



**UNIwersytet Jagielloński
w Krakowie**

**Wykorzystanie anodowych membran tlenku glinu
uzyskanych na drodze szoku potencjałowego do
otrzymywania nanostrukturalnych elektrod
Ag oraz AgPd mających zastosowanie w redukcji
halogenków alifatycznych**

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Anna Brudzisz

Rozprawa doktorska wykonana na
Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego
pod kierunkiem prof. dr hab. Grzegorza D. Sulki

Kraków 2019

Redukcja halogenków organicznych jest szczególnie interesującym zagadnieniem ze względu na możliwość jej zastosowania między innymi do usuwania zanieczyszczeń ze środowiska wodnego oraz w elektrosyntezie organicznej. Elektrokatalityczną redukcję halogenków organicznych prowadzi się najczęściej na elektrodach srebrnych, ze względu na znaczące obniżenie energii aktywacji reakcji, wynikające z interakcji redukowanej molekuly z powierzchnią tej elektrody. Jedną z najważniejszych wad procesu jest wysokie zapotrzebowanie energetyczne. Z tego powodu poszukiwanie nowych materiałów elektrodowych, dla których potencjał redukcji halogenków organicznych przesunięty jest w stronę mniej ujemnych wartości, prowadząc do zmniejszenia zapotrzebowania energetycznego, jest ważnym zagadnieniem badawczym. Jak dotąd pokazano, że rozwiązaniem może być zwiększenie stosunku powierzchni rzeczywistej do masy elektrody Ag (większa liczba centrów aktywnych) lub wprowadzenie dodatkowego materiału z wytworzeniem elektrody bimetalicznej (efekt synergii), na przykład AgPd. W niniejszej pracy zaproponowano zastosowanie elektrod z uporządkowanym układem nanodrutów metalicznych Ag i AgPd do elektroredukcji chloroformu w środowisku wodnym o pH zbliżonym do obojętnego. Aby badać złożony proces na skomplikowanych pod względem morfologii elektrodach, wybrano prostą modelową cząsteczkę chloroformu. Chloroform był wcześniej redukowany na elektrodach katalitycznych i niekatalitycznych, zarówno w środowisku wodnym jak i niewodnym.

Do syntezy elektrod z uporządkowanym układem nanodrutów Ag i AgPd zastosowano elektroosadzanie w porach matrycy (dwustronnie otwartej membrany anodowego, porowatego tlenku glinu). Elektroosadzanie w matrycy jest jedną z coraz bardziej popularnych metod syntezy nanodrutów, szczególnie metalicznych. Poprzez odpowiednie dobranie warunków elektroosadzania oraz parametrów geometrycznych matrycy możliwe jest precyzyjne zaprojektowanie m.in. morfologii, średnicy, długości oraz składu nanodrutów.

Jedną z najbardziej popularnych matryc do elektroosadzania nanomateriałów metalicznych i polimerowych jest membrana z porowatego tlenku glinu uzyskiwana w efekcie dwustopniowej anodyzacji oraz czasochłonnego trawienia chemicznego z zastosowaniem roztworów toksycznego chlorku rtęci(II). W celu znaczącego skrócenia czasu syntezy membran z porowatego tlenku glinu w niniejszej pracy wykorzystano metodę szoku potencjałowego jako alternatywę dla trawienia chemicznego. Metoda ta opiera się na zastosowaniu krótkiego pulsu napięcia międzyelektrodowego w elektrolicie zawierającym kwas chlorowy(VII) i etanol, co prowadzi do oddzielenia membran Al_2O_3 od substratu metalicznego w jednym, szybkim kroku. Z tego powodu podjęto się optymalizacji warunków metody szoku potencjałowego.

Celem niniejszej pracy doktorskiej było zastosowanie anodowych membran tlenku glinu, uzyskanych w wyniku szoku potencjałowego do otrzymywania elektrod z uporządkowanym układem nanodrutów Ag i AgPd oraz ich wykorzystanie do redukcji chloroformu w środowisku wodnym. Przeprowadzone badania składały się z trzech odrębnych, ale integralnych etapów: (i) optymalizacja warunków przeprowadzania syntezy membrany tlenku glinu metodą szoku potencjałowego, (ii) optymalizacja warunków elektroosadzania nanodrutów Ag i AgPd w porach tej membrany pełniącej rolę matrycy; (iii) badań dotyczących redukcji chloroformu w środowisku wodnym na zsyntezowanych elektrodach oraz litej elektrodzie Ag.

W pierwszym etapie badań zoptymalizowano warunki prowadzenia szoku potencjałowego. Jest to metoda pozwalająca na szybkie oddzielenie dwustronnie otwartej membrany porowatego tlenku glinu od substratu metalicznego. Zbadano w jaki sposób zmiany warunków prowadzenia procesu (liczba, wartość oraz czas trwania pulsów napięcia międzyelektrodowego) wpływają na efekt oddzielenia membrany oraz średnicę otwartych porów. Co więcej, sprawdzono jak grubość tlenku glinu oraz czas i warunki przechowywania próbek pomiędzy anodyzacją a procedurą szoku potencjałowego wpływają na wyżej wymienione parametry. Stwierdzono, że wartość pulsu napięcia międzyelektrodowego stosowanego podczas szoku potencjałowego musi być przynajmniej o 5 V wyższa od napięcia międzyelektrodowego użytego podczas anodyzacji, aby zapewnić efektywne oddzielenie membrany porowatego tlenku glinu od substratu metalicznego. Wraz ze wzrostem wartości pulsu napięcia międzyelektrodowego obserwowano wzrost średnicy otwartych porów, do 9 ± 3 nm (40 V) lub 15 ± 3 nm (60 V), odpowiednio w przypadku próbek anodyzowanych w kwasie siarkowym(VI) lub w kwasie szczawiowym. Czynnikiem, który w najbardziej znaczący sposób wpływał na wzrost średnicy otwartych porów jest czas trwania pulsu. Zaobserwowano, że wydłużenie czasu przechowywania próbek tlenku glinu pomiędzy anodyzacją a procedurą szoku potencjałowego powoduje zmniejszenie średnicy otwartych porów dla próbek uzyskanych przez anodyzację w kwasie siarkowym(VI) i zwiększenie tej średnicy dla próbek uzyskanych przez anodyzację w kwasie szczawiowym. Wraz ze wzrostem grubości warstwy tlenku glinu obserwowano nieznaczny spadek średnicy porów otwieranych w trakcie szoku potencjałowego. Zaproponowano mechanizm oddzielania membrany tlenku glinu od glinu w wyniku szoku potencjałowego. Podczas trwania szoku potencjałowego grubość warstwy zwartej na dnie porów zostaje zmniejszona w wyniku chemicznego i elektrochemicznego roztwarzania Al_2O_3 , co prowadzi do otwarcia porów. Elektrolit stosowany w procedurze szoku

potencjałowego wchodząc w kontakt z metalem, przyczynia się do polerowania powierzchni glinu w polu elektrycznym, co w efekcie prowadzi do oddzielenia membrany.

W drugim etapie badań optymalizowano warunki elektroosadzania nanodrutów Ag i AgPd w porach membrany tlenku glinu (o średnicy 56 nm) uzyskanej metodą szoku potencjałowego. W pierwszej kolejności zbadano jak tryb osadzania (stałoprądowe lub stałopotencjałowe), potencjał elektrody pracującej podczas osadzania (-0,4 – -1,2 V względem Pt) oraz czas osadzania (10 – 900 s) wpływają na morfologię oraz długość uzyskiwanych nanodrutów Ag. Wraz z wydłużaniem czasu osadzania oraz zwiększaniem wartości potencjału elektrody pracującej uzyskiwano wzrost długości nanodrutów, ale jednocześnie spadek wydajności prądowej osadzania. Następnie określono jak na morfologię, długość, skład i strukturę krystaliczną nanodrutów AgPd wpływają warunki elektroosadzania: (i) potencjał elektrody pracującej (-0,4 – -1,2 V względem nasyconej elektrody kalomelowej) oraz (ii) skład kąpeli (1 – 15 mM Pd(NO₃)₂, 0 – 15 mM AgNO₃, 1 M NH₄NO₃, pH = 8,0). W efekcie elektroosadzania uzyskiwano nanodrutu AgPd o strukturze polikrystalicznej, będące stałym roztworem AgPd. Wraz ze zwiększaniem potencjału elektrody pracującej przy którym prowadzono elektroosadzanie zaobserwowano wzrost długości nanodrutów oraz wzrost zawartości Pd w nanodrutach AgPd. Zmniejszanie stosunku Pd²⁺/Ag⁺ w kąpeli do osadzania prowadziło do wzrostu zawartości Ag w nanodrutach AgPd, oraz zwiększenia ich długości i zmniejszenia średnicy.

Ostatnia część badań dotyczyła redukcji chloroformu w środowisku wodnym na elektrodach: (i) z litego srebra, oraz z uporządkowanym układem nanodrutów (ii) Ag i (iii) AgPd. Zbadano przebieg zależności gęstości prądu w funkcji zmian potencjału elektrody pracującej w wodnych roztworach elektrolitu podstawowego (0,05 M KClO₄, NaClO₄, Na₂HPO₄, NaH₂PO₄) przy wybranych szybkościach skanowania (25 – 200 mV s⁻¹). Na podstawie tych pomiarów wyznaczono potencjał oraz wartość gęstości prądu katodowego piku redukcji chloroformu. Dla wszystkich stosowanych elektrolitów obserwowano jeden nieodwracalny pik redukcji chloroformu, którego potencjał przesuwiał się w stronę bardziej ujemnych wartości wraz ze zwiększaniem szybkości skanowania. Na podstawie wyznaczonych wartości współczynników przejścia, stwierdzono, że redukcja chloroformu w środowisku wodnym o pH zbliżonym do obojętnego zachodzi zgodnie ze skoordynowanym mechanizmem przeniesienia elektronu. Przeprowadzono także redukcję chloroformu na elektrodach z uporządkowanym układem nanodrutów Ag i AgPd w 0,05 M wodnym roztworze KClO₄. Do przeprowadzenia wstępnych pomiarów redukcji chloroformu wybrano nanodrutu AgPd

uzyskiwane w wyniku osadzania przy stałym potencjale $-0,8\text{ V}$ względem nasyconej elektrody kalomelowej, z kąpeli o składzie $10\text{ mM Pd(NO}_3)_2$, 5 mM AgNO_3 , $1\text{ M NH}_4\text{NO}_3$ ($\text{pH} = 8,0$). Zastosowane warunki elektroosadzania pozwoliły na uzyskiwanie nanodrutów bimetalicznych o pożądanej morfologii oraz stosunku procentu atomowego Pd/Ag wynoszącego $1,35 \pm 0,03$. Stwierdzono, że potencjał piku redukcji chloroformu na tych elektrodach ulega przesunięciu w stronę mniej ujemnych wartości, do 220 mV względem Ag|AgCl|3M NaCl, w porównaniu do redukcji na elektrodzie z litego Ag. Zbadano również, jak potencjał i gęstość prądu piku redukcji na elektrodach z litego Ag i z uporządkowanym układem nanodrutów Ag zależy od stężenia chloroformu w elektrolicie ($1,03 - 8,26\text{ mM}$). Zaobserwowano liniową zależność gęstości prądu piku redukcji chloroformu w badanym zakresie stężeń. Stwierdzono, że zsyntezowane elektrody z uporządkowanym układem nanodrutów Ag i AgPd są obiecującymi materiałami elektrodowymi do redukcji halogenków alifatycznych, ze względu na przesunięcie potencjału redukcji.