



WYDZIAŁ CHEMICZNY  
POLITECHNIKA WARSZAWSKA  
**Prof. Małgorzata Zagórska**

ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa  
Tel./fax: +48-222345584/ +48-22-2347271;  
e-mail: zagorska@ch.pw.edu.pl

---



Warszawa dn. 8.11.2017

Recenzja rozprawy doktorskiej

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

pani mgr Agaty Fedorczyk

Pani mgr Agata Fedorczyk przedstawiła do oceny pracę doktorską p.t. „Synteza, właściwości elektrochemiczne i katalityczne układów hybrydowych poli(1,8-diaminokarbazol)/nanocząstki metali szlachetnych”, wykonaną w Pracowni Elektrochemii Zakładu Chemii Fizycznej Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego, pod kierunkiem pani prof. dr hab. Magdaleny Skompskiej.

Główna część recenzowanej pracy dotyczy wytwarzania i badania właściwości materiałów hybrydowych złożonych z nanocząstek złota i/lub platyny i polimeru przewodzącego. Tego typu materiały budzą obecnie duże zainteresowanie wielu grup badawczych ze względu na potencjalne zastosowanie w reakcjach katalitycznych. Autorka dysertacji w dużej mierze skupia się na zagadnieniach związanych z uzyskaniem jak najbardziej wydajnych katalizatorów. Szczegółowo bada wpływ szeregu czynników, takich jak procedura preparatywna, skład czy struktura materiału hybrydowego na jego aktywność katalityczną. Drugi nurt pracy poświęcony jest zastosowaniu polimeru przewodzącego do odzyskiwania srebra z wodnych roztworów jego soli. Jest to więc procedura *à rebours* w stosunku do preparatyki katalizatorów.

Badania opisane do tej pory w literaturze dotyczą zwykle materiałów hybrydowych, w których matrycę, zawierającą rozproszone nanocząstki stanowi najczęściej polianilina lub polipirol. Pracę pani Fedorczyk wyróżnia wykorzystanie mniej znanego polimeru przewodzącego – poli(1,8-diaminokarbazolu). Polimer ten badany jest od kilku lat w Pracowni Elektrochemii Zakładu Chemii Fizycznej. Prof. Skompska i współpracownicy

dowiedli w cyklu publikacji, że poli(1,8-diaminokarbazol) wykazuje elektroaktywność zarówno w wodzie jak i w rozpuszczalnikach aprotycznych, a ponadto charakteryzuje go większa niż w przypadku polianiliny stabilność w warunkach wielokrotnego utleniania i redukcji. Z tego względu dokonany przez Doktorantkę wybór poli(1,8-diaminokarbazolu) jako matrycy polimerowej w wytwarzanych przez Nią materiałach jest jak najbardziej słuszny.

Praca pani Fedorczyk liczy 204 strony, z czego 60 zajmuje część literaturowa, w której cytowane jest ponad 300 publikacji (cała bibliografia liczy aż 350 pozycji). Dokonując przeglądu literaturowego Doktorantka porusza wszystkie istotne zagadnienia związane z tematyką pracy, takie jak wytwarzanie materiałów hybrydowych oraz synteza ich poszczególnych składników tj. polimerów przewodzących i nanocząstek metali. Pewne zastrzeżenia budzi tu rozdział 1.3.1 zatytułowany „Polimeryzacja chemiczna”, będący częścią rozdziału „1.3. Synteza polimerów przewodzących”. Z lektury tej części pracy wynika, że Autorka ma tu na myśli wyłącznie chemiczną polimeryzację utleniającą. Pojęcie „polimeryzacja chemiczna” jest znacznie szersze i obejmuje cały szereg reakcji sprzęgania węgiel – węgiel, takich jak np. metoda Suzuki, Stille’a czy Yamamoto. Reakcje te wykorzystywane są w syntezie wielu polimerów przewodzących, których nie można otrzymać metodą polimeryzacji utleniającej nie tylko elektrochemicznej, lecz także chemicznej. Nie jest bowiem prawdą stwierdzenie Autorki, że „*polimeryzacja chemiczna* (w rozumieniu Autorki polimeryzacja utleniająca) *daje możliwość otrzymania praktycznie wszystkich polimerów przewodzących*”. Z kolei w części dotyczącej wytwarzania materiałów hybrydowych składających się z polimeru przewodzącego i nanocząstek metali oraz badania ich zdolności katalitycznych zabrakło mi wzmianki o całej serii prac prof. Magdaleny Hasik (AGH) i współpracującej z Nią w dziedzinie katalizy prof. Alicji Drelinkiewicz (UJ). Cytowana jest tylko jedna praca Hasik i innych (odnośnik [17]), jednak wyłącznie w kontekście omawiania form polianiliny o różnym stopniu utlenienia i protonowania.

Wyniki przeprowadzonych eksperymentów i ich dyskusja poprzedzone są omówieniem licznych, komplementarnych metod badawczych (elektrochemicznych, spektroskopowych, mikroskopowych i rentgenostrukturalnych), stosowanych w pracy. Należy podkreślić umiejętne posługiwanie się przez Doktorantkę tymi metodami, co pozwoliło na pogłębioną analizę badanych przez Nią zjawisk, w tym mechanizmu tworzenia materiałów hybrydowych oraz kinetyki badanych reakcji katalitycznych.

Na początku części doświadczalnej pracy Doktorantka omawia bezprądowe osadzanie srebra na elektrodzie pokrytej poli(1,8-diaminokarbazolem), zanurzonej w wodnym roztworze



AgNO<sub>3</sub>. Wykorzystanie wagi kwarcowej pozwoliło na dokładne wyznaczenie zdolności sorpcyjnych badanego polimeru przewodzącego, które okazały się lepsze niż w przypadku innych polimerów elektroaktywnych, opisywanych w literaturze. Niestety badania nad odzyskiwaniem srebra, wbudowanego do warstw poli(1,8-diaminokarbazolu) wykazały, że proces ten przebiega efektywnie jedynie w środowisku niewodnym, co nie jest korzystne z aplikacyjnego punktu widzenia.

W preparatyce materiałów hybrydowych zawierających nanocząstki złota Doktorantka również stosuje metodę bezprądową, wykorzystując samorzutną reakcję redoksową, zachodzącą pomiędzy poli(1,8-diaminokarbazolem) a kwasem chlorozłotowym. Proces ten opisany jest równaniem 41 (str. 112). Przytoczone równanie powinno być jednak zbilansowane.

Badania mikroskopowe wykazały, że w procesie bezprądowej redukcji nanocząstki złota osadzają się początkowo jedynie na powierzchni warstwy polimerowej. Wytworzenie ich wewnątrz warstwy wymaga dalszej elektrochemicznej lub chemicznej redukcji anionów AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup>, dyfundujących w głąb polimeru.

W badanej następnie reakcji katalitycznej redukcji 4-nitrofenolu do 4-aminofenolu Doktorantka zastosowała warstwy poli(1,8-diaminokarbazolu), wstępnie poddawane działaniu roztworu HAuCl<sub>4</sub> bez dodatkowej redukcji, co prowadziło do osadzenia złota jedynie na powierzchni polimeru. Pełniące rolę katalizatora nanocząstki złota powstawały *in situ* w głębi warstwy polimerowej dopiero po dodaniu reduktora wraz z 4-nitrofenolem do środowiska reakcyjnego. Mechanizm i kinetyka reakcji katalitycznej redukcji 4-nitrofenolu, z wykorzystaniem tak wytworzonego katalizatora, zostały zbadane bardzo szczegółowo. Zabrakło mi jedynie informacji, czy przeprowadzono również próby zastosowania takich warstw polimerowych, które wstępnie zredukowano elektrochemicznie lub chemicznie, dzięki czemu zawierały nanocząstki złota rozproszone w matrycy polimerowej, przed wprowadzeniem 4-nitrofenolu i reduktora (NaBH<sub>4</sub>).

Ostatnia część dysertacji poświęcona jest otrzymywaniu materiałów hybrydowych, zawierających zarówno nanocząstki złota jak i platyny, oraz zbadaniu ich właściwości katalitycznych w reakcji elektrodowego utleniania kwasu mrówkowego. Jedną z metod wytwarzania tych materiałów polegała na sekwencyjnym bezprądowym osadzaniu najpierw cząstek złota (w sposób opisany w poprzednim rozdziale), a następnie osadzaniu platyny w analogiczny sposób. Zapis reakcji 55 – 59 (na stronie 141), obrazujących te procesy, budzi podobne zastrzeżenia jak w przypadku równania 41. Reakcje te nie są zbilansowane, a zupełnie niezrozumiałe jest umieszczenie współczynnika 2 przed skrótem oznaczającym

polimer (PDACz) w zapisie reakcji 56, 57 i 59. W drugiej metodzie bezprądowej obydwie metale były wprowadzane do polimeru jednocześnie, w wyniku zanurzenia elektrody w mieszaninie roztworów związków złota i platyny. Pełna charakterystyka tak otrzymanych bimetalicznych materiałów hybrydowych okazała się bardzo skomplikowana ze względu na niejednorodności składu i wymiarów nanocząstek na powierzchni polimeru jak i różnice występujące pomiędzy powierzchnią, a wnętrzem warstwy. Doktorantka uzyskała jednak istotne informacje stosując skaningową mikroskopię elektronową z mikroanalizatorem rentgenowskim (EDS), dyfrakcję rentgenowską oraz fluorescencję rentgenowską, co pozwoliło Jej na powiązanie otrzymanych wyników ze zdolnościami katalitycznymi otrzymanych materiałów hybrydowych. Ścisłego wyjaśnienia wymaga w moim przekonaniu obecność w rejestrowanych dyfraktogramach bardzo silnego refleksu pochodzącego od węgla. Czy pochodzi on od grafitu? Jaki był stosunek intensywności piku pochodzącego od węgla do intensywności refleksów pochodzących od złota? Refleksy od platyny nie były wcale widoczne. Ponadto w dyfraktogramie przedstawionym na Rys. 78 i 79 refleksy braggowskie są trochę sztucznie „polepszone”. W rzeczywistości wartość stosunku intensywności piku do tła jest bardzo mała.

Trzecią metodą wytwarzania układów bimetalicznych było elektrochemiczne współosadzanie złota i platyny. Doktorantka zoptymalizowała warunki prowadzenia procesu pod względem wyboru potencjału redukcji oraz stosunku stężeń anionów  $\text{AuCl}_4^-$  i  $\text{PtCl}_6^-$  w elektrolicie, w celu otrzymania warstw o jak największej aktywności katalitycznej. Jak Autorka podaje, stosunek atomowy Au:Pt wyznaczony metodą EDS w warstwie wyniósł 1:1. Nie jest jasne, czy jest on równy stosunkowi tych atomów w zastosowanym elektrolicie. A jeśli tak, to czy jest to obserwowane również dla innych stosunków stężeń składników w roztworze?

Należy podkreślić, że cała praca przygotowana jest bardzo starannie, z bardzo nielicznymi błędami literowymi i gramatycznymi. Mam tu tylko kilka uwag natury edycyjnej:

- Autorka używa naprzemiennie terminu „kationorodnik” i „rodnikokation”. Ta pierwsza forma jest prawidłowa.
- Na stronie 12 Autorka stwierdza, że polimeryzację karbazolu prowadzi się w roztworach rozpuszczalników organicznych, ale jako odnośnik literaturowy podaje pozycję [20], dotyczącą polimeryzacji w ciele stałym, a nie w roztworze.
- Na stronie 54 podany jest mechanizm elektrotleniania kwasu mrówkowego (reakcje 17 – 20) z wytworzeniem tlenku węgla jako produktu pośredniego. Brakuje tu odnośnika literaturowego.



- Na stronie 91 Autorka stwierdza, że badany przez Nią proces utleniania/redukcji poli(1,8-diaminokarbazolu) w środowisku wodnym przebiega bez wymiany jonów nadchloranowych pomiędzy polimerem a roztworem. Następnie podaje, że podobne zjawisko obserwowano dla reakcji elektrodowych polianiliny w środowisku silnie kwasowym. Przytoczony tu odnośnik literaturowy [28] nie dotyczy jednak badania polianiliny lecz poli(1,8-diaminokarbazolu).
- Praca Miry Josowicz i innych w J. Electrochem. Soc. cytowana jest dwukrotnie jako pozycja [213] i [316].

Powyższe uwagi nie wpływają znacząco na wartość pracy. Podsumowując, dysertacja zawiera oryginalne wyniki dotyczące wytwarzania nowych materiałów hybrydowych, złożonych z polimeru przewodzącego i nanocząstek metali wzbogacone o bardzo szczegółowe badania możliwości ich zastosowania w reakcjach katalitycznych.

Należy podkreślić, że Doktorantkę cechuje wyjątkowo systematyczne podejście do prowadzonych badań, duża staranność i dociekliwość. Wyniki przeprowadzonych przez Nią badań zostały opublikowane w czterech artykułach, które ukazały się w *Electrochimica Acta* (trzy z nich) i *Journal of Solid State Chemistry* (jeden).

**Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska w moim najgłębszym przekonaniu spełnia wszystkie wymagania wynikające z Ustawy o Stopniach i Tytule Naukowym oraz o Stopniach i Tytule w Zakresie Sztuki i w związku z powyższym wnoszę o dopuszczenie pani mgr Agaty Fedorczyk do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

