprojektowanych polimerów, jak i metod ich otrzymywania umożliwił

wykorzystanie ich w istotnych zagadnieniach inżynierii chemicznej, związanych ze zwiększaniem efektywności procesów hydrometalurgicznych i katalitycznych. Zaproponowane rozwiązania łączą te wyzwania z szeroko pojętymi zagadnieniami inżynierii środowiska.

W związku z powyższym, do moich najważniejszych osiągnięć badawczych zaliczam:

(1) Opracowanie syntezy żywic chelatujących umożliwiających uzdatnienie wód geotermalnych do celów irygacyjnych [1].
(2) Zwiększenie efektywności energetycznej procesów modyfikacji kopolimerów suspensyjnych [2].
(3) Opracowanie metody suspensyjnej kopolimeryzacji monomerów VBC i DVB w polu promieniowania mikrofalowego [3].
(4) Rozwiązanie problemu hydrolizy grup $-CH_2Cl$ [3] oraz opracowanie metody kontrolowania struktury grup funkcyjnych anionitów [2][3].
(5) Opracowanie anionitów polimerowych oferujących możliwość separacji Re(VII) i Mo(VI) [3]
(6) Opracowanie dwóch metod syntezy NCs z NPs metali [4][5][6] wraz z zestawem metod kontroli rozmiaru i stabilizacji AuNPs, PtNPs i PdNPs [7][8][9].
(7) Opracowanie szeregu nowych NCat z AuNPs i PdNPs [6][7][8][9].
(8) Opracowanie NCs znacznie zwiększających szybkość wymiany ciepła w systemach symulujących konstrukcję układów mikroelektronicznych [5].

Zaprezentowane zagadnienia i osiągnięcia są szczególnie istotne w obliczu postępujących zmian w środowisku naturalnym, skutkujących zarówno ograniczonym dostępem do wody użytkowej, jak również wyczerpującymi się zasobami naturalnymi i koniecznością projektowania procesów zgodnych z zasadami Zrównoważonego Rozwoju. Zaproponowane metody i materiały umożliwiają przeprowadzenie złożonych procesów separacyjnych, jak również prowadzą do syntezy nowego typu nanomateriałów wykazujących prawdziwie interdyscyplinarne zastosowania otwierające drogę do kompleksowego prowadzenia procesów technologicznych.

5. Informacja o wykazywaniu się istotną aktywnością naukową albo artystyczną realizowaną w więcej niż jednej uczelni, instytucji naukowej lub instytucji kultury, w szczególności zagranicznej

5.1. Prace powstałe we współpracy z zagranicznymi i krajowymi jednostkami naukowymi

Osiągnięcia badawcze przedstawione w niniejszym opracowaniu powstawały w ścisłej współpracy naukowej, krajowej jak i międzynarodowej.

Badania dotyczące syntezy nanomateriałów realizowałem w ramach współpracy nawiązanej z zespołem Katedry Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej PWr [68,73,74] [4][5][6][7][8][9]. Badania te, rozszerzone o zastosowania nanomateriałów w ochronie środowiska jak również biomedycynie realizowałem w ramach uczestnictwa w projektach badawczych, koordynowanych przez dr inż. Annę Dzimitrowicz (Katedra Chemii Analitycznej

i Metalurgii Chemicznej PWr), realizowanych we współpracy z odpowiednio, zespołem prof. dr hab. Ewy Łojkowskiej (Uniwersytet Gdański i Gdański Uniwersytet Medyczny, Gdańsk, Polska) [67,69] oraz dr Aleksandrą Bielawską-Pohl (Instytut Immunologii i Terapii Doświadczalnej im. L. Hirszfelda Polskiej Akademii Nauk, Wrocław, Polska) [74]. Ponadto, w ramach ww. projektów, byłem zaangażowany w prace badawcze realizowane z udziałem zespołu naukowego prof. dr hab. Aleksandry Klimczak (Instytut Immunologii i Terapii Doświadczalnej im. L. Hirszfelda Polskiej Akademii Nauk, Wrocław, Polska). Prace te dotyczyły zagadnień związanych z charakterystyką fizykochemiczną handlowych soków owocowych i warzywnych poddawanych działaniu zimnych plazm atmosferycznych [75,76]. W toku prowadzonej działalności naukowej, we współpracy z dr inż. Anną Dzimitrowicz byłem również zaangażowany w realizację badań dotyczących syntezy nanostruktur ferromagnetycznych, bazujących na NPs Fe_2O_3 i Fe_3O_4. Rezultatem tych badań jest publikacja [77], powstała przy udziale prof. George diCenzo (Queen's University, Kingston, Kanada). Prof. diCenzo uczestniczył również w przygotowaniu i korekcie opisów dotyczących charakterystyki nanostruktur Au przedstawionych pracach 6 i 7, włączonych do jednotematycznego cyklu publikacji.

Prace badawcze dotyczące syntezy żywic chelatujących do uzdatniania wód geotermalnych wykonywałem w ścisłej współpracy z zespołem naukowym prof. Nalan Kabay (Ege University, Izmir Turcja) w ramach projektu badawczego *Geotherm: Zagospodarowanie wód geotermalnych: odzysk energii oraz produkcja wody* (POLTUR2/Geotherm/20/2016, kierownik: prof. dr hab. inż. Marek Bryjak)[6] [40,41,43,44]1. Uczestniczyłem w realizacji projektu badawczego, w którym współpracowałem z zespołem dydaktyczno-badawczym prof. Marjatty Louhi-Kultanen (Aalto University, Helsinki, Finlandia) w ramach którego odbyłem wizytę studyjną (październik 2019)[7]. Przed obroną rozprawy doktorskiej w okresie luty-maj 2014 r. odbyłem staż naukowy w zespole prof. Bernabe Rivasa (University of Concepcion, Concepcion, Chile), w ramach którego opracowałem metody syntezy hydrożeli polimerowych, będących bazą NCs prezentowanych w Osiągnięciu Badawczym [40,41] 5 6.

5.2. Projekty badawcze

Zadania badawcze związane z prezentowanymi aktywnościami naukowymi, realizowałem *m.in.* w ramach projektów badawczych, w których pełniłem role zarówno kierownika jak i wykonawcy[8].

Badania dotyczące syntezy nowych żywic chelatujących do uzdatniania wód geotermalnych realizuję w charakterze wykonawcy w ramach projektu *Geotherm: Zagospodarowanie wód geotermalnych: odzysk energii oraz produkcja wody* (POLTUR2/Geotherm/20/2016**,** kierownik: prof. dr hab. inż. Marek Bryjak). Zadania badawcze dotyczące syntezy *in-situ* nanokompozytów polimerowych realizowałem w roli kierownika w ramach projektu badawczego pt. *Anionity polimerowe do kontrolowanej syntezy nano- i mikro-cząstek metali szlachetnych* (konkurs Miniatura 1, nr. 2017/01/X/ST5/01666) finansowanego ze środków NCN. Tematykę tą będę również rozwijał w charakterze

[6] Szczegółowy wykaz projektów badawczy znajduje się w Zał.4 sekcja II.9
[7] Szczegółowy wykaz odbytych staży naukowych znajduje się w Zał.4 sekcja II.11
[8] Szczegółowy wykaz projektów badawczy znajduje się w Zał.4 sekcja II.9

kierownika, ramach projektu badawczego pt. *„Katalityczno-separacyjne procesy uwodornienia związków nitroaromatycznych z wykorzystaniem wielofunkcyjnych nanokompozytów polimerowych z nanocząstkami renu”*, na realizację którego pozyskałem finansowanie ze środków NCN (konkurs Sonata 16, nr UMO/2020/39/D/ST8/01352). Jestem również zaangażowany w badania dotyczące optymalizacji parametrów działania dc-APGD realizuję również w charakterze wykonawcy w ramach projektu *Zastosowanie zimnych plazm atmosferycznych generowanych w kontakcie z przepływającym roztworem do bezpośredniej degradacji antybiotyków oraz obniżenia oporności wielolekowej w środowisku naturalnym (*UMO-2019/35/D/ST8/04107, kierownik: dr inż. Anna Dzimitrowicz) finansowanego ze środków NCN (konkurs Sonata 15). Projekt ten wpisuje się w szeroko pojęte badania związane z tematyką inżynierii i ochrony środowiska jakie realizuję w prowadzonej działalności naukowej.

W ramach działalności naukowej uczestniczyłem również w realizacji projektu dydaktycznego o charakterze wdrożeniowym *Pre-AMSOLI* (EIT 18487 -2019, kierownik: prof. Marjatta Louhi-Kultanen), w którym, wraz z partnerami z Aalto University (Helsinki, Finlandia) uczestniczyłem w przygotowaniu programu międzynarodowych studiów III stopnia w ramach działalności Europejskiego Instytutu Innowacji i Technologii (EIT Raw Materials). Uczestniczę również w realizacji projektu *Zintegrowany Program Rozwoju Politechniki Wrocławskiej* (ZPR PWr) finansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego. W ramach ww. projektu opracowałem kurs dydaktyczny *Modelowanie 3D w Technologii Chemicznej* realizowany na studiach II stopnia od października 2020 r. na nowej specjalności *Technologie Materiałów Zaawansowanych* na kierunku Technologia Chemiczna, oferowanej przez Wydział Chemiczny PWr.

6. Informacja o osiągnięciach dydaktycznych, organizacyjnych oraz popularyzujących naukę lub sztukę.

Posiadam 10 letnie doświadczenie dydaktyczne, zdobyte w ramach praktyk zawodowych w trakcie studiów doktoranckich oraz wynikające ze stosunku pracy na Wydziale Chemicznym PWr. Posiadam niezbędną wiedzę i umiejętności do prowadzenia szeregu oferowanych przez Wydział kursów, zarówno w języku angielskim jak i polskim. W toku pracy dydaktycznej prowadziłem (***i***) kursy laboratoryjne takie jak: *Instrumental Drug Analysis, Environmental Protection in Chemical Technology, Polimery w Biotechnologii Kontrola Jakości Surowców i Produktów;* ***(ii)*** kursy projektowe, takie jak*: Grafika Inżynierska, Zaawansowana Grafika Inżynierska, Modelowanie 3D w Technologii Chemicznej;* jak również ***(iii)*** kursy obliczeniowe, takie jak: *Termodynamika Chemiczna i Techniczna, Podstawy Chemii Organicznej*.

Jestem autorem czterech ćwiczeń laboratoryjnych wykorzystywanych w ramach kursu *Instrumental Drug Analysis* oraz jednego ćwiczenia realizowanego w ramach kursu *Polimery w Biotechnologii*. Aktywnie uczestniczyłem w zadaniach organizacyjnych związanych z przeprowadzaniem pokazowych zajęć ze studentami przyjeżdżającymi na Politechnikę Wrocławską w ramach programu *ERASMUS+*, a także powierzono mi opiekę naukową nad studentami realizującymi studia w ramach tego samego programu. Dzięki staraniom podjętym w kierunku nabycia umiejętności obsługi programów ze środowiska CAD (*Autocad, Inventor*) oraz przygotowywania dokumentacji technicznej, posiadam odpowiednie kwalifikacje do prowadzenia oferowanych przez Wydział kursów *Grafika Inżynierska* i *Zaawansowana*

Grafika Inżynierska. Jestem również autorem nowego kursu *Modelowanie 3D w Technologii Chemicznej* realizowanego na studiach II stopnia kierunku Technologia Chemiczna w ramach projektu ZPR PWr. Od 2017 r. pod moją opieką, swoje prace dyplomowe zrealizowało 10 dyplomantów studiów II stopnia oraz 15 dyplomantów studiów I stopnia na kierunkach *Technologia Chemiczna, Inżynieria Materiałowa i Inżynieria Chemiczna.*

Z uwagi na osiągnięcia naukowe z zakresu funkcjonalnych materiałów polimerowych zaproszono mnie do przygotowania autorskiego kursu *Materiały Polimerowe w Optoelektronice*, który będę realizował w formie wykładu na studiach II stopnia na Wydziale Podstawowych Problemów Techniki PWr na kierunku Fizyka, specjalności Nanoinżynieria.

Aktywnie angażuję się w działania mające na celu popularyzację nauki. Podczas uroczystości rozpoczęcia finału XII *Regionalnego Konkursu Chemicznego Młody Chemik Eksperymentuje* wygłosiłem wykład plenarny pt. *Złoty pociąg do nauki*, adresowany do uczniów szkół średnich oraz ich nauczycieli. Zaangażowałem się również w realizację programu *3E+Summer School 2018* organizowanego dla studentów z Indii, Chin i Tajwanu. Ponadto, dwukrotnie zaangażowałem się w organizację zajęć w ramach programu *LabDay*, adresowanego do studentów wrocławskich uczelni jak również do uczniów szkół średnich z rejonu Dolnego Śląska.

7. Sylwetka kandydata

Od uzyskania stopnia doktora w 2017 r. podjąłem się realizacji zadań badawczo-naukowych, mających na celu mój dalszy rozwój. Prezentowane osiągnięcia ukazały się na łamach licznych czasopism uwzględnionych w wykazie JCR jak również prezentowałem je na konferencjach naukowych w formie zarówno wystąpień ustnych jak i posterów[9].

Aktywnie uczestniczę w realizacji projektów badawczych prowadzonych na Wydziale Chemicznym PWr[10]. Po uzyskaniu stopnia doktora, byłem kierownikiem działania naukowego realizowanego w ramach konkursu NCN. Działalność naukową prowadzę w szerokiej współpracy z innymi ośrodkami badawczymi, co zaowocowało powstaniem szeregu publikacji naukowych [41,67,69,74,77,78][1] jak również odbyciem stażu i wyjazdu studyjnego w odpowiednio, University of Concepcion (Concepcion, Chile) i Aalto University (Helsinki, Finlandia)[11]. W maju 2020 zaplanowałem również krótkoterminowy staż naukowy w Ege University (Izmir, Turcja), niemniej z uwagi sytuację epidemiczną termin stażu przesunięto na 2022 r.

W okresie po obronie rozprawy doktorskiej moją sylwetkę naukową przedstawiono w czasopiśmie *Polimery* (63 nr 2, 2018). Prowadzona przeze mnie działalność naukowa jest również zauważana w redakcjach czasopism wiodących wydawnictw naukowych (*Elsevier, Springer, Wiley, MDPI*). W efekcie jestem adresatem wielu zaproszeń do edycji numerów specjalnych oraz wykonania recenzji prac wysyłanych do czasopism charakteryzujących się IF_{2018} 1.5-7.49, takich jak *J. Coll. Interface Sci., Coll. Polym. Sci., Polymers, React. Funct. Polym., Materials, Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly, Solvent Extr. I. Exch., J. Water Process Eng.* i wiele innych. W okresie 2017-2021 wykonałem ponad 70 recenzji artykułów tematycznie związanych z fizykochemią związków wielkocząsteczkowych oraz materiałów

[9] Szczegółowy wykaz konferencji znajduje się w Zał.4, sekcji I.7
[10] Szczegółowy wykaz projektów badawczych znajduje się w Zał.4, sekcji II.9
[11] Szczegółowy wykaz staży naukowych znajduje się w Zał.4, sekcji II.11

separacyjnych. Aktywności te skutkują wieloma zaproszeniami do publikacji wyników badań, jak również krytycznych przeglądów literatury w czasopismach z listy JCR. Ponadto, jestem zapraszany do wygłoszenia referatów na rozpoznawalnych w środowisku naukowym międzynarodowych konferencjach organizowanych pod patronatem wydawnictw *Springer* i *Elsevier, m.in. Springer Conference on Geosciences 2020, Applied Catalysis 2020, ANALYTICON 2020.*

Moja aktywność naukowa została doceniona przez władze PWr. We wrześniu 2020 r. zostałem laureatem konkursu na *Stypednium JM Rektora PWr* w kategorii naukowej. W październiku 2019 r. uzyskałem Nagrodę *JM Rektora PWr za aktywność publikacyjną*, ponadto, jestem dwukrotnym laureatem *Nagrody JM Rektora PWr za Uznane Osiągniecia Naukowe* oraz nagrody *JM Rektora PWr za Wyróżnioną Rozprawę Doktorską*. Ponadto, w trakcie studiów doktoranckich zostałem dwukrotnym laureatem konkursów na stypendia dla najlepszych doktorantów oraz stypendia naukowe z Funduszu Własnego PWr, a także stypendia na dofinansowanie zadań projakościowych.

7.1. Aktywność naukowa

W trakcie swojej dotychczasowej działalności naukowej kładłem szczególny nacisk na upowszechnianie wyników zrealizowanych przeze mnie prac badawczych. Rezultatem tych starań jest 40 publikacji naukowych[12], opublikowanych w czasopismach uwzględnionych na liście JCR. Prace te ukazały się w najbardziej rozpoznawalnych czasopismach o tematyce związanej ze związkami wielkocząsteczkowymi (m.in. *Polymers*; *React. Funct. Polym.*), technikami separacyjnymi (m.in. *Hydrometallurgy, Solvent Extr. Ion Exch.*) oraz oddziaływaniami międzyfazowymi (m.in. *J. Coll. Interface Sci, Coll. Surf. A*).

Spośród publikowanych prac, 27 powstało po obronie mojej rozprawy doktorskiej. Są to artykuły składające się na Jednotematyczny Cykl Publikacji Naukowych (10 prac) jak również prace towarzyszące (17 prac), ściśle związane z tematyką prowadzonej przeze mnie działalności naukowej, łączącej dziedziny inżynierii chemicznej i materiałowej, inżynierii środowiska, nanotechnologii, technologii chemicznej oraz hydrometalurgii. Szczegółowe zestawienie osiągnięć naukowych przedstawiam w Załączniku 4 do Wniosku o Przeprowadzenie Postępowania Habilitacyjnego. W Tabeli 2 przedstawiam podsumowanie tego zestawienia.

[12] Szczegółowy wykaz publikacji naukowych znajduje się w Zał.4, sekcjach I.1 i I.4

Tabela 2. Podsumowanie zestawienia dorobku naukowego (stan na dzień 24.05.2021 r.)

RODZAJ PUBLIKACJI	PRZED UZYSKANIEM STOPNIA DOKTORA	PO UZYSKANIU STOPNIA DOKTORA	ŁĄCZNIE
Indeks Hirscha (wg. Scopus)	**4**	**10**	**10**
Indeks Hirscha (wg. Web of Science)	**3**	**10**	**10**
Indeks Hirscha (wg. Google Scholar)	**b.d.**	**11**	**11**
Publikacje w czasopismach z listy JCR	**13**	**27**	**40**
Publikacje w czasopismach recenzowanych spoza listy JCR	1	0	1
Rozdziały w monografiach	0	2	2
Referaty pokonferencyjne	11	4	15
Całkowita liczba publikacji	**25**	**33**	**58**
Sumaryczny IF (zgodnie z rokiem publikacji)	22.65	96.64	**119.29**
Suma punktów MNiSW (zgodnie z rokiem publikacji)	353	2250	**2603**
Publikacje jednotematycznego cyklu (**10** prac)	ΣIF = **34.96**	ΣMNiE = **830**	
Liczba cytowań wg. Scopus	36	237	**273**
Liczba cytowań wg. Scopus (z wyłączeniem autocytowań)	14	132	**146**
Liczba cytowań wg. Web of Science	32	219	**251**
Liczba cytowań wg. Web of Science (z wyłączeniem autocytowań)		**127**	
Liczba cytowań wg. Google Scholar (całkowita liczba przywołań w literaturze i w sieci WEB)	37	284	**321**
UDZIAŁ W PROJEKTACH BADAWCZYCH	**PRZED UZYSKANIEM STOPNIA DOKTORA**	**PO UZYSKANIU STOPNIA DOKTORA**	**ŁĄCZNIE**
Kierownictwo projektów badawczych	**1**	**2**	**3**
Udział w projektach badawczych	2	7	9
POZOSTAŁE AKTYWNOŚCI	**PRZED UZYSKANIEM STOPNIA DOKTORA**	**PO UZYSKANIU STOPNIA DOKTORA**	**ŁĄCZNIE**
Patenty	**1**	**2**	**3**
Zgłoszenia patentowe	1	2	4
Udział w konferencjach międzynarodowych	**5**	**7**	**12**
Sumaryczna liczba komunikatów	9	9	18
Udział w konferencjach lokalnych	5	1	6
Sumaryczna liczba komunikatów	6	3	9
Zaproszone referaty ustne	**1**	**3**	**4**
Opracowania dla przemysłu	**2**	**2**	**4**

Osiągniecia naukowe reprezentowane przez jednotematyczny cykl 10 publikacji naukowych są elementem szeroko prowadzonej działalności dotyczącej syntezy nowych materiałów funkcjonalnych o ukierunkowanych zastosowaniach. Do pozostałych aktywności, niewłączonych do jednotematycznego cyklu, zaliczają się przed wszystkim badania realizowane w ścisłej współpracy z dr inż. Anną Dzimitrowicz (Katedra Chemii Analitycznej i Metalurgii Chemicznej PWr), w ramach których byłem zaangażowany w projekty badawcze związane z syntezą i zastosowaniem nowych nanomateriałów. W prowadzonej działalności uczestniczyłem, we współpracy z dr inż. Dzimitrowicz, w pracach związanych z syntezą nanostruktur metali szlachetnych, *tj.* Au oraz Ag, jak również NPs ferromagnetycznych, bazujących na Fe_2O_3 i Fe_3O_4. Materiały te były otrzymywane zarówno pod wpływem działania dc-APGD [67-69,74,79] jak i z wykorzystaniem metod biologicznych [73,77,79].

W toku prowadzonych prac wykazano, że ww. nanomateriały mogą być użyteczne w terapiach nowotworowych [73], mikrofalowym obrazowaniu tkanek [77] oraz w procesach katalitycznych [79]. W toku prowadzonych prac badawczych byłem również zaangażowany w realizację zadań związanych z wykorzystaniem AgNPs do eradykacji bakteryjnych fitopatogenów z rodzajów *Dickeya, Erwinia, Clavibacter, Ralstonia* oraz *Xanthomonas* jak również patogenów antropogennych z rodzajów *Escherichia coli, Staphylococcus aureus* oraz *Candida albicans* [67,69].

Zagadnienia związane z ochroną środowiska rozwijam w pracach dotyczących opracowywania tanich adsorbentów polimerowych do usuwania As ze ścieków przemysłowych [80], jak również nowych polimerów z odciskiem molekularnym przeznaczonych do kontroli zagrożeń środowiskowych, związanych z obecnością pochodnych kwasu ftalowego [81,82].

Osiągnięcia naukowe powstałe po obronie rozprawy doktorskiej zaprezentowałem również w formie 6 rozdziałów w monografiach i referatach pokonferencyjnych[13]. Wyniki badań przedstawiałem także w formie 27 komunikatów na konferencjach krajowych jak i międzynarodowych. Po obronie rozprawy doktorskiej wygłosiłem zaproszone referaty, dotyczące tematyki NCat do redukcji 4-NP (Materials Oceania 2019, Melbourne, Australia; Catalysis and Chemical Engineering Conference California 2021, San Fransisco, USA)[14]. Ponadto, wystąpienie ustne, które zaprezentowałem na Międzynarodowych Warsztatach Naukowych *Membranes and membrane processes 2017* (Straz pod Ralskiem, Czechy) związane z przedstawieniem wyników badań dotyczących recyklingu WEEE zostało nagrodzone specjalną nagrodą przedsiębiorstwa *Mega Inc.* (Straz pod Ralskiem, Czechy) za najlepsze wystąpienie i najlepszy projekt badawczy. Ponadto, wygłosiłem zaproszony wykład (styczeń 2021 r.) w ramach interdyscyplinarnego seminarium Katedry Inżynierii Materiałów Półprzewodnikowych (Wydział Podstawowych Problemów Techniki PWr). W okresie po obronie rozprawy doktorskie zaangażowałem się również w organizację międzynarodowej konferencji *15th Polish Membrane Society Summer School* (21-22 Września 2019 r., Wrocław, Polska). W ramach prac organizacyjnych ustalałem zaplecze techniczne i obsługę konferencji, stworzyłem i administrowałem stroną internetowąkonferencji, przygotowłem formularze zgłoszeniowe oraz współorganizacja zakwaterowania uczestników

[13] Szczegółowy wykaz rozdziałów w monografiach znajduje się w Zał.4, sekcji I.4
[14] Szczegółowy wykaz konferencji znajduje się w Zał.4, sekcji I.7

Osiągnięcia badawcze związane z opracowywaniem nowych nanokatalizatorów do redukcji związków nitroaromatycznych przyczyniły się również do otrzymania zaproszenia od prof. Junbai Li, redaktora naczelnego produkcji czasopisma *Coll. Surf. A,* do przygotowania grafiki na okładkę 611 woluminu czasopisma. Okładka mojego autorstwa (Rysunek 4), promująca artykuł [9] została opublikowana dn. 20.02.2021 r.

Rysunek 4. Okładka 611 woluminu czasopisma *Coll. Surf. A* promująca artykuł [9]

Pełnię rolę edytora numeru specjalnego czasopisma *Polymers* (IF_{2019}=3.426), zatytułowanego *„Functional Polymer Composites for Environmental Protection”*. Jestem również członkiem panelu recenzenckiego *„Journal of Composites Science”* (MDPI), a także panelu eksperckiego międzynarodowych konferencji naukowych *Euro-Mediterranean Conference for Environmental Integration–Springer EMCEI* oraz *Catalysis and Chemical Engineering (CCE)*

7.2. Współpraca z przemysłem

W ramach prowadzonej działalności współpracuję z jednostkami przemysłowymi, wykorzystującymi w swoich procesach technologie bazujące na żywicach jonowymiennych [15]. W toku współpracy z podmiotami gospodarczymi, oceniałem kondycję złoża żywicy jonowymiennej wykorzystywanej w procesach technologicznych przeprowadzanych w *Hucie Miedzi Legnica* jak również optymalizowałem parametry procesowe kolumn jonowymiennych do uzdatniania i zmiękczania wody, oferowanych obecnie przez przedsiębiorstwo *WIGO GĄSIOROWSKI Technologie Wodne.*

Od października 2019 r. współpracuję również z przedsiębiorstwem *Artstrefa Witold Skorulski* przy wdrożeniu technologii oczyszczania wód zbiornika retencyjnego Turawa (woj. opolskie) z anionów NO_3^-, PO_4^{3-} i SO_4^{2-} pochodzących z wód ściekających z okolicznych pól. Moja rola w ww. przedsięwzięciu polega na optymalizacji i doborze parametrów nastaw powstającej instalacji. W ramach wykonywanych czynności z powodzeniem dobrałem i zoptymalizowałem parametry procesowe w taki sposób, że możliwe stało się znaczne wydłużenie czasu pracy stacji oczyszczania pomiędzy wymaganym regeneracjami złoża żywicy. Skutkowało to ponad 6-krotnym zmniejszeniem objętości powstającego odcieku przeznaczonego do utylizacji, a także znacznym zmniejszeniem masy wymaganego czynnika regenerującego. Działania te zapewniły optymalne warunki ekonomiczne umożliwiające funkcjonowanie instalacji.

[15] Szczegółowy wykaz współpracy z jednostkami przemysłowymi znajduje się w Zał.4, sekcji III

Obecnie (maj 2021 r.) uruchomione są 3 stacje oczyszczania o łącznej wydajności 18 m^3 h^{-1}. Docelowo, system oczyszczania wody będzie składał się z 7 punktów poboru wody o łącznej wydajności oczyszczania 65 m^3 h^{-1}. Zakończenie realizacji wdrożenia planowane jest na koniec 2021 r.

7.3. Dalsze plany naukowe

Opracowane nanomateriały bazują na NPs metali szlachetnych oraz polimerach o właściwościach chelatujących i jonowymiennych. W toku prowadzonych badań wykazałem, że otrzymane NCs charakteryzują się dużą użytecznością w procesach związanych z inżynierią i technologią chemiczną [3][4][8][9] jak również z inżynierią środowiska [6][7][8][9] oraz procesami związanymi z zarządzaniem energią [5]. Wszystkie przytoczone zastosowania wpisują się w szeroko pojęte projektowanie i efektywne prowadzenie procesów chemicznych. Niemniej, z uwagi na uniwersalny charakter opracowanej platformy materiałowej, zastosowania te mogą również wykazywać zgoła inny charakter, wykraczając poza ramy dyscyplin Inżynierii Chemicznej i Inżynierii Środowiska [5].

W najbliższej przyszłości planuję również rozwijać tematykę związaną z syntezą nowych nanomateriałów o właściwościach katalitycznych. Kolejnym wyzwaniem badawczym, do którego podjęcia poczyniłem już przygotowania, jest zastosowanie opracowanych metod syntezy *in-situ* i *ex-situ* do kontrolowanej syntezy NCs z NPs metali z 7 grupy układu okresowego, tj. PtNPs i ReNPs. Nanomateriały tego typu zostały opisane tylko w nielicznych artykułach naukowych. Spowodowane jest to gównie rzadkością występowania Pt i Re, jak również skomplikowanymi i trudnymi do odtworzenia procedurami syntezy PtNPs i ReNPs. Ponadto, z uwagi na stopnie utlenienia Pt(VI) i Re(VII) oraz wynikające z nich potencjały redukcyjne, odpowiednio chlorokompleksów i oksoanionów, brak jest zazwyczaj informacji na temat stopnia utleniania Pt i Re w powstających NPs [83]. Jak wykazałem w Osiągnięciu Naukowym, opracowane metody umożliwiają syntezę PtNPs [5][7] oraz NCs z PtNPs [7][9]. Co więcej, zgodnie z niepublikowanymi wynikami badań, stwierdziłem, że używana metodyka prowadzi również do syntezy nanomateriałów bazujących na ReNPs. W przygotowywanej publikacji naukowej pt. „*Heterogenous nanocomposite catalysts with rhenium nanostructures for catalytic reduction of nitroaromatic compounds*” wykazuję, że NCs z ReNPs dorównują aktywnością NCat homogenicznym w procesach rozkładu organicznych związków nitrowych. Praca ta jest obecnie (maj 2021) recenzowana w redakcji czasopisma *Cat. Tod.*.

Kolejnym aspektem badań nad rozwojem NCat jest synteza i zastosowanie membran anionowymiennych do otrzymywania NC z AuNPs i ReNPs. W toku wstępnych prac wykazałem, że materiały te prowadzą nie tylko do efektywnej redukcji 4-NP ale również do jednoczesnej separacji 4-AP w trakcie „działającego w tle” procesu dializy membranowej. Oznacza to, że możliwe jest zaprojektowanie układu działającego w trybie ciągłym, umożliwiającego jednoczesną redukcję związków nitro-aromatycznych oraz separację powstających amin aromatycznych. Wyniki związanych z tą tematyką prac są przedmiotem publikacji zatytułowanej *„Nanocomposite membranes with Au nanoparticles for catalytic reduction-separation of nitroaromatic compounds*” wysłanej do recenzji w redakcji czasopisma *J. Hazard. Mat.*. Ponadto, tematykę tę będę realizował w charakterze kierownika, w ramach projektu badawczego pt. *„Katalityczno-separacyjne procesy uwodornienia związków nitroaromatycznych z wykorzystaniem wielofunkcyjnych nanokompozytów polimerowych z*

nanocząstkami renu”, na realizację którego pozyskałem finansowanie w ramach konkursu NCN Sonata 16 (nr UMO/2020/39/D/ST8/01352). Projekt ten, jest bezpośrednim następstwem badań prezentowanych w Osiągnięciu Naukowym.

Planuję również kontynuować prace dotyczące uzdatniania wód geotermalnych do celów irygacyjnych [40,41,43,44], w ramach współpracy z zespołem naukowym prof. Nalan Kabay (Ege University, Izmir, Turcja). Na zaproszenie prof. Kabay, odbędę również odbyć staż naukowy na Ege University.

Poza rozwijaniem tematyki związanej z syntezą funkcjonalnych (nano)materiałów polimerowych będę kontynuował udział w pracach badawczych realizowanych w ramach projektu „*Zastosowanie zimnych plazm atmosferycznych generowanych w kontakcie z przepływającym roztworem do bezpośredniej degradacji antybiotyków oraz obniżenia oporności wielolekowej w środowisku naturalnym*” (UMO-2019/35/D/ST8/04107, kierownik: dr inż. Anna Dzimitrowicz). Ponadto, w ramach współpracy nawiązanej przez dr inż. Annę Dzimitrowicz jestem również zaangażowany w planowany do realizacji projekt Narodowej Agencji Wymiany Akademickiej (NAWA), w ramach którego (w przypadku pozytywnej oceny projektu), odbędę staż naukowy na Uniwersytecie we Florencji.

Piotr Cyganowski

LITERATURA

[1] J. Cui, L. Zhang, Metallurgical recovery of metals from electronic waste: a review, J. Hazard. Mater. 158(2-3) (2008) 228-256.
[2] P. Sibrell, G.B. Atkinson, L.A. Walters, Cyanide leaching chemistry of platinum-group metals, Report of Investigations 9507, US Department of the Interior1994.
[3] E.Y. Anthony, P.A. Williams, Thiosulfate complexing of platinum-group elements-implications for supergene geochemistry, Environmental geochemistry of sulfide oxidation 550 (1994) 551-560.
[4] C. Mpinga, J. Eksteen, C. Aldrich, L. Dyer, Direct leach approaches to Platinum Group Metal (PGM) ores and concentrates: A review, Miner. Eng. 78 (2015) 93-113.
[5] P. Cyganowski, A. Dzimitrowicz, A Mini-Review on Anion Exchange and Chelating Polymers for Applications in Hydrometallurgy, Environmental Protection, and Biomedicine, Polymers 12(4) (2020) 784.
[6] N. Haenn, A. Harnish, R. Wilk, The Environment in Anthropology (Second Edition): A Reader in Ecology, Culture, and Sustainable Living, NYU Press, New York, 2016.
[7] S. Syed, Recovery of gold from secondary sources—A review, Hydrometallurgy 115 (2012) 30-51.
[8] U. Bardi, S. Caporali, Precious metals in automotive technology: an unsolvable depletion problem?, Minerals 4(2) (2014) 388-398.
[9] T. Prior, D. Giurco, G. Mudd, L. Mason, J. Behrisch, Resource depletion, peak minerals and the implications for sustainable resource management, Global Environ. Change 22(3) (2012) 577-587.
[10] M. Yellishetty, P. Ranjith, A. Tharumarajah, S. Bhosale, Life cycle assessment in the minerals and metals sector: a critical review of selected issues and challenges, The International Journal of Life Cycle Assessment 14(3) (2009) 257.
[11] K. Halada, M. Shimada, K. Ijima, Forecasting of the Consumption of Metals up to 2050, Materials Transactions 49(3) (2008) 402-410.
[12] P.G. Urben, B, Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazards (Seventh Edition), Academic Press, Oxford, 2007, pp. 65-133.
[13] P.G. Urben, C, Bretherick's Handbook of Reactive Chemical Hazards (Seventh Edition), Academic Press, Oxford, 2007, pp. 133-1565.
[14] dokument elektroniczny: https://www.epa.gov/sites/production/files/2016-09/documents/4-nitrophenol.pdf, data dostępu: 21.01.2021.
[15] D.S. Sholl, R.P. Lively, Seven chemical separations to change the world, Nature 532(7600) (2016) 435-437.
[16] W. Nervik, M. Kalkstein, W. Libby, Purification of Milk for Calcium and Strontium with DOWEX-50 W Resin, (1954).
[17] M.M. Kearney, V. Kochergin, K.R. Peterson, L. Velasquez, Sugar beet juice purification process, Google Patents, 1995.
[18] M. Exertier, Purification of sugarcane juice, Google Patents, 1985.
[19] N. Kawabata, J.-i. Yoshida, Y. Tanigawa, Removal and recovery of organic pollutants from aquatic environment. 4. Separation of carboxylic acids from aqueous solution using

crosslinked poly (4-vinylpyridine), Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development 20(2) (1981) 386-390.
[20] P. Liang, L.Yuana, X. Yangb, S. Zhouc, X. Huang, Coupling ion-exchangers with inexpensive activated carbon fiber electrodes to enhance the performance of capacitive deionization cells for domestic wastewater desalination, Water Res. 47 (2013) 2523-2530.
[21] N.D. Harris, U.S. Patent 3872067 (1975).
[22] D. Parajuli, K. Kunathai, C.R. Adhikari, K. Inoue, K. Ohto, H. Kawakita, M. Funaoka, K. Hirota, Total recovery of gold, palladium, and platinum using lignophenol derivative, Miner. Eng. 22 (2009) 1173-1178.
[23] W. Rieman, H.F. Walton, Ion exchange in analytical chemistry: international series of monographs in analytical chemistry, Elsevier2013.
[24] J. Korkisch, CRC handbook of ion exchange resins, CRC Press1988.
[25] N. Shibasaki-Kitakawa, H. Honda, H. Kuribayashi, T. Toda, T. Fukumura, T. Yonemoto, Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst, Bioresour. Technol. 98(2) (2007) 416-421.
[26] F. Ancillotti, M.M. Mauri, E. Pescarollo, Ion exchange resin catalyzed addition of alcohols to olefins, J. Catal. 46(1) (1977) 49-57.
[27] A. Chakrabarti, M. Sharma, Cationic ion exchange resins as catalyst, Reactive Polymers 20(1-2) (1993) 1-45.
[28] X. Qi, M. Watanabe, T.M. Aida, R.L. Smith Jr, Catalytic dehydration of fructose into 5-hydroxymethylfurfural by ion-exchange resin in mixed-aqueous system by microwave heating, Green Chem. 10(7) (2008) 799-805.
[29] G. Yadav, N. Kirthivasan, Synthesis of bisphenol-A: comparison of efficacy of ion exchange resin catalysts vis-à-vis heteropolyacid supported on clay and kinetic modelling, Applied Catalysis A: General 154(1-2) (1997) 29-53.
[30] R.J. Olsen, A.K. Schultz, G.C. Pierce, K.-D. Topp, Process of producing and use of a treated, promoted ion exchange resin catalyst, Google Patents, 2018.
[31] C.A. Lucy, Evolution of ion-exchange: from Moses to the Manhattan Project to modern times, J. Chromatogr. A 1000(1-2) (2003) 711-724.
[32] F.A. Settle, Peer Reviewed: Analytical Chemistry and the Manhattan Project, ACS Publications, 2002.
[33] S.D. Alexandratos, Ion-Exchange Resins: A Retrospective from Industrial and Engineering Chemistry Research, Ind. Eng. Chem. Res. 48(1) (2009) 388-398.
[34] witryna internetowa: https://www.marketsandmarkets.com/PressReleases/ion-exchange-resins.asp, data dostępu: 09.09.2020.
[35] V.A. Volkovich, I. May, J.M. Charnock, B. Lewin, Reactions and speciation of technetium and rhenium in chloride melts: a spectroscopy study, PCCP 4(23) (2002) 5753-5760.
[36] P. Cyganowski, D. Jermakowicz-Bartkowiak, Synthesis and studies on core–shell type anion exchange resins based on a hybrid polymeric support, J. Appl. Polym. Sci. 133(34) (2016) 43841.
[37] P. Cyganowski, D. Jermakowicz-Bartkowiak, New hybrid matrices for the synthesis of ion-exchange resins. The impact of the synthesis procedure on their porosity, functionalization and sorption of noble metals, Sep. Sci. Technol. 51(15-16) (2016) 2519-2527.

[38] P. Cyganowski, D. Jermakowicz-Bartkowiak, J. Chęcmanowski, M. Kujawska, M. Bryjak, New core-shell type polymeric supports based on the Amberlite XAD-4 adsorbent. A novel synthesis procedure., Chin. J. Chem . 33 (2015) 594-600.
[39] P. Cyganowski, K. Garbera, A. Leśniewicz, J. Wolska, P. Pohl, D. Jermakowicz-Bartkowiak, The recovery of gold from the aqua regia leachate of electronic parts using a core–shell type anion exchange resin, J. Saudi Chem. Soc. 21(6) (2017) 741-750.
[40] P. Cyganowski, I. Polowczyk, D.V. Morales, B.F. Urbano, B.L. Rivas, M. Bryjak, N. Kabay, Synthetic strong base anion exchange resins: synthesis and sorption of Mo(VI) and V(V), Polym. Bull. 75(2) (2018) 729-746.
[41] I. Polowczyk, P. Cyganowski, B.F. Urbano, B.L. Rivas, M. Bryjak, N. Kabay, Amberlite IRA-400 and IRA-743 chelating resins for the sorption and recovery of molybdenum(VI) and vanadium(V): Equilibrium and kinetic studies, Hydrometallurgy 169 (2017) 496-507.
[42] X. Zhu, S.D. Alexandratos, Affinity and selectivity of immobilized N-methyl-D-glucamine for mercury (II) ions, Ind. Eng. Chem. Res. 44(19) (2005) 7490-7495.
[43] F. Şen, E. Altıok, P. Cyganowski, J. Wolska, M. Bryjak, N. Kabay, M. Arda, M. Yüksel, Reclamation of RO permeate and concentrate of geothermal water by new chelating resins having N-methyl-D-glucamine ligands, Sep. Purif. Technol. 254 (2020) 117558.
[44] E. Çermikli, F. Şen, E. Altıok, J. Wolska, P. Cyganowski, N. Kabay, M. Bryjak, M. Arda, M. Yüksel, Performances of novel chelating ion exchange resins for boron and arsenic removal from saline geothermal water using adsorption-membrane filtration hybrid process, Desalination 491 (2020) 114504.
[45] D. Jermakowicz-Bartkowiak, P. Cyganowski, J. Kawałko, Microwave-assisted synthesis of anion-exchange resins for sorption of noble metals: how to boost sorption capacity using a proper reaction environment, Polym. Bull. 74(1) (2017) 229-244.
[46] D. Jermakowicz-Bartkowiak, P. Cyganowski, Effect of Microwave Radiation on the Synthesis of Ion Exchange Resins: A Comparative Study, Solvent Extr. Ion Exch. 33 (2015) 510-521.
[47] M. Concha-Barrientos, D.I. Nelson, T. Driscoll, N.K. Steenland, L. Punnett, M.A. Fingerhut, A. Prüss-Üstün, J. Leigh, S. Tak, C. Corvalan, Selected occupational risk factors in Comparative quantification of health risk, World Health Organisation, Geneva, 2004.
[48] S. Subramonian, Anion-exchange resins from vinylbenzyl chloride-control of hydrolyzis during polymerization, React. Funct. Polym. 29 (1996) 129-133.
[49] D.A. Long, Infrared and Raman characteristic group frequencies. Tables and charts John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, 2004.
[50] A.N. Zagorodnyaya, Z.S. Abisheva, A.S. Sharipova, S.E. Sadykanova, Y.G. Bochevskaya, O.V. Atanova, Sorption of rhenium and uranium by strong base anion exchange resin from solutions with different anion compositions, Hydrometallurgy 131-132 (2013) 127–132.
[51] Z.S. Abisheva, A.N. Zagorodnyaya, N.S. Bekturganov, Review of technologies for rhenium recovery from mineral raw materials in Kazakhstan, Hydrometallurgy 109(1) (2011) 1-8.
[52] H.A. Cheema, S. Ilyas, S. Masud, M.A. Muhsan, I. Mahmood, J.-c. Lee, Selective recovery of rhenium from molybdenite flue-dust leach liquor using solvent extraction with TBP, Sep. Purif. Technol. 191(Supplement C) (2018) 116-121.

[53] A.D. Douglas, K.T. Reilly, J.E. Landmesser, Recovery of rhenium, US Patent No. US45579061985.
[54] B. Zhang, H.-Z. Liu, W. Wang, Z.-G. Gao, Y.-H. Cao, Recovery of rhenium from copper leach solutions using ion exchange with weak base resins, Hydrometallurgy 173(Supplement C) (2017) 50-56.
[55] N. Takeno, Geological Survey of Japan, Atlas of Eh-pH Diagrams, Geological Survey of Japan Open File Report No. 419, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology Research Center for Deep Geological Environments2005.
[56] M.B. Fathi, B. Rezai, E.K. Alamdari, Competitive adsorption characteristics of rhenium in single and binary (Re-Mo) systems using Purolite A170, Int. J. Miner. Process. 169(Supplement C) (2017) 1-6.
[57] S. Virolainen, M. Laatikainen, T. Sainio, Ion exchange recovery of rhenium from industrially relevant sulfate solutions: Single column separations and modeling, Hydrometallurgy 158 (2015) 74-82.
[58] P. Cyganowski, D. Jermakowicz-Bartkowiak, Piperazine functionalized resins for Au(III), Pt(IV), and Pd(II) sorption, Sep. Sci. Technol. 49 (2014) 1689–1699.
[59] D. Jermakowicz-Bartkowiak, P. Cyganowski, A. Lesniewicz, W. Tylus, J. Checmanowski, A. Marcinowska, Spontaneous formation of gold microplates during reduction-coupledremoval of noble metals using Dowex M4195 resin, J. Appl. Polym. Sci. 132 (2015) 42425-42437.
[60] J. Newman, G. Blanchard, Formation of gold nanoparticles using amine reducing agents, Langmuir 22(13) (2006) 5882-5887.
[61] P. Vanysek, Electrochemical series in: CRC Handbook of Chemistry and Physics, 84th Edition, CRC Press, Published online, 2000.
[62] A.J.A. Ouellette, L.B. Anderson, B.A. Barry, Amine binding and oxidation at the catalytic site for photosynthetic water oxidation, Proceedings of the National Academy of Sciences 95(5) (1998) 2204-2209.
[63] J. Shen, M. Wang, P. Zhang, J. Jiang, L. Sun, Electrocatalytic water oxidation by copper(ii) complexes containing a tetra- or pentadentate amine-pyridine ligand, Chem. Commun. 53(31) (2017) 4374-4377.
[64] A. Dzimitrowicz, P. Jamroz, D. Pogoda, M. Nyk, P. Pohl, Direct current atmospheric pressure glow discharge generated between a pin-type solid cathode and a flowing liquid anode as a new tool for silver nanoparticles production, Plasma Process. Polym. 14(10) (2017) 1600251.
[65] A. Dzimitrowicz, K. Greda, T. Lesniewicz, P. Jamroz, M. Nyk, P. Pohl, Size-controlled synthesis of gold nanoparticles by a novel atmospheric pressure glow discharge system with a metallic pin electrode and a flowing liquid electrode, RSC Advances 6(84) (2016) 80773-80783.
[66] A. Dzimitrowicz, T. Lesniewicz, K. Greda, P. Jamroz, M. Nyk, P. Pohl, Production of gold nanoparticles using atmospheric pressure glow microdischarge generated in contact with a flowing liquid cathode - a design of experiments study, RSC Advances 5(110) (2015) 90534-90541.
[67] A. Dzimitrowicz, M. Krychowiak-Masnicka, P. Pohl, A. Krolicka, P. Cyganowski, D. Jermakowicz-Bartkowiak, P. Jamroz, Production of antimicrobial silver nanoparticles modified by alkanethiol self-assembled monolayers by direct current atmospheric pressure glow

discharge generated in contact with a flowing liquid anode, Plasma Process. Polym. 16(10) (2019) 1900033.
[68] A. Dzimitrowicz, P. Cyganowski, P. Pohl, D. Jermakowicz-Bartkowiak, D. Terefinko, P. Jamroz, Atmospheric Pressure Plasma-Mediated Synthesis of Platinum Nanoparticles Stabilized by Poly(vinylpyrrolidone) with Application in Heat Management Systems for Internal Combustion Chambers, Nanomaterials 8(8) (2018) 619.
[69] A. Dzimitrowicz, A. Motyka-Pomagruk, P. Cyganowski, W. Babinska, D. Terefinko, P. Jamroz, E. Lojkowska, P. Pohl, W. Sledz, Antibacterial Activity of Fructose-Stabilized Silver Nanoparticles Produced by Direct Current Atmospheric Pressure Glow Discharge towards Quarantine Pests, Nanomaterials 8(10) (2018) 751.
[70] C. Rode, M. Vaidya, R. Chaudhari, Synthesis of p-aminophenol by catalytic hydrogenation of nitrobenzene, Org. Process Res. Dev. 3(6) (1999) 465-470.
[71] P. Zhao, X. Feng, D. Huang, G. Yang, D. Astruc, Basic concepts and recent advances in nitrophenol reduction by gold-and other transition metal nanoparticles, Coord. Chem. Rev. 287 (2015) 114-136.
[72] T. Wang, N. Wu, H. Li, Q.L. Lu, Y. Jiang, Preparation and properties of a form-stable phase-change hydrogel for thermal energy storage, J. Appl. Polym. Sci. 133(34) (2016).
[73] A. Dzimitrowicz, P. Cyganowski, P. Jamroz, D. Jermakowicz-Bartkowiak, M. Rzegocka, A. Cwiklinska, P. Pohl, Tuning Optical and Granulometric Properties of Gold Nanostructures Synthesized with the Aid of Different Types of Honeys for Microwave-Induced Hyperthermia, Materials 12(6) (2019) 898.
[74] A. Dzimitrowicz, A. Bielawska-Pohl, P. Pohl, D. Jermakowicz-Bartkowiak, P. Jamroz, M. Malik-Gajewska, A. Klimczak, P. Cyganowski, Application of Oil-in-Water Nanoemulsion Carrying Size-Defined Gold Nanoparticles Synthesized by Non-Thermal Plasma for the Human Breast Cancer Cell Lines Migration and Apoptosis, Plasma Chem. Plasma Process. (2020).
[75] A. Dzimitrowicz, P. Jamroz, P. Cyganowski, A. Bielawska-Pohl, A. Klimczak, P. Pohl, Application of cold atmospheric pressure plasmas for high-throughput production of safe-to-consume beetroot juice with improved nutritional quality, Food Chem. 336 (2021) 127635.
[76] A. Dzimitrowicz, A. Bielawska-Pohl, P. Pohl, P. Cyganowski, A. Motyka-Pomagruk, T. Klis, M. Policht, A. Klimczak, P. Jamroz, Comprehensive studies on the properties of apple juice treated by non-thermal atmospheric plasma in a flow-through system, Sci. Rep. 10(1) (2020) 1-13.
[77] A. Dzimitrowicz, P. Swatek, P. Cyganowski, A. Stencel, D. Pogoda, P. Jamroz, P. Pohl, Size-defined synthesis of magnetic nanorods by Salvia hispanica essential oil with electromagnetic excitation properties useful in microwave imagining, J. Magn. Magn. Mater. 480 (2019) 87-96.
[78] P. Cyganowski, I. Polowczyk, D.V. Morales, B.F. Urbano, B.L. Rivas, M. Bryjak, N. Kabay, Synthetic strong base anion exchange resins: synthesis and sorption of Mo(VI) and V(V), Polym. Bull. (2017).
[79] A. Dzimitrowicz, P. Cyganowski, P. Pohl, W. Milkowska, D. Jermakowicz-Bartkowiak, P. Jamroz, Plant Extracts Activated by Cold Atmospheric Pressure Plasmas as Suitable Tools for Synthesis of Gold Nanostructures with Catalytic Uses, Nanomaterials 10(6) (2020) 1088.
[80] I. Polowczyk, P. Cyganowski, J. Ulatowska, W. Sawiński, A. Bastrzyk, Synthetic Iron Oxides for Adsorptive Removal of Arsenic, Water, Air, Soil Pollut. 229(6) (2018) 203.

[81] J. Wolska, P. Cyganowski, T. Koźlecki, Fine polymer imprinted layers for the monitoring of bisphenol A in aqueous solutions, Sep. Sci. Technol. 53(2) (2018) 206-218.
[82] J. Wolska, M. Kujawska, P. Cyganowski, Selective sorption of diethyl phthalate on pH-responsive, molecularly imprinted polymeric adsorbents, Sep. Sci. Technol. (2019) 1-12.
[83] T. Ayvalı, P. Lecante, P.-F. Fazzini, A. Gillet, K. Philippot, B. Chaudret, Facile synthesis of ultra-small rhenium nanoparticles, Chem. Commun. 50(74) (2014) 10809-10811.

Piotr Cyganowski