

Streszczenie rozprawy doktorskiej mgr inż. Anny Patrycji Dzimitrowicz pt. „Zastosowanie wyładowania jarzeniowego generowanego pod ciśnieniem atmosferycznym w kontakcie z cieczą do syntezy nanostruktur metalicznych”.

W dzisiejszych czasach jednym z najistotniejszych kierunków rozwoju nanochemii jest poszukiwanie nowych, prostych, tanich w eksploatacji oraz wydajnych sposobów syntezy nanocząstek metalicznych (NPs), a zwłaszcza nanostruktur Au (AuNPs), Ag (AgNPs) oraz nanostruktur bimetalicznych typu rdzeń-powłoka (CSNPs), w których rdzeń stanowiłyby AuNPs, a powłoka byłaby wykonana z AgNPs (Au@AgCSNPs). W niniejszej pracy doktorskiej przedstawiono nowatorskie możliwości zastosowania wyładowania jarzeniowego generowanego pod ciśnieniem atmosferycznym (APGD) w kontakcie z cieczą do syntezy NPs w układzie przepływowym.

W pierwszym etapie pracy skonstruowano przepływowy układ reakcyjno – wyładowczy, w którym APGD było generowane w przestrzeni pomiędzy przepływającą cieczą katodą, którą stanowił roztwór prekursora nanostruktur, a strugą argonową, pełniącą rolę anody. W celu uzyskania stabilnych w czasie NPs, określono wpływ dodatku różnego rodzaju stabilizatorów (tj. żelatyny kostnej (GEL), poliwinylpirolidonu (PVP) oraz polialkoholu winylowego (PVA)) na właściwości optyczne i granulometryczne syntetyzowanych nanostruktur Au. Do scharakteryzowania wytworzonych AuNPs wykorzystano spektrofotometrię absorpcyjną w zakresie UV/Vis, technikę dynamicznego rozpraszania światła (DLS), skaningową mikroskopię elektronową (SEM), transmisyjną mikroskopię elektronową (TEM), a także spektroskopię dyspersji promieniowania rentgenowskiego (EDX). Następnie, zsyntetyzowano nanostruktury Au o zdefiniowanych właściwościach optycznych i granulometrycznych, optymalizując wcześniej parametry pracy skonstruowanego układu reakcyjno-wyładowczego z zastosowaniem metody statystycznego planowania doświadczeń (DOE) oraz metody powierzchni odpowiedzi (RSM). Określono optymalne parametry pracy układu reakcyjno-wyładowczego, które umożliwiły wytworzyć stabilne w czasie, jednorodne pod względem rozmiaru oraz kształtu AuNPs. Zweryfikowano uzyskany model statystyczny, potwierdzając jego prawidłowość. Zsyntetyzowane w optymalnych warunkach pracy układu reakcyjno-wyładowczego AuNPs scharakteryzowano przy użyciu metod DLS, SEM, TEM, EDX oraz dyfrakcji elektronowej wybranego regionu (SAED). Stosując spektroskopię osłabionego całkowitego odbicia w podczerwieni (ATR FT-IR), potwierdzono funkcjonalizację powierzchni wytworzonych AuNPs stabilizatorem, tj. GEL. Wykorzystując metodę optycznej spektrometrii emisyjnej (OES) spektrofotometrii w zakresie UV/Vis, określono procesy zachodzące na granicy faz APGD-ciecz prowadzące do syntezy AuNPs. Wytworzony przepływowy układ reakcyjno-wyładowczy wykorzystano do dwuetapowej syntezy CSNPs, w których rdzeń stanowiły AuNPs, a powłoka była wykonana z AgNPs. Właściwości optyczne i granulometryczne zsyntetyzowanych Au@AgCSNPs określono stosując metody spektrofotometrii absorpcyjnej w zakresie UV/Vis, TEM oraz EDX. Dodatkowo określono procesy zachodzące na granicy faz APGD-ciecz prowadzące do wytworzenia Au@AgCSNPs.

W dalszej części pracy przedstawiono uproszczoną konstrukcję układu reakcyjno-wyładowczego, w którym APGD generowano w przestrzeni pomiędzy przepływającą cieczą elektrodą, a stałą elektrodą metaliczną. Aby zsyntetyzować nanostruktury Au o zadanych właściwościach optycznych i granulometrycznych, przeprowadzono wieloczynnikową optymalizację parametrów pracy skonstruowanego układu reakcyjno-wyładowczego, pracującego w konfiguracji z przepływającą cieczą anodą lub przepływającą cieczą katodą. Do tego celu użyto metody DOE i RSM. Wyznaczono optymalne warunki pracy omawianych systemów plazmowych, które prowadziły do wytworzenia AuNPs o określonej charakterystyce. Walidacja opracowanych modeli statystycznych, odnoszących się do

położenia pasma LSPR na widmie UV/Vis w zależności od parametrów doświadczalnych, potwierdziła ich prawidłowość. Zsyntetyzowane w optymalnych warunkach doświadczalnych AuNPs scharakteryzowano przy użyciu metod DLS, SEM, TEM, EDX oraz SAED. Skuteczność funkcjonalizacji powierzchni nanostruktur Au stabilizatorem (GEL) potwierdzono metodą spektroskopii ATR FT-IR. Wykorzystując metodę OES oraz spektrofotometrii w zakresie UV/Vis, określono procesy zachodzące na granicy faz APGD-ciecz, które prowadziły do syntezy AuNPs. Skonstruowany układ reakcyjno-wyładowczy, w którym APGD było generowane pomiędzy przepływającą cieczą anodą a stałą metaliczną katodą, zastosowano również do ciągłej syntezy elektrostatycznie stabilizowanych nanostruktur Ag oraz nanostruktur Ag sfunkcjonalizowanych GEL. Właściwości optyczne i granulometryczne wytworzonych AgNPs określono przy użyciu spektrofotometrii absorpcyjnej w zakresie UV/Vis, SEM, TEM, EDX oraz SAED. Określono procesy zachodzące na granicy faz APGD-ciecz prowadzące do syntezy AgNPs.

A summary of the doctoral dissertation of M.Sc. Eng. Anna Patrycja Dzimitrowicz entitled “*Application of atmospheric pressure glow discharge generated in contact with liquid for synthesis of metallic nanostructures*”

Nowadays, one of the most important topics in nanochemistry is the search for new, simple, economic, and efficient methods for the synthesis of the metallic nanoparticles (NPs), especially for the production of Au (AuNPs), Ag (AgNPs), and bimetallic core-shell nanostructures (CSNPs) consisting of the AuNPs core onto which the Ag nanoshell is deposited (Au@AgCSNPs). In the presented PhD thesis, the application of the atmospheric pressure glow discharge (APGD) generated in contact with liquid for synthesis of metallic nanostructures is presented.

In the first part of the thesis, the continuous-flow reaction-discharge system was developed, in which APGD was operated in the gap between the surface of the flowing liquid cathode and the argon nozzle jet, acting as the anode. In order to obtain the stable-in-time NPs, the influence of the different stabilizers (*i.e.*, bone gelatin (GEL), polyvinylpyrrolidone (PVP), and polyvinyl alcohol (PVA)) on the optical and granulometric properties of the AuNPs synthesized by applying the APGD was studied. To characterize the resultant Au nanostructures, UV/Vis absorption spectrophotometry, dynamic light scattering (DLS), scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) as well as X-ray diffraction (EDX) spectroscopy were applied. Next, to synthesize AuNPs with defined optical and granulometric properties, a multivariate optimization of the operating parameters of the developed reaction-discharge system was performed. For that reason, the design of experiments (DOE) and the response surface methodology (RSM) were applied. The optimal operating parameters for the production of the stable-in-time and uniform AuNPs were identified. The obtained statistical model was validated to confirm its accurateness. The AuNPs synthesized under the optimal operating conditions were characterized by applying DLS, SEM, TEM, EDX and selected area electron diffraction (SAED). In addition, the functionality of the surface of the resultant Au nanostructures was examined by applying attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (ATR FT-IR) to confirm the conjugation of GEL to their surface. Then, to examine the APGD-liquid interactions, optical emission spectrometry (OES) and spectrophotometric methods were used for the evaluation of the interactions leading to the formation of the AuNPs. The developed continuous-flow reaction-discharge system was used for the two-step synthesis of the CSNPs, which consisted of the AuNPs core onto which the Ag nanoshell was deposited (Au@AgCSNPs). The optical and granulometric properties of the synthesized Au@AgCSNPs were characterized by UV/Vis absorption spectrophotometry, TEM and EDX. In addition, the processes occurring at the APGD-liquid interface leading to formation of the Au@AgCSNPs were determined by applying the spectrophotometric methods.

In the next part of this thesis, the simplification of the reaction-discharge system is presented. In this new reaction-discharge system, the APGD was operated in the gap between the surface of the flowing liquid electrode and the solid metallic electrode. In order to synthesize uniform AuNPs with defined optical and granulometric properties, the DOE and RSM methods were used for the multivariate optimization of the operating parameters of the developed reaction-discharge system, working with the flowing liquid anode or with the flowing liquid cathode. The AuNPs with the defined optical properties and morphology were produced under the optimal operating conditions. The validation of the process corroborated the proposed statistical models. To characterize the Au nanostructures produced under the optimal operating conditions, DLS, SEM, TEM, EDX and SAED were applied. The functionality of the surface of the resultant Au nanostructures was examined by applying ATR FT-IR spectroscopy in order to confirm the conjugation of GEL to their surface. Then, to

examine the APGD-liquid interactions, OES and spectrophotometric methods were used for the evaluation of the interactions leading to the formation of the AuNPs. Furthermore, the developed reaction-discharge system in which the APGD was operated between the surface of the flowing liquid anode and the metallic cathode was applied for the continuous-flow synthesis of the electrostatically-stabilized Ag nanostructures as well as the Ag nanostructures stabilized by GEL. The resultant AgNPs were characterized by UV/Vis absorption spectrophotometry, SEM, TEM, EDX and SAED. Then, to examine the APGD-liquid interactions, spectrophotometric methods were used for the evaluation of the interactions leading to the formation of the AgNPs.