

Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.:

**„Elektrosynteza związków srebra(II), ich charakterystyka fizykochemiczna oraz wykorzystanie do neutralizacji związków szkodliwych dla środowiska naturalnego”**

Promotorzy pracy: prof. dr. hab. Wojciech Grochala (CeNT UW)  
dr. hab. Rafał Jurczakowski (Wydział Chemii UW)

W ostatnich latach obserwuje się gwałtowny wzrost zanieczyszczenia środowiska naturalnego związany z rozwojem technologicznym, rosnącą liczbą ludności oraz nieprzemyślaną działalnością człowieka. Do grupy najbardziej niebezpiecznych toksyn należą tzw. trwałe zanieczyszczenia organiczne (TZO lub POP, ang. *Persistent Organic Pollutants*). Są to bierne chemicznie związki pochodzenia syntetycznego, które akumulują się w środowisku naturalnym oraz tkankach zwierzęcych i ludzkich. Spalanie tych związków prowadzi do powstawania dioksyn i furanów, które również zaliczane są do grupy TZO. Jednym ze sposobów ich neutralizacji jest mediacyjna kataliza elektrochemiczna, w której TZO mogą być utleniane poprzez mediator redoks regenerowany na powierzchni elektrody. W celu całkowitego utlenienia (spalenia) toksyn konieczne jest użycie mediatorów o możliwie najsilniejszych właściwościach utleniających, tj. charakteryzujących się wysokim potencjałem formalnym.

Celem przedstawionych w dysertacji badań jest przygotowanie, charakterystyka i zastosowanie nowego katalizatora mediacyjnego do procesu elektrochemicznego spalania (ang. *Electrochemical Combustion*) trwałych zanieczyszczeń organicznych. W tym celu zbadałem elektrotlenianie srebra(I) w stężonym kwasie siarkowym(VI) oraz przeprowadziłem kompleksową charakterystykę fizykochemiczną otrzymanych związków srebra(II). Po raz pierwszy wykazałem bardzo silny wpływ kwasowości Hammetta na potencjał formalny pary redoks Ag(II)/Ag(I). Odkrycie tego wpływu pozwoliło na zaprojektowanie układu, w którym potencjał formalny mediatora wolnorodnikowego  $[Ag(HSO_4)_2(H_2SO_4)_2]^+$  osiągał nawet 2,9 V względem standardowej elektrody

wodorowej (SHE). Jest to wartość wyższa od potencjału obecnie stosowanych układów opartych na Ag(II) o blisko 1 V, co czyni zaproponowany układ najsilniejszym znanym utleniaczem niezawierającym fluoru. Ponadto, długi czas życia zaproponowanego rodnikowego utleniacza, który jest rzędu sekund, umożliwia jego wykorzystanie w układach, w których etap chemiczny następuje w układach heterogenicznych na granicy faz gaz/ciecz, ciecz/ciecz i ciecz/ciało stałe.

W pracy przeprowadziłem badania aktywności katalitycznej związków Ag(II) wykorzystując klasyczne metody elektrochemiczne oraz elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną, EIS (ang. *Electrochemical Impedance Spectroscopy*). W celu analizy danych konieczne było wyprowadzenie modelu teoretycznego opisującego impedancję procesów elektrokatalitycznych z udziałem mediatora redoks. W modelu tym w sposób ścisły opisałem po raz pierwszy analityczną postać impedancji układu elektrochemicznego, kontrolowanego jednocześnie przez kinetykę przeniesienia elektronu, dyfuzję i kinetykę reakcji chemicznej. W modelu tym wyprowadziłem analityczną postać wszystkich elementów obwodu zastępczego. Wykazałem również, że kluczowe parametry układów katalitycznych, takie jak stałe szybkości homo- i heterogeniczna, stosunek współczynników dyfuzji mogą być łatwo wyznaczone nawet z pojedynczego widma impedancyjnego.

Niezbędne było również wprowadzenie nowego elementu impedancyjnego (funkcji transferu). Element ten został wprowadzony do komercyjnego programu do analizy widm impedancyjnych - ZView® firmy Scribner Associates, Inc. jako impedancja PJ (Połczyńskiego-Jurczakowskiego). Wyprowadzony w pracy model reakcji katalitycznych z udziałem mediatora redoks został z sukcesem zweryfikowany eksperymentalnie na przykładzie reakcji Fentona. Opisałem sposób wyznaczenia wszystkich parametrów kinetycznych i termodynamicznych reakcji EC'. Po raz pierwszy dla reakcji Fentona wyznaczyłem stałą szybkości reakcji heterogenicznej, oba współczynniki dyfuzji mediatora redoks oraz współczynniki przeniesienia elektronu. Należy podkreślić, że przedstawiona w tej części pracy analiza ma znaczenie ogólne i może być stosowana do opisu wszystkich procesów elektrokatalitycznych z udziałem mediatora redoks. Model ten stanowi więc nowe narzędzie badawcze do termodynamicznej i kinetycznej analizy procesów mediacyjnych.

Na podstawie wyprowadzonego modelu impedancyjnego przedstawiłem interpretację widm impedancyjnych uzyskanych dla elektrotleniania srebra(I) w kwasie siarkowym(VI).

Potwierdziłem mechanizm elektROUTLENIANIA srebra(I) z utworzeniem formy Ag(II). Ponadto analiza impedancyjna ujawniła istnienie drugiego procesu elektrokatalitycznego (EC') przy potencjale 3,25 V względem SHE, odpowiadającego najprawdopodobniej tworzeniu srebra trójwartościowego. Należy podkreślić, że taki hybrydowy układ zawierający trzy silne utleniacze (Ag(II), HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> i Ag(III)) o różnym charakterze chemicznym, może być wyjątkowo skuteczny w mediacyjnym utlenianiu elektrochemicznym najbardziej trwałych zanieczyszczeń środowiska naturalnego. Dotychczas wykazałem bardzo wysoką aktywność elektrokatalityczną Ag(II) w procesie spalania elektrochemicznego modelowych cząsteczek organicznych oraz związku z grupy TZO (1,2-dichlorobenzenu). Stosując metodę różnicowej elektrochemicznej spektrometrii mas (DEMS) monitorowałem lotne produkty reakcji utleniania mediacyjnego, a otrzymane przeze mnie wyniki wskazują na możliwość całkowitego utlenienia kwasu octowego i 1,2-dichlorobenzenu w temperaturze pokojowej.

Projektowanie i wytwarzanie nowych materiałów funkcjonalnych opartych na nowych związkach chemicznych ma również kluczowe znaczenie dla rozwoju społecznego i gospodarczego ze względu na rozwój wielu technologii przemysłowych, takich jak elektronika, ochrona środowiska i odnawialne źródła energii. Związki chemiczne zawierające srebro dwuwartościowe jest to nowa grupa materiałów o bardzo ciekawych właściwościach fizykochemicznych np. nietypowych właściwościach magnetycznych i półprzewodnikowych, mogą one być również stosowane w ogniwach srebrowych. Obecnie tego typu związki syntetyzowane są głównie na drodze chemicznej, synteza taka prowadzi często do otrzymania substancji drobnokrystalicznych i/lub amorficznych. Szczególnie interesującym związkiem jest siarczan(VI) srebra(II) wykazujący uporządkowanie antyferromagnetyczne aż do temperatury rozkładu termicznego w ok. 100 °C. W pracy opracowałem metodę elektrosyntezy soli srebra(II) oraz przeprowadziłem kompleksową charakterystykę fizykochemiczną otrzymanego związku. Otrzymałem siarczan(VI) srebra(II) o bardzo wysokiej czystości charakteryzujący się średnio 20 razy większym rozmiarem kryształów od produktu otrzymywanego dotychczas metodą chemiczną. Należy podkreślić, że rozmiar kryształów ma znaczenie nie tylko ze względu na potencjalne zastosowania w technologii półprzewodników, lecz również dużo mniejsze rozwinięcie powierzchni sprawia, że związek ten jest znacznie bardziej trwały. Najnowsze wyniki wskazują również, że otrzymany produkt może tworzyć hydrat, którego nie można uzyskać dla AgSO<sub>4</sub> otrzymanego metodą chemiczną.

Przeprowadziłem również badania elektrotleniania srebra(I) w bezwodnym kwasie fluorowodorowym (aHF) na elektrodach wykonanych z platyny i niklu. Określiłem trwałość poszczególnych elektrod podczas polaryzacji katodowej w aHF oraz zaproponowałem udokumentowany mechanizm ich utleniania na podstawie analizy widm impedancyjnych. W celu zbadania potencjalnych zastosowań srebra(II) do konstrukcji stałych ogniw galwanicznych, będących alternatywą dla wykorzystywanych obecnie ogniw srebrowych zawierających silnie toksyczny kwas fluorowodorowy, zbadłem przewodnictwo faz stałych  $\text{AgF(s)}$  i  $\text{AgF}_2\text{(s)}$  wraz z solami mieszanymi  $\text{AgF}_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$  i  $\text{AgF}_{0.75}\text{Cl}_{0.25}$ . Wyjaśniłem wpływ materiału elektrodowego na mierzoną impedancję oraz scharakteryzowałem przewodnictwo tych halogenków.

Wyniki prowadzonych przeze mnie badań zostały do tej pory opublikowane w 8 publikacjach naukowych o zasięgu międzynarodowym (IF = 36,7) oraz są przedmiotem 6 krajowych i 4 międzynarodowych zgłoszeń patentowych.