

Autoreferat rozprawy doktorskiej

**Synteza, właściwości elektrochemiczne
i katalityczne układów hybrydowych
poli(1,8-diaminokarbazol)/nanocząstki metali szlachetnych**

Promotor: prof. dr hab. Magdalena Skompska

Nanocząstki metali budzą ogromne zainteresowanie badaczy ze względu na swoje wyjątkowe właściwości fizykochemiczne uwarunkowane ich rozmiarem. Wykorzystywane jako katalizatory procesów chemicznych, mogą znacznie zwiększać ich szybkość i selektywność, minimalizując jednocześnie ilość produktów ubocznych. Wzmożona aktywność katalityczna materiałów o rozmiarach miliardowych części metra jest wynikiem dużego stosunku ich powierzchni do objętości, co jednocześnie skutkuje bardzo dużą energią powierzchniową, a w rezultacie tendencją nanocząstek do samorzutnej agregacji. Konsekwencją tego procesu jest zazwyczaj znaczne ograniczenie lub nawet całkowity zanik wyjątkowych właściwości tych obiektów. Zastosowanie nanocząstek metalicznych w procesach katalitycznych w fazie objętościowej może także przysparzać trudności z mechanicznym wydzieleniem ich z mieszaniny poreakcyjnej. Opisanych problemów można uniknąć poprzez unieruchomienie nanocząstek na odpowiednich nośnikach. W szczególności, zasadność wykorzystania odpowiednich matryc, na których katalizator metaliczny będzie efektywnie unieruchamiany dotyczy wykorzystania nanocząstek w urządzeniach takich jak ogniwa paliwowe. Obecnie prowadzone badania w tej dziedzinie koncentrują się na opracowaniu metod wytwarzania układów o zwiększonej aktywności elektrokatalitycznej oraz wydłużonym czasie efektywnego działania przy jednocześnie jak najniższej zawartości składnika metalicznego, co podyktowane jest względami ekonomicznymi.

Zastosowanie polimeru przewodzącego jako składnika organiczno-nieorganicznych układów hybrydowych niesie ze sobą szereg potencjalnych korzyści. Unieruchomienie nanocząstek metalicznych w matrycy polimerowej zapewnia doskonałą stabilizację steryczną zapobiegającą ich agregacji, co możliwe jest dzięki oddziaływaniom heteroatomów obecnych w łańcuchu polimerowym z powierzchnią nanocząstek. Szczególne znaczenie w aspekcie aplikacyjnego wykorzystania układów hybrydowych ma zwiększenie powierzchni aktywnej nanocząstek, jaka dostępna jest dla substratów katalizowanych reakcji, co wynika z dużego rozproszenia tego materiału w matrycy polimerowej.

Badania przedstawione w pracy doktorskiej dotyczą wykorzystania cienkiej warstwy poli(1,8-diaminokarbazolu), (PDACz) w syntezie układów hybrydowych zawierających nanocząstki metalu oraz możliwości potencjalnego zastosowania uzyskanych kompozytów w katalizie i elektrokatalizie. PDACz jest polimerem przewodzącym, który łączy w sobie cechy polikarbazolu i amin aromatycznych. Obecność wolnych grup aminowych w strukturze jego

monomeru skutkuje zmniejszeniem potencjału utlenienia w stosunku do karbazolu, aktywuje monomer w środowisku wodnym, a także jest niezwykle istotna z punktu widzenia dalszej funkcjonalizacji polimeru. Dzięki tym korzystnym właściwościom możliwe było wytworzenie na jego bazie kilku układów hybrydowych o dużym potencjale aplikacyjnym. Odpowiednio duża różnica między wartością potencjału redoks PDACz a potencjałem równowagowym par Ag/Ag^+ , $\text{Au}/\text{AuCl}_4^-$ oraz $\text{Pt}/\text{PtCl}_6^{2-}$ umożliwiła zajście samorzutnych reakcji między polimerem a jonami srebra, złota i platyny, prowadzących do utlenienia polimeru z jednoczesną redukcją tych jonów do postaci nanocząstek metalicznych.

W przypadku układu Ag/Ag^+ wspomniana reakcja była podstawą procesu usuwania jonów srebra z ich wodnego roztworu. Procedura, jaką zaproponowano w pracy może być także wykorzystana do usuwania jonów innych metali, co jest szczególnie interesujące z punktu widzenia ochrony środowiska. W toku badań opisanych w pracy wykazano, że zsyntezowana elektrochemicznie warstwa poli(1,8-diaminokarbazolu) stanowi efektywną matrycę do usuwania jonów metali z roztworów wodnych, a jony te mogą zostać następnie odzyskane z warstwy polimerowej dzięki zastosowaniu prostych metod elektrochemicznych. Dzięki wykorzystaniu w badaniach elektrochemicznej mikrowagi kwarcowej (EQCM) możliwe było przeprowadzenie ilościowej analizy procesu. Wyznaczona pojemność sorpcyjna PDACz, określająca masę srebra jaka może zostać usunięta z roztworu z wykorzystaniem 1 grama cienkiej warstwy polimeru, jest porównywalna do tej, jaką wykazują polianilina (PANI) i polipirol (PPy) w formie proszku. Ponadto wykazano, że ta sama warstwa PDACz może zostać wykorzystana do tego celu wielokrotnie, co dodatkowo wpływa na pozytywną ocenę jej przydatności w tym obszarze.

Kontakt PDACz z jonami AuCl_4^- skutkuje nie tylko osadzeniem się metalicznego złota na powierzchni polimeru w wyniku samorzutnej reakcji redoks, ale także wnikaniem jonów prekursora nanocząstek do wnętrza matrycy. Jest to możliwe dzięki obecności dodatniego ładunku wygenerowanych w procesie utlenienia kationorodników. Szczególnie istotny jest także fakt obecności w łańcuchu PDACz grup aminowych, które w środowisku kwasowym ulegają protonowaniu. W wyniku chemicznej bądź elektrochemicznej redukcji przeciwjonów AuCl_4^- kompensujących dodatni ładunek matrycy polimerowej możliwa jest synteza nanocząstek metalu w jej objętości.

Kontakt układu hybrydowego bazującego na PDACz, zawierającego nanocząstki Au unieruchomione w warstwie, z roztworem H_2PtCl_6 , także skutkuje utlenieniem polimeru oraz protonowaniem grup aminowych w jego strukturze, dzięki czemu jony kolejnego prekursora mogą dotrzeć do tych samych miejsc w PDACz, do których wcześniej dotarły jony AuCl_4^- . W pracy wykazano, że dzięki wspomnianym właściwościom PDACz możliwe jest nie tylko bezprądowe wytworzenie nanocząstek składających się z atomów jednego metalu, ale także synteza struktur bimetalicznych, które również będą równomiernie rozproszone wewnątrz matrycy.

Z ekonomicznego punktu widzenia niezwykle istotny jest fakt, że roztwór prekursora nanocząstek może być wielokrotnie wykorzystywany do kolejnych syntez, a dodatkowe odczynniki pełniące funkcję stabilizatora nie są wymagane. Powoduje to obniżenie kosztów preparatyki układu, sprawiając jednocześnie, że zaproponowana metoda syntezy jest jedną z bardziej przyjaznych środowisku naturalnemu. Ilość katalizatora metalicznego (Au lub Au-Pt)

wytwarzanego wewnątrz warstwy może być z powodzeniem kontrolowana na etapie elektrosyntezy PDACz, poprzez monitorowanie ilości osadzanego polimeru, a także poprzez liczbę etapów polegających na wprowadzeniu do warstwy PDACz jonów prekursora, a następnie ich redukcji.

Właściwości katalityczne nanocząstek Au unieruchomionych w PDACz zostały potwierdzone na przykładzie modelowej reakcji, jaką jest redukcja 4-nitrofenolu do 4-aminofenolu za pomocą NaBH_4 . Jej postęp śledzony był z wykorzystaniem spektroskopii UV-Vis. Przeprowadzone eksperymenty umożliwiły wyznaczenie parametrów kinetycznych tego procesu.

Układy PDACz/Au-Pt zastosowano natomiast w procesie elektrochemicznego utleniania kwasu mrówkowego wykazując, że odpowiednio dobrana metodyka wytwarzania nanocząstek prowadzi do powstania bardzo efektywnego katalizatora, którego aktywność katalityczna przewyższa układy aktualnie proponowane w literaturze. Zaproponowano dwa warianty syntezy nanocząstek bimetalicznych bezpośrednio w objętości polimeru – metodę sekwencyjną, zgodnie z którą redukcja jonów każdego prekursora, AuCl_4^- oraz PtCl_6^{2-} następuje podczas niezależnych procesów, oraz metodę równoległej redukcji, w przypadku której PDACz znajdował się w kontakcie z mieszaniną obu prekursorów. Układy wytworzone z wykorzystaniem pierwszej z wymienionych metod posiadały zdecydowanie lepsze właściwości elektrokatalityczne. Badania mikroskopowe wykazały, iż metoda sekwencyjna prowadzi do wytworzenia układu bimetalicznego, w którym rdzeń Au o rozmiarach ok. 5-6 nm jest otoczony nanocząstkami Pt o rozmiarach poniżej 2 nm. Wyznaczenie stosunku atomowego Au:Pt metodami spektroskopowymi oraz oszacowanie masy osadzonych metali pozwoliło na określenie aktywności katalitycznej w przeliczeniu na 1 mg katalizatora.

Wyniki przedstawionych w rozprawie badań zostały opublikowane w następujących artykułach:

1. A. Fedorczyk, M. Skompska, *Quantitative studies of silver ions removal from aqueous solutions by poly(1,8-diaminocarbazole) films by means of Electrochemical Quartz Crystal Microbalance*, *Electrochim. Acta* 99 (2013) 62–68,
2. A. Fedorczyk, J. Ratajczak, A. Czerwiński, M. Skompska, *Selective deposition of gold nanoparticles on the top or inside a thin conducting polymer film, by combination of electroless deposition and electrochemical reduction*, *Electrochim. Acta* 122 (2014) 267–274,
3. A. Fedorczyk, J. Ratajczak, O. Kuzmych, M. Skompska, *Kinetic studies of catalytic reduction of 4-nitrophenol with NaBH_4 by means of Au nanoparticles dispersed in a conducting polymer matrix*, *J Solid State Electrochem.* 19 (2015) 2849–2858,
4. A. Fedorczyk, R. Pomorski,; M. Chmielewski, J. Ratajczak, Z. Kaszukur, M. Skompska, *Bimetallic Au@Pt nanoparticles dispersed in conducting polymer – A catalyst of enhanced activity towards formic acid electrooxidation*, *Electrochim. Acta* 246 (2017) 1029-1041.