

## Recenzja

### pracy doktorskiej mgr Piotra Połczyńskiego zatytułowanej „Elektrosynteza związków srebra(II), ich charakterystyka fizykochemiczna oraz wykorzystanie do neutralizacji związków szkodliwych dla środowiska naturalnego”

Obszerny tekst rozprawy, liczący łącznie ze spisem literatury 230 stron maszynopisu, jest podzielony na dwie podstawowe części. Pierwsza z nich zawiera, jak zwykle w takich pracach, omówienie zagadnień integralnie związanych z tematyką rozprawy na podstawie aktualnej literatury, a w drugiej przedstawiony jest opis uzyskanych wyników oraz ich analiza połączona z dyskusją.

Na początku rozprawy w krótkim wstępie autor przedstawia cele pracy, wśród których chyba zasadniczym jest ustalenie warunków reakcji i badania mechanizmu utlenienia srebra(I) do srebra(II) w stężonym kwasie siarkowym w celu otrzymania jonów i związków srebra o bardzo dużym potencjale utleniającym. Te jony i związki miały być, w dalszych badaniach objętych pracą, wykorzystane do celów praktycznych, takich jak dekompozycja toksyn czy też ogniwa srebrowe. Można sądzić, że istotnym celem było także poszukiwanie układów o bardzo dużej mocy utleniającej. Elektrochemia tych układów, włączając srebro na wyższych stopniach utlenienia, a także ich reaktywność jest mało poznana ze względu na poważne trudności eksperymentalne. Dlatego temat pracy uważam za interesujący, niestereotypowy i ważny, bardziej ważny chyba w warstwie poznawczej niż sferze zastosowań.

#### Ocena części literaturowej

Początkowa część omówienia literaturowego jest poświęcona zwięzłemu opisowi substancji, które były stosowane lub badane w tej pracy. Dość szeroko omawiany jest kwas siarkowy, również gdy jest domieszkowany wodą lub  $\text{SO}_3$ , a także indywidualne chemiczne istniejące w takim układzie – głównie  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HSO}_4^-$  i  $\text{SO}_4^{2-}$ . Mgr Połczyński charakteryzuje również srebro i jego związki na wyższych stopniach utlenienia, w tym  $\text{AgF}_2$ , a także związki pochodne  $\text{M}_2^1\text{AgF}_4$  i  $\text{M}^1\text{AgF}_3$  oraz  $\text{AgSO}_4$ . Dlatego też w dalszej części autor szczegółowo omawia prace poświęcone elektrochemicznemu utlenianiu srebra(I), zwracając także uwagę na elektrody stosowane w takich pracach, ich trwałość i nadpotencjał wydzielania na nich tlenu.

W końcowym fragmencie omawiania związków srebra są przedstawione jego zastosowania, a więc ogniwa srebrowe, a także zastosowanie srebra(II) w mediacyjnym utlenianiu zanieczyszczeń środowiska.

Ze względu na tematykę prac objętych rozprawą mgr Połczyński omawia także krótko badania

elektrochemiczne w bezwodnym kwasie fluorowodorowym (aHF), zwracając uwagę na specyfikę pracy z tą substancją. Niektóre parametry podane w tabeli 4 nie są dostatecznie jasno zdefiniowane. Sądzę, że rozdział 6. można było połączyć z podrozdziałem 4.4, w którym autor pisze o mediacyjnym, za pomocą srebra(II), utlenianiu zanieczyszczeń środowiska.

Ostatni, siódmy rozdział przeglądu literatury związanej z rozprawą jest najobszerniejszy, liczy bowiem blisko 50 stron druku. Jest on poświęcony krótkiemu omówieniu stosowanych w pracy metod pomiarowych. Najwięcej miejsca, co uzasadnione, poświęca autor metodom elektrochemicznym. Niektóre z rozważanych tu zagadnień, takich jak warstwa podwójna czy transport migracyjny, można było mocno skrócić i trochę inaczej przedstawić ze względu na specyfikę badanego w pracy układu.

W krótkiej wzmiance o transporcie konwekcyjnym może dobrze byłoby dodać, że taki transport jest często generowany przez ruch elektrody w roztworze, a nie tylko roztworu względem nieruchomej elektrody.

Mgr Połczyński podaje także (p. 7.1.4) dość szczegółowe wyprowadzenie równania chronoamperometrycznego w warunkach liniowej dyfuzji i odwracalnego procesu, a także podaje zależność opisującą proces nieodwracalny.

Szerzej omawiana jest chronowoltamperometria cykliczna (p. 7.1.5), którą autor rozprawy stosował w swych badaniach. Moim zdaniem niezbyt słuszne jest stwierdzenie, że jest to metoda stosowana tylko do oceny jakościowej badanych procesów, bo teoria różnorodnych typów reakcji elektrodowych jest dla tej metody opracowana.

Wiele uwagi poświęca mgr Połczyński spektroskopii impedancyjnej, którą rozwijał i intensywnie stosował w swej pracy. Podaje tu podstawowe równania, a także omawia elektryczne obwody zastępcze i tworzące je elementy. Pisząc o tym fragmencie pracy, mam wrażenie, że można było w rozprawie wydzielić osobną teoretyczną część pracy, w której autor przedstawiłby opracowany przez siebie opis impedancji dla procesu  $EC_{kat}$  (znaczące fragmenty rozdziału 11. rozprawy). Wtedy te informacje, o których wyżej pisałem, mogłyby tworzyć wstęp tej części i poprzedzać wyprowadzone zależności.

W dalszej części omówienia literaturowego autor przedstawia zasady symulacji cyfrowej pod kątem procesów występujących w jego badaniach. Mówiąc o optymalizacji algorytmu, zastanawiam się nad wspomnianą przez niego sytuacją na s. 67, gdy  $\mu > \delta$ . Czy nie jest to nierówność tylko formalna, która chyba nie wystąpi w realnych procesach?

Na kolejnych stronach mgr Połczyński omawia krótko kilka metod, które obok technik elektrochemicznych stosował w badaniach. Rozpoczyna to omówienie metoda w części związana z reakcjami elektrodowymi – elektrochemiczna spektrometria mas, stosowana w pracy nad rozprawą.

Sprzężenie elektrochemicznego procesu ze spektrometrem mas pozwala na jednoznaczną identyfikację gazowych i lotnych produktów reakcji elektrodowych, co ważne w zależności od potencjału elektrody pracującej, z niewielkim opóźnieniem czasowym.

Wśród omawianych następnie metod mgr Połczyński przedstawia krótko spektroskopię IR oraz spektroskopię Ramana, a także podstawy pomiaru podatności magnetycznej i elektronowego rezonansu paramagnetycznego. Bardzo zwarta forma tych prezentacji jest uzasadniona, tym bardziej, że część badań, otrzymanych związków srebra, prowadzonych tymi metodami została wykonana we współpracy z osobami specjalizującymi się w tych technikach. Pisząc o prawie Curie–Weissa, autor nieprawidłowo zapisał oba nazwiska.

Część literaturowa kończy się bardzo krótkim opisem termogravimetrii i skaningowej kalorymetrii różnicowej oraz skaningowej mikroskopii elektronowej i mikroanalizy rentgenowskiej.

Do kilku uwag, które podałem już w powyższym tekście, mogę dodać jeszcze kilka następnych. Uwaga na str. 7, że kwas siarkowy(VI) jest najmocniejszy wśród powszechnie stosowanych kwasów mineralnych jest dyskusyjna i chyba niezbyt słuszna. Trudno także uważać HF za mocny kwas (str. 29). Czasami tam, gdzie autor używa słowa „ilość”, użyłbym słowa „liczba”.

Omawiając transport dyfuzyjny, niezbyt elegancko autor pisze, że „proces dyfuzji działa tak, aby wyzerować gradient”.

Opis równania (121) jest niezbyt zręczny. W równaniu (94) i w równaniach pochodnych  $V$  oznacza szybkość polaryzacji, a w równaniu (74) jest parametrem bezwymiarowym. Czy w równaniu (103) nie brak indeksu przy  $E$ ? W równaniu (105) opuszczono  $n$ . Wreszcie jest wielorakość użycia symbolu  $\mu$ . Na stronie 69 w równaniach (171) i (180) ma inne znaczenie niż na s. 67 i jeszcze inne niż na s. 71.

Mimo tych drobnych uchybień dobrze oceniam tę część pracy, tym bardziej, że autor nie miał łatwego zadania. Jej obszerność wynika w znacznej mierze z wielości zagadnień rozwijanych w pracy i badanych za pomocą szeregu elektrochemicznych i nieelektrochemicznych metod. Zaletą pracy jest w tej sytuacji mimo wszystko zwartość prezentacji.

### **Ocena badań własnych autora**

Badania własne przedstawił mgr Połczyński na około 150 stronach maszynopisu. Te badania są poprzedzone jeszcze raz krótkim sformułowaniem celów rozprawy.

Wyniki swych prac nad elektrotlenianiem srebra(I) autor przedstawił w 10. rozdziale rozprawy. Te procesy utlenienia autor prowadził na 3 różnych elektrodach pracujących utworzonych z węgla szklatego, złota i  $\text{SnO}_2$  dotowanego fluorem. Elektroda platynowa była elektrodą pomocniczą, a metaliczne srebro w stężonym  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nasyconym wodorosiarczanem(VI) srebra(I) było elektrodą

odniesienia. Sądzę, że pomimo chyba powolnego rozpuszczania srebra w takim środowisku elektroda porównawcza mogła utrzymywać w przybliżeniu stały potencjał, jeżeli nie tworzyły się roztwory przesycone przy jej powierzchni.

Ze względu na różnorodność stosowanych elektrod szkoda, że przy wielu rysunkach autor pracy nie podaje, na jakiej elektrodzie były uzyskane przedstawione zależności.

Obserwując krzywe CV przedstawione na rys. 29A, można odnieść wrażenie, że pokazane tam prądy pików utlenienia srebra(I) mogą być trochę powiększone przez częściowe nałożenie się prądu następnego procesu. Może to podwyższyć wartości wyznaczanego współczynnika dyfuzji srebra(I) w tym środowisku.

W dyskusji mechanizmu, na rys. 31, mgr Połczyński przedstawia iloraz prądów  $I_{pa}/I_{pk}$  w zależności od czasu dzielącego w cyklicznej rejestracji te piki. Te zmiany ilorazu są złożone i są oczekiwane, ponieważ zależą one w tym przypadku od kwaziodwracalności badanego procesu Ag(II)/Ag(I), ale także od ograniczonej trwałości Ag(II). Autor rozpatruje te możliwości. Wyklucza możliwość wystąpienia w tym układzie reakcji drugiego rzędu (rys. 32), co uważam za wynik logiczny, a ograniczoną trwałość Ag(II) przypisuje reakcji srebra(II) w reakcji redoks pseudopierwszego rzędu.

Autor pracy rozpatruje także anomalny kształt pików utlenienia pokazanych na rys. 30A i tłumaczy to utlenianiem kwasu  $H_2SO_4$ . Nie jest klarowny powód ograniczenia prądu przy wzroście dodatniego potencjału elektrody.

W celu uwiarygodnienia mechanizmu opisywanego równaniami (209)–(212) mgr Połczyński metodą symulacji uzyskał krzywe utlenienia srebra(I), przyjmując nieodwracalny charakter przemian chemicznych. W ramach tych prac uzyskuje wartość heterogenicznej stałej szybkości reakcji (209), która ma logiczną wartość. Natomiast mam wrażenie, jednak niepoparte obliczeniami, że stała szybkości reakcji homogenicznej może być trochę zaniżona.

W podrozdziale 10.3 autor opisuje wpływ stężenia  $H_2SO_4$  na bardzo duże zmiany potencjału zależności woltamperometrycznych. W obserwowane zmiany są włączone także zmiany potencjału dyfuzyjnego, co znacznie utrudnia interpretację uzyskanych wyników. Istotne w tych badaniach było jednak wykazanie liniowego przebiegu potencjału formalnego (o nachyleniu około 60 mV) w zależności od funkcji kwasowości Hammetta. Może to dowodzić, że w całym stosowanym zakresie stężeń  $H_2SO_4$  mechanizm procesu determinujący potencjał nie ulega zmianie.

Dokładniejsze określenie potencjału standardowego (?) badanego układu wymagało wyznaczenia potencjału reakcji odniesienia względem SHE. Nie było to zadanie proste, jeżeli zważyć, że platyna w stężonym  $H_2SO_4$  ulega korozji, a przy potencjałach katodowych następuje redukcja  $H_2SO_4$  do siarki, która blokuje powierzchnię elektrody. Autor stosuje tu więc postępowanie, które zbliża go do celu,

choć niepozbawione jest ono dyskusyjnych elementów. Zastanawiam się, jaki jest błąd takiego oszacowania, chociaż nie jest on łatwy do ściślejszego określenia.

Istotne jest, że na podstawie swych badań mgr Połczyński ustala zależność potencjału formalnego układu Ag(II)/Ag(I) od funkcji kwasowości Hammetta  $H_0$  i znajduje, że w 30-procentowym oleum ( $H_0 = -14$ ) potencjał Ag(II) przyjmuje wartość 2,9 V vs SHE. Jest to więc w tym środowisku najsilniejszy znany obok fluoru utleniacz. Jego okres półtrwania w  $H_2SO_4$  jest rzędu 6 sekund. Dlatego Ag(II) może być użyty do rozkładu i spalania trwałych i niebezpiecznych zanieczyszczeń.

Rozdział 11. mgr Połczyński poświęcił modelom teoretycznym, które opisują impedancję układów elektrokatalitycznych z mediatorem redoks. Brak było w literaturze takiego pełnego opracowania dla reakcji  $EC_{kat}$ . Rozwiązanie równań dyfuzji liniowej z odpowiednio sformułowanymi warunkami początkowymi i brzegowymi przy założeniu odwracalnych reakcji elektrodowych i nieodwracalnej reakcji chemicznej doprowadziło autora rozprawy do złożonego równania opisującego impedancję faradajowską takiej przemiany zarówno katodowej jak i anodowej reakcji. Poprawność tego rozwiązania jest pośrednio wykazywana przez uproszczenie wyprowadzonych równań do znanego opisu impedancji prostego procesu redoks, gdy założy się, że stała szybkości reakcji chemicznej  $k_{ch} = 0$ . Przez dalsze przyjęcie istnienia stanu stacjonarnego autor dochodzi do opisu stężeń powierzchniowych  $C_{Ox}(0)$  i  $C_R(0)$ , co w dalszej konsekwencji prowadzi go do uzyskania użytecznego wyrażenia na impedancję procesu i opór przeniesienia ładunku  $R_{ct}$ . Przyjęcie stanu stacjonarnego może rodzić pewne ograniczenia przy powolnym przebiegu chemicznej przemiany.

Analizy  $R_{ct}$  przy znacznych nadpotencjałach wskazują, że opór przeniesienia jest stały i regulowany wartością stałej szybkości reakcji chemicznej, co także moim zdaniem jest logiczne i potwierdza poprawność uzyskanych wyników.

Autor próbuje także opisać eksperymentalne zależności, gdy stosunek współczynników dyfuzji jest różny od jedności. Dalej wprowadza w opis impedancji faradajowskiej nową funkcję transferu, która ze względu na eksponencjalne zależności od potencjału występujących w niej stałej  $k_f$  i  $k_b$  nie może być stosowana w szerokim zakresie potencjałów. Uzyskuje stosowalność przy założeniach  $E \ll E^0$   $E \gg E^0$  i  $E = E^0$ , ponieważ wtedy w wyrażeniu ją opisującym zmniejsza się liczba parametrów. Jednakże i wtedy opis jest ścisły dla równych współczynników dyfuzji ( $\xi = 1$ ). Jest istotne, że mgr Połczyński wyznacza błąd względny uproszczenia, gdy  $\xi \neq 1$ . Wartość błędu względnego jest bardzo dobrze przedstawiona na rys. 47 w zależności od przyłożonego potencjału i  $\xi$ .

Model teoretyczny mgr Połczyński konfrontował w podrozdziale 11.6 z badaniami eksperymentalnymi, biorąc jako przykład reakcję Fentona. Reakcja ta jest złożona i zastosowanie jej jako przemiany modelowej mogło budzić wątpliwości. Uzyskane zależności woltamperometryczne

(rys. 49A) dla różnych stężeń  $\text{H}_2\text{O}_2$  mają oczekiwany przebieg, z zanikiem piku prądu przy wyższych stężeniach  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Mimo złożoności reakcji Fentona, jest zaskakująco dobra zgodność zależności symulowanych (rys. 49B), przygotowanych z wykorzystaniem parametrów wyznaczonych przez autora metodą spektroskopii impedancyjnej z eksperymentem. Można więc wyciągnąć wniosek, że mimo złożoności badanej reakcji, przemiany determinujące szybkość całego procesu są dobrze opisywane opracowanymi zależnościami i są zgodne z modelem teoretycznym.

Jest dość zaskakujące, chociaż oczywiście teoretycznie oczekiwane, że w takim złożonym wieloparametrowym układzie zarówno stała szybkości reakcji chemicznej jak i parametr  $\zeta$  wykazują praktycznie stałą wartość przy różnych potencjałach, na co wskazuje mały, podany zresztą w tabeli 9, błąd oznaczenia. Wartość stałej  $k = 4,85 \pm 0,18 \text{ s}^{-1}$  jest dość dobrze zgodna z literaturowymi wartościami. Autor sugeruje tu pewne kompleksowanie Fe(III) przez  $\text{H}_2\text{O}_2$ , jednakże należy pamiętać, że w roztworze 1 M chlorków, a także przy  $\text{pH} = 4$  (tworzenie  $\text{FeOH}^{2+}$ ) takie istotniejsze oddziaływanie wydaje się dyskusyjne ze względu na inne oddziaływania.

Z oporu wyznaczonego z widm impedancyjnych, stosując równanie (286), autor szacuje stałą przeniesienia ładunku w układzie Fe(III)/Fe(II), równą  $3 \cdot 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ . Jest to logiczna dla tego układu wartość, zbliżona do wartości wyznaczonych wcześniej dla tego układu.

Autor w punkcie 11.6.3 podjął także pracę równoległego dopasowania eksperymentalnych wartości  $R_{ct}$  i  $Z_0$  do teoretycznie uzyskanych równań w celu pełnego opisu procesu. W dopasowaniu rozpatrzono 6 różnych wartości potencjału (z 6 widm), a mimo to oszacowany błąd wyznaczenia większości parametrów jest mniejszy od 3%. Poprawność wyznaczanych parametrów jest też pośrednio wykazana przez w pełni dobrą zgodność krzywych CV z udziałem reakcji Fentona, symulowanych z zastosowaniem wyznaczanych parametrów z krzywymi eksperymentalnymi (rys. 49). Zastanawiam się, czy tak dobre wyniki byłyby osiągnięte, gdyby reakcja chemiczna była znacznie szybsza.

W podrozdziale 11.7 mgr Połczyński rozpatruje impedancję procesu  $\text{EC}_{\text{kat}}$  w geometrii sferycznej [równ.(303)].

Symulowane widma impedancji dla różnych promieni są pokazane na rys. 53–55, dobrze widoczny jest wpływ promienia w przypadku drugiego półkola, gdy promień jest mniejszy od kilkunastu mikrometrów. Jak poprzednio, ważne jest równanie (321) opisujące limit oporu przeniesienia ładunku odpowiednik równania (268). Wpływ promienia jest w tym przypadku dobrze obrazowany na rys. 56.

Rozdział 11. kończy się przedstawieniem i analizą eksperymentalnych widm impedancji dla reakcji Fentona z zastosowaniem mikroelektrod z węgla szklanego o rozmiarach  $10 \mu\text{m}$ . Nie jest jasne, jak ściśle ta elektroda spełniała warunki dyfuzji sferycznej i czy na przykład nie można było zastosować multielektrody, aby zmniejszyć wpływ szumów. W wykonanych badaniach eksperyment nie mógł być

dobrze konfrontowany z opracowaną teorią właśnie ze względu na szумы, a dodatkowo także na spadek stężenia  $\text{H}_2\text{O}_2$  w czasie rejestrowania kolejnych widm.

Analizując tę istotną część rozprawy, dochodzę do wniosku, że przy jej znacznej wartości brak w niej szerszej analizy opracowania sferycznego, a szczególnie ściślejszego ustalenia granic (zależnych przede wszystkim od promienia elektrody) konieczności jego stosowania. Natomiast znaczące było ustalenie, że opór przeniesienia ładunku w pewnych warunkach (duże nadpotencjały) dąży do stałej wartości, co umożliwia dokładne wyznaczenie parametrów badanej reakcji.

Rozdział 12. jest poświęcony badaniom procesu utlenienia srebra(I) metodą spektroskopii impedancyjnej, stosując opracowany model reakcji  $\text{EC}_{\text{kat}}$ . Celem było pogłębianie badań i wyznaczenie parametrów tej reakcji. Wyniki tych prac przedstawione są na rys. 60 i 61 dla kilku potencjałów dodatnich z zakresu 2,0–2,5 V w 100-procentowym  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i 5 mM  $\text{Ag(I)}$ . Charakter widm impedancyjnych uzyskanych w przedziale 2,0–2,4 V jest odmienny niż widm z obszaru 2,6–3,0 V. Około stukrotny wzrost stałej szybkości  $k$  homogenicznego procesu (z 0,5 do  $50 \text{ s}^{-1}$ ) dowodzi, że pierwotne produkty reakcji elektrodowej muszą być różne. Zmiana mechanizmu z potencjałem jest niewątpliwa, nie jest jednak znana do końca natura reakcji elektrodowych przy bardzo dodatnich potencjałach.

Mgr Połczyński zachodzące reakcje zapisuje ogólnymi równaniami (328)–(333) i przypisuje tym zapisom 3 konkretne procesy elektrodowe z następczymi reakcjami pierwotnego produktu: tworzenie srebra(II), rodników  $\text{HSO}_4^\bullet$  z następczym tworzeniem  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  oraz przy najbardziej dodatnim potencjale tworzenie  $\text{Ag(III)}$ . Nie ma wątpliwości, że przebiega pierwsza i druga reakcja (tworzenie  $\text{Ag}^{2+}$  i  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), tworzenie  $\text{Ag(III)}$  w trzeciej przemianie jest uprawdopodobnione dodatkowymi badaniami. Aby sprawdzić słuszność takich ustaleń i sugestii, autor, przy pewnych założeniach, próbuje dopasować model zastępczy do widm impedancyjnych. Założenie, że reakcje 1 i 3 przebiegają niezależnie niekoniecznie musi być ściśle spełnione. Zastanawiam się również, czy w reakcji drugiej (tworzenie  $\text{HSO}_4^\bullet$ ) nie mogą uczestniczyć jony srebra. Wyznaczone parametry podane zostały w tabeli 10, nie jest jednak szacowany błąd tych oznaczeń.

Uzyskane wartości stałej szybkości reakcji homogenicznej przy różnych potencjałach i stężeniach  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wykazują głębokie minimum w 100-procentowym  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Te zmiany nie są moim zdaniem dostatecznie dyskutowane.

Obszerny 13. rozdział rozprawy poświęcony jest elektrochemicznej syntezie  $\text{AgSO}_4$ . Związek ten tworzy się, jako czarny osad na dnie elektrolizera, przy długotrwałej elektrolizie, w której tworzone jest srebro(II). Autor optymalizuje tę syntezę, aby otrzymać do dalszych badań większe porcje  $\text{AgSO}_4$  z wydajnością prądową około 33%. Wstępne porównanie morfologii tego związku z  $\text{AgSO}_4$  otrzymanym

chemicznie wykazało, że elektrochemiczna metoda daje ponad 50-krotnie większe kryształy. Niedobór tlenu w elektrochemicznie otrzymanym związku, ustalony metodą EDS, autor tłumaczy częściowym rozkładem do  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_7$ . Jest to możliwe, rodzi się jednak pytanie, dlaczego skład chemiczny otrzymanego związku jest bliższy  $\text{AgSO}_4$ , mimo że oba związki otrzymane chemicznie i elektrochemicznie mają identyczną strukturę bez obecności innych faz, co wykazały dyfraktogramy XRD.

Badania widm Ramana nie doprowadziły do znaczących wyników, ponieważ obserwowano w zależności od użytego lasera częściowy rozkład i zanik  $\text{AgSO}_4$ .

Wyniki termogravimetrycznego rozkładu  $\text{AgSO}_4$  wraz z rejestracją efektów cieplnych są zgodne z wynikami literaturowymi dla  $\text{AgSO}_4$  otrzymanego metodą chemiczną. Te badania, jak i poprzednie były prowadzone przy współpracy z innymi grupami badawczymi.

Również, współpracując z innymi zespołami, autor badał metodą EPR wcześniej wytworzone próbki  $\text{AgSO}_4$  i próbki związku otrzymanego metodą chemiczną, badane były również ich własności magnetyczne. Uzyskano dość dobrą zgodność wyników dla obu rodzajów próbek. Na podkreślenie zasługują te porównawcze badania.

Szerzej badany przez mgr Połczyńskiego metodami spektroskopowymi był także jon  $\text{Ag(II)}$ , tworzący się przy potencjale 2,5 V vs SSE. Proponowany na podstawie obliczeń (metoda TD-DFT) i badań kompleks  $\text{Ag}(\text{HSO}_4)_2(\text{H}_2\text{SO}_4)_2$  o strukturze zdeformowanego płaskiego kwadratu wydaje się bardzo prawdopodobny. Jon  $\text{Ag}^{2+}$  powinien być pod tym względem podobny do  $\text{Pd}^{2+}$ , dla którego kompleksy o strukturze płaskiego kwadratu są często spotykane.

Rozdział 14. jest poświęcony elektrochemii w bezwodnym HF (aHF) w naczyniu teflonowym hermetycznie zamkniętym. Słusznie zastosowano elektrody pracujące z Pt, Ni i monelu jako najmniej podatne na korozję w tym środowisku. Potencjał stosowanej srebrnej elektrody odniesienia był szacowany w aHF względem NHE. Są to tylko przybliżone szacowania, ale w takim złożonym środowisku jest konieczność stosowania czasami dyskusyjnych założeń.

Wstępne badania elektrody Pt w tym środowisku, prowadzone przez mgr Połczyńskiego metodą CV i pomiaru impedancji, wykazują tworzenie się 2 zaadsorbowanych form  $\text{PtF}_2$  i  $\text{PtF}_4$ , a przy bardziej dodatnich potencjałach również  $\text{PtF}_5$  i  $\text{PtF}_6$ . Prowadzi to do częściowej korozji i pasywacji elektrody. Obserwowana jest asymetria pików CV z rys. 91, gdzie przy dobrze widocznych pikach utlenienia praktycznie niewidoczne są odpowiedniki katodowe. Sugeruje to, że w reakcji anodowej znacząca część utlenianej platyny przechodzi do roztworu.

Jest pewna niezgodność w opisie potencjału tego pierwszego etapu, ponieważ na stronie 185 tworzeniu  $\text{PtF}_2(\text{ads})$  przypisywany jest pik przy potencjale 0,8 V, a na stronie 190 jest podawany



znacznie wyższy potencjał. Jest tu chyba pewne zamieszanie wynikające z potencjałów różnych elektrod odniesienia. Reasumując te badania, można stwierdzić, że badania autora poczyniły w tym zakresie pewien postęp, ale nadal sporo kwestii pozostaje niejasnych.

W badaniach elektrotlenienia 10 mM AgF w aHF nie jest dla recenzenta w pełni klarowna dramatyczna zmiana w przebiegu pierwszego i dwu następnych cykli CV pokazanych na rys. 96. Dlaczego, gdy potencjał elektrody zmierza do zera, w półcyklu katodowym nie następuje oczyszczenie powierzchni przez redukcję (desorpcję)?

Czy te zjawiska postępującego blokowania nie mają pewnego wpływu na pomiary impedancji przedstawione na rys. 97 (przy jakim potencjale wykonane?). Przeczy temu w zasadzie fakt, że pomiary impedancji udaje się autorowi opisać obwodem zastępczym, który jest modelem uwzględniającym 2 zaadsorbowane formy (Pt w aHF – rys. 95), rozbudowanym o kolejną gałąź adsorpcyjną.

Ostatni fragment 14. rozdziału jest poświęcony charakterystyce elektrody niklowej w układzie aHF–KF i utlenianiu na niej  $\text{Ag}^+$ . Cykliczne krzywe pokazane na rys. 99 są złożone. Niewątpliwie jest blokowanie elektrody, ale dokładne badania są utrudnione, ponieważ, jak wykazano, grubość warstwy blokującej rośnie w czasie pomiarów.

W konkluzji, nie udało się, stosując elektrody Pt i Ni, otrzymać stałych związków srebra(II). Na przeszkodzie była korozja i blokowanie elektrod.

Rozdział 15. ma chyba zbyt ogólny tytuł, zapowiadający badania impedancji różnorodnych faz stałych, podczas gdy eksperymenty, co zrozumiałe, są ograniczone do badania niektórych chlorowcowych połączeń srebra (głównie z fluorem). Badania te mają związek z ogniwem srebowym, a w szczególności z jego stałą formą  $\text{Ag(s)}|\text{AgF(s)}|\text{AgF}_2\text{(s)}|\text{Pt}$ , w której AgF jest wykorzystywany jako stały elektrolit. Obejmowały one głównie pomiary przewodnictwa wspomnianej grupy związków.

Zastanawiam się, na ile rozdrobnienie materiału, różne nawilżenie, a także ciśnienie mogły wpływać na rejestrowane wyniki. Czy te parametry były dobrze kontrolowane? Istotne było w tej części ustalenie, że  $\text{AgF}_2$  wykazuje bardzo małe przewodnictwo – około 6 rzędów mniejsze niż AgF, co wyklucza stosowanie tego związku w ogniwie stałym. Może domieszkowanie mogłoby podwyższyć przewodnictwo?

Ta część kończy się badaniem impedancji  $\text{AgSO}_4$  otrzymanego chemicznie. Brak jest tu może porównania otrzymanych wyników (także w przypadku AgF) z wynikami literaturowymi.

W ostatnim istotnym dla rozprawy rozdziale (16) mgr Połczyński stosuje srebro(II) jako mediator redoks w katalitycznym utlenianiu etanolu. Przebieg takiej reakcji w 96-procentowym  $\text{H}_2\text{SO}_4$  został wykazany zarówno metodą CV jak i spektroskopią impedancyjną. Rejestrowane tymi metodami

zależności są w zgodzie ze schematem reakcji  $EC_{kat}$  i pozwoliły z widm impedancji wyznaczyć stałą szybkości reakcji  $Ag(II)$  z etanolem.

Mgr Połczyński badał także katalityczne utlenienie kwasu octowego, co uzasadnione, ponieważ proste elektrochemiczne utlenienie tego związku przebiega opornie. W tych badaniach obok dotychczasowych metod autor zastosował także technikę różnicowej elektrochemicznej spektroskopii mas (DEMS). Wynik uzyskany jest znaczący, wskazuje bowiem, że jedynym istotnym produktem utlenienia kwasu jest  $CO_2$ . Taki produkt utlenienia był znaleziony także metodą DEMS bez udziału srebra(I), jednakże przy potencjale elektrody o 0,8 V bardziej dodatnim, a intensywność tworzenia  $CO_2$  była około 10 razy mniejsza niż w obecności  $Ag(I)$ .

$Ag(II)$  zostało także wykorzystane do utlenienia takich trwałych zanieczyszczeń organicznych jak 1,2-dichlorobenzen. W badaniach jego rozkładu stosowana była także metoda DEMS. Po zmianie potencjału z 1 V do 2,2 V był obserwowany wzrost sygnałów wskazujących na tworzenie  $CO_2$ , a wśród produktów obserwowany był także chlor. Wyniki wskazują, że w obecności srebra następowało totalne utlenienie związku.

Ostatnie fragmenty pracy eksperymentalnej mgr Połczyńskiego są poświęcone aktywności katalitycznej elektrochemicznie wytworzonego  $Ag(II)$  w procesach aktywacji gazów szlachetnych: Ne, Kr, Xe, i innych gazów:  $N_2O$ , NO i  $CH_4$ . Na podstawie I energii jonizacji wymienionych wyżej gazów można było oczekiwać, że najłatwiej, za pomocą  $Ag(II)$  w  $H_2SO_4$ , powinna przebiegać aktywacja NO, a w dalszej kolejności Xe,  $CH_4$  i  $N_2O$ . Badania nie wykazały jednak aktywacji tych substancji w stosowanych warunkach.

Mam jeszcze kilka uwag niewielkiego znaczenia również do tej części rozprawy, które wymieniam dla porządku.

Na stronie 87 chyba omyłkowo w elektrodzie odniesienia jest wymieniony wodorosiarczan srebra(II).

W nazwach związków (m.in. s. 88) di-, a nie dwu-.

Zależność prądu piku od  $V^{1/2}$  (sr. 90) jest na rys. 30B, a nie na rys. 29B.

Na stronie 97 pod równaniem (223) powinno być chyba „mniejszego kationu”, a nie „niniejszego kationu”.

Na stronie 127 (w. 9 g.) podane jest zdanie niepełne.

Na stronie 134 numer równania powinien być zmieniony z (244) na (308).

Zdanie u dołu s. 161 jest niezbyt klarowne.

Na stronie 194 u dołu zamiast rysunku 93 powinien być wymieniony rys. 99.

Na stronie 202 w tytule podrozdziału 15.3 powinno być „siarczanu(VI)” zamiast „siarczanu(IV)”.

Te drobne uwagi nie mają istotniejszego wpływu na moją bardzo dobrą ocenę rozprawy, którą niżej szerzej uzasadniam. Cenię w szczególności wielopłaszczyznowość i różnorodność opracowanych w pracy zagadnień, a także opracowanie różnorodnych metod obliczeniowych i eksperymentalnych.

### **Ocena końcowa rozprawy**

Opiniowana praca doktorska obejmuje szeroki wachlarz powiązanych z sobą problemów. Jest to praca wielozagadnieniowa, w której autor rozprawy, obok rozbudowanych eksperymentów, zajmuje się także opracowaniami teoretycznymi. Te ostatnie prace służą lepszemu zrozumieniu eksperymentów prowadzonych w tej rozprawie, a także uzyskaniu liczbowych wartości różnych parametrów. Podane teoretyczne zależności i opracowana metodologia mogą być także wykorzystane w analizie innych procesów, w których może występować mechanizm  $EC_{kat}$ .

W pracach teoretycznych autor wykazał się nie tylko inwencją, ale także znajomością rachunku operatorowego i rozwiązywania równań różniczkowych, a także biegłością w symulacji cyfrowej, a przede wszystkim głębokim zrozumieniem badanych procesów.

Uważam, że mgr Piotr Połczyński podjął się w swej rozprawie doktorskiej opracowania ambitnego zagadnienia. Praca nad nim stwarzała sporo trudności nie tylko intelektualnych, ale także technicznych w realizacji eksperymentów. Takie środowiska reakcji jak bezwodny kwas siarkowy czy też kwas fluorowodorowy utrudniały prowadzenie badań eksperymentalnych, a także interpretację uzyskanych wyników, jednakże autor pracy wykazał inwencję i umiejętności pokonywania tych trudności.

Dla mnie – elektrochemika – istotnym celem rozprawy była eksploracja możliwości elektrochemicznego tworzenia wyższych stanów utlenienia niektórych metali szlachetnych, a także w dalszym planie, za pomocą mediatora, prowadzenie prób utlenienia innych trudno utleniających substancji. Główna uwaga autora rozprawy koncentrowała się jednak na utlenieniu srebra(I) do srebra(II). Te badania mgr Połczyński prowadzi w różnorodny sposób, zarówno badając tworzenie  $Ag(II)$  i jego własności w nietypowym środowisku, jak też badając jego stałe połączenia. W obu przypadkach autor uzyskuje wartościowe wyniki charakteryzujące nie tylko moc utleniającą wytworzonych jonów, ale także ich trwałość i reaktywność.

Praca eksperymentalna mgr Połczyńskiego nie przebiega po dobrze rozpoznanych szlakach, ale jest realizowana w środowiskach trudnych zw względu na ich niezwykle silne wpływy korozyjne na różne materiały, gdzie trzeba było tworzyć nowe metodologie postępowania, które mogą być również przydatne innym badaczom, którzy będą pracować w tym obszarze.

Należy wspomnieć, że znaczną część wyników opisanych w rozprawie autor opublikował w 5 wartościowych artykułach opublikowanych w bardzo dobrych czasopiśmiech.

Chciałbym zwrócić jeszcze uwagę na jeszcze jeden aspekt pracy. Mianowicie praca mgr Piotra Pelczyńskiego nie tylko rozwiązuje pewne zagadnienie, ale także stawia nowe pytania i rodzi nowe zagadnienia. Jest to moim zdaniem cechą dobrych prac. Niektóre pytania autor sam stawia w różnych miejscach rozprawy. Recenzent ma także swoje pytania. Jedno z nich dotyczy trwałości  $\text{AgSO}_4$ . Czy trwałość tego związku nie może być ograniczona wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniem elektronu. Należy pamiętać, że potencjały standardowe w roztworach wodnych układów  $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+$  i  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$  są bardzo zbliżone. Oczywiście te wartości, ze względu na związanie reagentów w stałym związku, mogą ulegać zmianie, jednakże chyba nadal należy mieć na uwadze taką reakcję redoks. To nasuwa inną jeszcze myśl, aby w procesach tworzenia wysokich stanów utlenienia wykorzystać środowisko  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ . Zdaję sobie sprawę z trudności z tym związanych, ale może warto próbować.

W końcowej konkluzji stwierdzam, że rozprawa doktorska mgr Piotra Pelczyńskiego z powodzeniem spełnia kryteria stawiane takim pracom. Dlatego wysuwam wniosek o dopuszczenie jej autora do dalszych etapów przewodu doktorskiego. Proponuję także rozważyć możliwość wyróżnienia tej rozprawy. Wniosek w tej sprawie zgłaszam w odrębnym piśmie.



prof. dr hab. Zbigniew Galus