

Gliwice, 22.09.2019

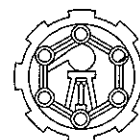
Recenzja
pracy doktorskiej Pani mgr Anny Brudzisz
pt.

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

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska mgr Anny Brudzisz pt. „*Wykorzystanie anodowych membran tlenku glinu uzyskanych na drodze szoku potencjałowego do otrzymywania nanostrukturalnych elektrod Ag oraz AgPd mających zastosowanie w redukcji halogenków alifatycznych*” została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego pod kierownictwem prof. dr hab. Grzegorza Sulki.

Jest to bardzo obszerna praca eksperymentalna, w której Doktorantka skupiła się na opracowaniu warunków oddzielania membran Al_2O_3 od podłoża, następnie wykorzystaniu ich do wytwarzania nanodrutów, które z kolei mogą służyć do redukcji wybranych związków organicznych. Rozprawa ta sprawnie łączy w sobie kilka dziedzin, tj. inżynierię materiałową, chemię i elektrochemię. Jest to opracowanie leżące w obszarze badań podstawowych, lecz z propozycją wykorzystania uzyskanych wyników w praktyce.

Przedmiotem badań Doktorantki jest wytworzenie katod o właściwościach elektrokatalitycznych mogących znaleźć zastosowanie do budowy sensorów lub oczyszczania wód poprzez redukcję zawartych w nich związkach organicznych. W mojej ocenie realizowane badania leżą w nurcie nowoczesnej elektrochemii. Obecny trend w nauce prowadzi do otrzymywania materiałów o rozmiarach nanometrycznych. Dzięki temu zyskują one właściwości nieosiągalne dla klasycznych tworzyw. Widoczne jest to w szczególności, w przypadku modyfikacji powierzchni elektrod. Wytworzenie na nich nanostruktur, czy to poprzez modyfikację materiału podłoża, czy różnego rodzaju funkcjonalizację powierzchni, prowadzi do zwiększenia na niej liczby centrów aktywnych. To z kolei może poprawiać, lub wręcz sprawiać, że elektroda będzie miała właściwości elektrokatalityczne. Elektrody z powierzchnią o nanostrukturalnej topografii z powodzeniem mogą być stosowane do budowy sensorów



elektrochemicznych dedykowanych do oznaczania wybranych substancji. Można je także stosować do selektywnej elektrosyntezy związków organicznych. Jeśli elektrody umożliwią tańsze, niż sposoby konwencjonalne, usuwanie zanieczyszczeń z roztworów wodnych warto się także nad takimi zastosowaniami pochylać. W mojej ocenie tematyka ta jest bardzo ciekawa, lecz obecnie bardzo trudna do realizacji przemysłowej, przede wszystkim ze względów ekonomicznych.

Układ ocenianej rozprawy doktorskiej jest typowy. Doktorantka wprowadza czytelnika w pracę wstępem i dokonuje przeglądu literaturowego, następnie formułuje cel pracy i hipotezy badawcze. W kolejnym kroku szczegółowo opisuje stosowane metody badawcze, a później wyniki badań i ich dyskusję. Rozprawę kończy wnioskami i perspektywami na przyszłość.

Jako cel pracy Doktorantka postawiła sobie wykorzystanie anodowych membran tlenku glinu uzyskanych na drodze szoku potencjałowego do otrzymywania elektrod z uporządkowanym układem nanodrutów Ag i AgPd oraz wykorzystanie możliwości zastosowania tych elektrod do redukcji chloroformu w środowisku wodnym. Tak przyjęty cel główny następnie uszczegóławia. Należy zwrócić uwagę, iż Doktorantka dzieli pracę badawczą na trzy różne obszary – oddzielanie membran, wytwarzania nanodrutów, redukcja chloroformu, których realizacja pozwala na osiągnięcie celu głównego.

W literaturowej części pracy Doktorantka przybliży szczegółowo czytelnikowi genezę badań nad elektrodami do redukcji związków organicznych. Ponieważ działa w trzech różnych obszarach to do każdego z nich można znaleźć adekwatny wstęp literaturowy. W pierwszej kolejności przybliżone są aspekty redukcji elektrochemicznej związków organicznych, a w szczególności halogenków. Opisuje tu wpływ różnych czynników, np. rodzaju rozpuszczalnika, elektrolitu podstawowego, rodzaju materiału elektrodowego, na proces elektroredukcji. Już praktycznie w tej części wyraźnie zarysowuje się problem badawczy podjęty w ocenianej pracy. Kolejne rozdziały dotyczą wytwarzania elektrod nanostrukturalnych, począwszy od otrzymywania membrany Al_2O_3 o żądanych parametrach, a kończąc na syntezie nanodrutów Ag i AgPd. Przybliżone zostały tu metody wytwarzania membran Al_2O_3 pod kątem zastosowania ich do otrzymywania wysokiej jakości nanodrutów. Doktorantka porusza tu bardzo istotne kwestie oddzielania membran od podłoża Al. Uważam, że przegląd literaturowy został zrobiony bardzo przejrzyście i wnikliwie (ponad 300 pozycji literaturowych), i należałoby zastanowić się nad napisaniem artykułu przeglądowego.

Cześć doświadczalna jest opisana klasycznie. Doktorantka bardzo szczegółowo opisuje każdy z etapów pracy i co najważniejsze jasno nakreśla plan badań. Cześć ta podzielona jest na trzy zasadnicze podrozdziały – materiały, procesy, charakterystyka. Scharakteryzowane zostały procedury otrzymywania membran z tlenku glinu, oddzielania ich od podłoża Al, następnie trawienia mokrego i w końcu wytwarzania elektrod nanometrycznych. Zarówno membrany, jak i otrzymane nanodruły Ag i Ag Pd poddane zostały typowym badaniom materiałowym. Zastosowano takie metody jak wysokorozdzielcza skaningowa mikroskopia elektronowa, mikroanaliza rentgenowska, dyfraktometria promieniowania rentgenowskiego oraz transmisyjna mikroskopia elektronowa. Do testów elektrochemicznych elektrod Ag i AgPd została wykorzystana woltamperometria cykliczna i liniowa.

Wyniki badań i ich omówienie stanowią kolejny etap pracy. Na początku opisany jest wpływ parametrów elektrochemicznych w metodzie szoku potencjałowego na jakość uzyskanych

membran Al_2O_3 (grubość, średnicę porów w warstwie górnej i dolnej). Następnie Doktorantka opracowała warunki poszerzania porów poprzez mokre trawienie. Wyraźnie wykazała wpływ rodzaju kwasu, w którym anodowane było podłoże Al, na właściwości wytworzonego tlenku glinu. Było to niezwykle ważne, ponieważ od jakości Al_2O_3 zależały dalsze kroki. Bardzo cenne jest także zaproponowanie mechanizmu szoku potencjałowego. W następnym kroku opisane są wyniki elektroosadzania nanodrutów Ag i AgPd. Nanodruty osadzone były w warunkach galwano- lub potencjostatycznych. Do osadzania srebra doktorantka używała kąpeli handlowej, natomiast do osadzania stopu kąpeli sporządzonej samodzielnie. W przypadku stopu określiła wpływ składu kąpeli na jego skład chemiczny. Elektrody zostały następnie zbadane pod kątem elektrochemicznej redukcji chloroformu, w tym jako potencjalne sensory.

Na końcu rozprawy Doktorantka podsumowuje całą pracę i wskazuje na konieczność wykonania dodatkowych badań w przyszłości.

Przedstawiona do recenzji rozprawa jest ciekawym opracowaniem naukowym. Jest ona bardzo logicznie zaplanowana i zrealizowana. Doktorantka opanowała szereg technik badawczych i analitycznych, poczynając od wytwarzania membran Al_2O_3 i ich charakterystyki, aż po wykonanie elektrod i ich testy. Realizacja założonego i do tego bardzo obszernego programu badań z pewnością wymagała dużego zaangażowania i wkładu pracy Doktorantki. Rozprawa została napisana w przystępny sposób, a jej szata edytorska jest przejrzysta.

Jak w każdej rozprawie doktorskiej, i w tej znalazły się pewne niejasności i niedomówienia, które Doktorantka powinna wyjaśnić:

1. str. 13 – stosunek powierzchni rzeczywistej elektrody do jej masy raczej nie jest dobrym wskaźnikiem do charakterystyki elektrod litych,
2. str. 16 – jeśli do degradacji cząstek stosowany jest proces redukcji katodowej to raczej powinno wspominać się o braku silnych reduktorów, a nie reduktorów,
3. str. 24 – czy stosowany parametr diagnostyczny (różnica potencjałów) jest uogólniony, czy można go używać jedynie do elektrod srebrnych. Jak rozwinięcie powierzchni elektrod Ag wpływa na nadpotencjał wydzielania wodoru? Często jest to jeden z głównych wyznaczników stosowania materiału elektrodowego w procesach redukcji elektrochemicznej,
4. str. 28 – w tabeli zebrano potencjały redukcji odniesione do NEK. Badania prowadzone były w różnych środowiskach, w większości niewodnych. Czy potencjały podane w tabeli przeliczano? Do badań w środowiskach niewodnych bardzo często stosuje się elektrody pseudoreferencyjne, których potencjał bardzo trudno odnieść do potencjału rejestrowanego w środowisku wodnym,
5. str. 64 – dlaczego jako katodę stosowano blaszkę ołowianą?
6. str. 67 i dalej – nie podaje się ujemnych wartości gęstości prądu. Raczej stosuje się zwroty katodowa lub anodowa gęstość prądu,
7. czy próbowano osadzać nanodruty przy innych wartościach gęstości prądu?
8. str. 127 – obecność węgla jest normalna, oprócz wymienionych zanieczyszczeń może pochodzić on także z powietrza i z samego mikroskopu,
9. jaka była wydajność prądowa elektroosadzania stopu AgPd?
10. str. 159 - Doktorantka wspomina, iż obniżenie potencjału reakcji redukcji sugeruje obniżenie zapotrzebowania energetycznego procesu. Oczywiście chodzi o wartość

bezwzględnej potencjału, ponieważ obniżenie potencjału redukcji powoduje skutek wręcz odwrotny. W rozprawie mile widziana byłaby też informacja co składa się na zapotrzebowanie energetyczne procesu elektrochemicznego.

Drobnych błędów nie wykazuję, gdyż nie mają one najmniejszego wpływu na jakość pracy.

Wnioski końcowe

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska leży w obszarze badań podstawowych. Zawiera ona w swojej treści elementy nowości naukowej i stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego. Doktorantka wykazała się znajomością licznych technik badawczych, a co najważniejsze umiejętnością samodzielnego prowadzenia pracy naukowej. Wyniki Jej pracy, a także te powstałe w wyniku współpracy z innymi naukowcami zostały opublikowane na bardzo dobrym poziomie w czasopiśmie listy JCR. Były także licznie prezentowane na konferencjach.

Moja ocena pracy jest jednoznacznie pozytywna, a przedstawione uwagi są dyskusyjne. W związku z powyższym stwierdzam, że rozprawa doktorska Pani mgr Anny Brudzisz spełnia wymogi pracy doktorskiej, o których mowa w Art. 13.1. Ustawy o stopniach naukowych i tytułach naukowych oraz o stopniach i tytułach w zakresie sztuki. Wnoszę zatem do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego o dopuszczenie Pani mgr Anny Brudzisz do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Prowadzone przez Doktorantkę badania są bardzo istotne z punktu widzenia inżynierii materiałowej (wytwarzanie elektrod) oraz elektrochemii. Opracowane elektrody mogą znaleźć zastosowanie do wytwarzania sensorów elektrochemicznych, co jest obecnie trendem w nauce światowej. Mając na uwadze poziom naukowy przeprowadzonych badań, ich zakres, przygotowanie teoretyczne, a także bardzo dobry dorobek naukowy Doktorantki wnoszę do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego o wyróżnienie rozprawy Pani mgr Anny Brudzisz.

Wojciech Siem