



Prof. dr hab. Magdalena Skompska
Kierownik Pracowni Elektrochemii
Uniwersytet Warszawski
Wydział Chemii
ul. Pasteura 1, 02-093 Warszawa,
tel.: 22 55 26 411
e-mail: mskomps@chem.uw.edu.pl



Warszawa, 02.10.2019

Recenzja pracy doktorskiej Pani magister Anny Brudzisz

Nanocząstki srebra i bazujące na nich kompozyty są przedmiotem intensywnych badań ze względu na ich bardzo dobre właściwości katalityczne, dobrą stabilność i stosunkowo prostą syntezę. Z literatury wiadomo, że połączenie Ag z metalami takimi jak Pd, Cu czy Au pozwala uzyskać efekt synergii w reakcjach elektrokatalitycznych. Działanie katalizatora może być wzmocnione poprzez znaczne rozwinięcie jego powierzchni, a tym samym zwiększenie liczby miejsc aktywnych katalitycznie w stosunku do jego całkowitej masy. W tym kierunku poprowadziła swoje badania Pani magister Anna Brudzisz w pracy doktorskiej pt.: „Wykorzystanie anodowych membran tlenku glinu uzyskanych na drodze szoku potencjałowego do otrzymywania nanostrukturalnych elektrod Ag oraz AgPd mających zastosowanie w redukcji halogenków alifatycznych”. Praca ta została wykonana na Wydziale Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, w Zakładzie Chemii Fizycznej i Elektrochemii pod kierunkiem prof. dr hab. Grzegorza Sulki.

Przedłożona do oceny rozprawa doktorska Pani mgr Anny Brudzisz liczy 160 stron tekstu i ma standardowy układ z podziałem na część literaturową (44 strony) i część doświadczalną obejmującą metodykę badań (11 stron) oraz dyskusję uzyskanych wyników (86 stron). *Bibliografia* obejmuje imponującą liczbę (310) odnośników literaturowych.

W części literaturowej rozprawy Autorka przybliżyła najważniejsze zagadnienia związane z eksperymentalną częścią swojej pracy, a więc proces elektrochemicznej redukcji halogenków organicznych i syntezę układów, które posłużą jej jako katalizatory tego procesu. Opisy są klarowne i na pochwałę zasługuje skrupulatny przegląd dotychczasowych doniesień literaturowych. Do tej części pracy mam kilka małych uwag.

- Na stronie 17 przedstawione zostały 2 alternatywne mechanizmy redukcji halogenków organicznych: stopniowy (dwuetapowy) i skoordynowany (jednoetapowy). Przy mechanizmie skoordynowanym w zapisie reakcji (3) strzałka powinna być skierowana tylko w jedną stronę, ponieważ proces jest nieodwracalny.
- Kryterium diagnostycznym, służącym do określenia typu mechanizmu, jest wartość współczynnika przejścia (α), który, jak pisze Autorka, lokalizuje położenie bariery energetycznej na współrzędnej reakcji. To prawda, choć bardziej adekwatne byłoby odniesienie współczynnika α do symetrii bariery energetycznej.
- Zdanie na stronie 18: „Stosowanie równań (4) i (5) dla wyznaczenia współczynnika α możliwe jest w przypadku reakcji kontrolowanej transportem masy (dyfuzja), lecz nie jest możliwe, jeśli szybkość reakcji zależy głównie od kinetyki redukcji” wymaga uściślenia, ponieważ sytuacja odnosi się do procesów całkowicie nieodwracalnych, gdy proces jest *wciąż* kontrolowany dyfuzyjnym transportem masy.

Ponadto, do wzoru (4) wkradł się błąd, ponieważ stała w liczniku powinna wynosić 1,15, a nie 1,51. Jeśli Doktorantka stosowała wzór (4) podany na stronie 18, to obliczone wartości współczynnika α są zawyżone.

W Rozdziale 2.2 części literaturowej podane zostały najważniejsze informacje dotyczące warunków stosowanych w trakcie anodyzacji folii aluminiowej w celu uzyskania wysoce uporządkowanych, a nie, cytuję „wysoko uporządkowanych”, heksagonalnych komórek Al_2O_3 i metod oddzielania wytworzonej membrany od podłoża. Rozdział ten jest dobrze napisany i

dostarcza czytelnikowi rzetelnych informacji na temat trudnej preparatyki matryc i syntezy nanodrutów.

Bazując na dokonanym przeglądzie literatury Doktorantka sformułowała hipotezy badawcze i przedstawiła szczegółowe cele pracy. Hipotezy te nie są zbyt oryginalne, ponieważ jest dość oczywiste, że morfologia i skład nanodrutów będą uzależnione od warunków elektroosadzania, a gęstość prądu redukcji chloroformu będzie zależeć od jego stężenia w roztworze. Nie mam natomiast zastrzeżeń do szczegółowych celów pracy, które dobrze zostały postawione by zrealizować główny cel pracy, sformułowany w tytule rozprawy doktorskiej.

W Rozdziale 4. Doktorantka przedstawiła szczegółowo procedury zastosowane w pracy eksperymentalnej. Moje pytania do tej części rozprawy wynikają głównie z chęci poznania różnych szczegółów dotyczących przeprowadzonych badań.

1. Autorka podaje grubość membrany Al_2O_3 z dokładnością do jednej dziesiątej mikrometra (dla grubości rzędu 40-50 μm). W jaki sposób wykonano te pomiary i czy wytworzona warstwa miała idealnie równe brzegi by taka dokładność była uzasadniona?
2. Czy niska temperatura (5 $^\circ\text{C}$) w trakcie przechowywania membran ma wpływ na ich zachowanie w dalszych etapach pracy? Czy były przeprowadzone takie badania?
3. W trakcie elektrosyntezy nanodrutów stosowano drut Pt jako elektrodę pseudo-referencyjną. Dlaczego nie była to elektroda kalomelowa, którą stosowano przy osadzaniu drutów AgPd? Jaki był potencjał elektrody Pt względem NEK? Szkoda, że dla łatwiejszego porównania potencjał na wszystkich wykresach nie został odniesiony do tej samej elektrody odniesienia (NEK).

Wyniki badań własnych Doktorantka przedstawiła i przedyskutowała w Rozdziale 5. Membrany Al_2O_3 zostały wytworzone poprzez dwustopniową anodyzację folii Al w kwasie siarkowym (VI) lub w kwasie szczawiowym. Te dwa typy membran różniły się średnicą porów (odpowiednio 20 nm i 50 nm). Czy wiadomo co jest przyczyną tej różnicy? Obie membrany poddawano następnie procesowi oddzielania od podłoża stosując szok potencjałowy. Doktorantka zbadała jak na morfologię oddzielonej warstwy i średnicę otwartych porów wpływa wartość, czas trwania i liczba (a nie ilość) następujących po sobie pulsów napięcia, a także inne parametry takie, jak czas i sposób przechowywania próbek anodowego tlenku glinu między jego syntezą a szokiem potencjałowym oraz grubość oddzielanej warstwy. Wyniki wszystkich badań zostały udokumentowane w postaci bardzo dobrych jakościowo zdjęć próbek obrazowanych mikroskopem SEM oraz odpowiednich wykresów.

Na stronie 82 Doktorantka wyjaśnia wpływ warunków (czas i działanie wilgoci) przechowywania próbek na maksymalną gęstość prądu mierzoną w trakcie szoku potencjałowego, posługując się modelem, cytując „skomplikowanego” kondensatora. Wydaje mi się, że użyto niewłaściwego określenia i ten „skomplikowany” kondensator to w istocie elektryczny schemat zastępczy, zawierający więcej niż jeden kondensator. Szkoda, że dla lepszego zrozumienia tego opisu Autorka nie przedstawiła jednego ze schematów zastępczych proponowanych w literaturze.

Analogiczne badania zostały przeprowadzone dla membrany otrzymanej przez trawienie folii aluminiowej w roztworze 0,3 M kwasu szczawiowego. Ważnym dla lepszego zrozumienia procesu delaminacji membrany Al_2O_3 jest rozdział 5.1.3, w którym Doktorantka proponuje mechanizm tego procesu.

Kolejnym etapem był proces poszerzania porów membrany poprzez trawienie chemiczne. Zauważono tu różnice w czasie potrzebnym by nastąpiło wyrównywanie średnic porów po obu stronach membrany: 5 minut dla próbek AAO-SA i 25 min dla AAO-OA. Co jest przyczyną tych rozbieżności? Dlaczego szybkość zwiększania średnicy górnej strony membrany jest dla tych próbek znacząco różna?

W Rozdziale 5.4 zostały przedstawione i przedyskutowane wyniki osadzania nanodrutów srebrnych w matrycy AAO-OA w warunkach stałoprądowych oraz przy stałym potencjale. Szkoda, że Autorka nie przedstawiła zależności prądowo-napięciowych, na podstawie których

określić można optymalną gęstość prądu lub potencjał osadzania zwłaszcza, że dość nietypowo elektrodą odniesienia była pseudo-odwracalna elektroda Pt. W obu przypadkach wydajność elektroosadzania znacznie odbiegała od 100 % z powodu niewystarczająco szybkiej dyfuzji jonów Ag^+ (w postaci kompleksu cyjankowego) do wnętrza porów. Czy na wzrost wydajności można by wpłynąć stosując metodę pulsową tak, by w czasie upływającym między kolejnymi pulsami następowało uzupełnienie stężenia prekursora wewnątrz porów?

W wyniku osadzania srebra w porach matrycy uzyskano dobrze upakowane, jednorodne pod względem średnicy nanodrutu Ag. Po usunięciu matrycy, nanodrutu o większej długości ulegały agregacji tworząc pęczki nanodrutów. Doktorantka przypisuje ten efekt napięciem powierzchniowym rozpuszczalnika. Nie wiem co Autorka miała na myśli tak twierdząc, ale wydaje mi się, że w tym przypadku kluczowe znaczenie może mieć nadmiar energii powierzchniowej atomów zlokalizowanych na końcach nanodrutów.

W przypadku osadzania drutów bimetalicznych zdecydowano się na zastosowanie prekursorów w postaci amoniakalnych kompleksów srebra i palladu. W tej części pracy zastosowano również inną elektrodę odniesienia (NEK) i powstaje pytanie w jaki sposób bez przeprowadzenia badań chronowoltamperometrycznych dokonano doboru odpowiedniego potencjału elektroosadzania. Jak wynika z krzywych przedstawionych na Rysunku 51 w zakresie potencjałów od -1,0 V do -1,2 V zachodzą istotne zmiany w charakterze procesu elektroosadzania i zależności chronowoltamperometryczne pomogłyby w lepszym poznaniu istoty tych różnic. Pomocne byłoby również przeprowadzenie analogicznych badań elektrosyntezy nanodrutów palladowych.

Aby sprawdzić rozkład pierwiastków w próbce wykonane zostały mapy EDS (Rys. 54). Na tej podstawie określono procent wagowy Ag i Pd w nanodrutach. Szkoda, że nie wykonano mapowania wzdłuż nanodrutów, by określić rozkład pierwiastków w pojedynczych nanodrutach oraz powiązać te informacje z procesem ich wzrostu. Te dane byłyby interesujące zwłaszcza dla różnych stosunków stężeń obu prekursorów lub/i dla różnych potencjałów.

Nanodrutu Ag otrzymane potencjostatycznie z kąpeli cyjankowej (Rys. 48) wyglądają inaczej niż te uzyskane z kompleksu amoniakalnego zawierającego niewielki dodatek Pd. Dlatego nasuwa się pytanie, czy przeprowadzone zostały również analogiczne badania osadzania nanodrutów Ag z amoniakalnego kompleksu srebra bez obecności prekursora palladowego? Ponadto, ponieważ w obu przypadkach różna była również elektroda odniesienia, nie jest jasne, czy te różnice wynikają z innej kąpeli do osadzania, obecności drugiego pierwiastka, czy też innego potencjału osadzania.

Zwieńczeniem pracy było zastosowanie przez Doktorantkę nanodrutów Ag i AgPd do redukcji chloroformu. Godna pochwały jest staranność w opracowaniu metodologii i w przeprowadzeniu badań. Doktorantka precyzyjnie ustaliła czas potrzebny do osiągnięcia równowagi adsorpcyjnej, jak również opracowała metodę oczyszczania powierzchni nanodrutów z zaadsorbowanych produktów redukcji chloroformu lub samego chloroformu. Następnie przeprowadziła systematyczne badania w kilku elektrolitach podstawowych, KClO_4 , NaClO_4 , NaH_2PO_4 oraz Na_2HPO_4 , w dość szerokim zakresie szybkości polaryzacji elektrody (25-200 mV s^{-1}), stosując procedurę czyszczenia i adsorpcji przed każdym z tych pomiarów.

Zależności chronowoltamperometryczne zarejestrowane przy różnych szybkościach przemiatań posłużyły Doktorantce do wyznaczenia współczynnika przejścia α . Trochę nie rozumiem, dlaczego Autorka przedstawiła tylko zależności natężenia prądu piku redukcji chloroformu w funkcji pierwiastka z szybkości przemiatań, a pominęła wykresy zależności potencjału piku od szybkości przemiatań, z których wyznaczany był współczynnik α . Doktorantka komentując dane przedstawione w Tabeli 10 zwraca uwagę na różnice w wartościach potencjałów piku redukcji i współczynnika α dla różnych elektrolitów, pomijając wpływ pH. Ponieważ najmniejszy współczynnik α uzyskano w roztworach o pH 4,6, pośredni dla pH między 6 a 7 i największy dla pH 9,4 (dwukrotnie większy niż dla pH 4,6), wydaje mi się, że wpływ pH nie jest jednak zaniedbywalny.

Do badań reakcji elektrokatalitycznej redukcji chloroformu na nanodrutach Ag wybrano jeden elektrolit, KClO_4 . Z krzywych woltamperometrycznych przedstawionych na Rys. 69 wynika, że przy potencjałach mniej ujemnych od -0.4 V przebiega jakiś dodatkowy proces elektroredukcji. Czy wiadomo co to za reakcja?

Analogiczne badania przeprowadzone na nanodrutach AgPd nie wykazały przewagi układów bimetalicznych nad nanodrutami z samego Ag w reakcji redukcji chloroformu. Doktorantka zasugerowała jednak, że nanodrut AgPd mogą znaleźć zastosowanie jako sensory H_2O_2 lub do elektrokatalitycznego utleniania metanolu.

Podsumowanie

Jestem pod wrażeniem szerokiego zakresu przeprowadzonych badań i bardzo dobrego warsztatu Doktorantki. Przedstawione przeze mnie uwagi krytyczne nie pomniejszają wysokiej wartości merytorycznej rozprawy. Część z postawionych przeze mnie pytań można potraktować jako sugestie i zachęta do podjęcia dodatkowych badań w celu lepszego poznania charakteru przebiegających procesów. Perspektywy dalszych badań zostały trafnie zarysowane przez samą Doktorantkę w ostatnim rozdziale rozprawy.

Praca od strony redakcyjnej i językowej jest również bardzo starannie przygotowana i czyta się ją z przyjemnością. Wykresy są bardzo czytelne, a zdjęcia SEM są wysokiej jakości.

Ważnym podkreśleniem jest fakt, że wyniki badań przeprowadzonych przez mgr Annę Brudzisz zostały opublikowane w trzech pracach, które ukazały się w czasopiśmie o wysokim IF (4,18 i 5,38) oraz w trzech rozdziałach w książkach. Doktorantka jest również współautorką trzech innych publikacji niezwiązanych ściśle z tematem rozprawy.

W mojej ocenie rozprawa doktorska 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” **spełnia wszystkie wymagania wynikające z Ustawy o stopniach i tytule naukowym z dnia 14 marca 2003 (Dz. Ustaw z dnia 16 kwietnia 2003 r. z późniejszymi zmianami) i dlatego wnoszę o dopuszczenie Doktorantki do dalszych etapów procedury doktorskiej.**

