

dr hab. inż., Paweł Ślepski

Gdańsk, dnia 10.11.2016 r.

Politechnika Gdańska

Wydział Chemiczny

80-233 Gdańsk, Narutowicza 11/12

Recenzja pracy doktorskiej mgr Piotra Połczyńskiego

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

Trwałe zanieczyszczenia organiczne (TZO) stanowią grupę związków organicznych o szczególnie negatywnym działaniu na człowieka i inne organizmy żywe. Jako substancje wyjątkowo trwałe, posiadające właściwości kancerogenne, mutagenne akumulują się w organizmach żywych zakłócając normalne funkcjonowanie biologiczne, powodując stopniową degradację. Eliminacja trwałych zanieczyszczeń organicznych jest niezwykle trudna. Termiczne unieszkodliwianie, metoda uważana do niedawna za efektywną, prowadzi często do powstawania równie niebezpiecznych zanieczyszczeń wtórnych. Z tego powodu poszukiwane są inne metody umożliwiające całkowitą eliminację toksyn. W ostatnim okresie pojawiły się doniesienia o wykorzystaniu metod elektrochemicznych w utylizacji TZO w postaci anodowego utleniania na elektrodzie lub mediacyjnego utleniania anodowego. W tym drugim przypadku o efektywności działania decyduje potencjał pary redoks: im jest on wyższy, tym skuteczniejsze staje się utlenianie zanieczyszczeń. Taki stan rzeczy sprawia, iż działania podjęte przez Doktoranta w celu przygotowania, scharakteryzowania i zastosowania nowego katalizatora mediacyjnego o wysokim potencjale pary redoks i niskim koszcie uzyskania są jak najbardziej uzasadnione.

Przedstawiona do recenzji rozprawa liczy 231 stron, 110 rysunków (wykresy, schematy, zdjęcia), 16 tabel oraz bogatą bibliografię zawierającą 200 pozycji. Na końcu zamieszczono kopie pięciu publikacji związanych z rozprawą doktorską. Praca podzielona została na 7 rozdziałów głównych: *Wstęp i cele pracy*; *Część literaturowa*; *Badania własne*; *Podsumowanie i wnioski*; *Perspektywy dalszych badań*; *Streszczenie*; *Literatura*.

Rozdział „*Wstęp i cele pracy*” uzasadnia pokrótce wybór tematyki, zarysowuje cel oraz działania podjęte w kierunku jego realizacji. Rozdział „*Część literaturowa*” zawiera obszerny wprowadzenie do zagadnień związanych z fizykochemią kwasu siarkowego oraz srebra na różnych stopniach utlenienia. W odniesieniu do kwasu

siarkowego omówiono m.in. wpływ zawartości wody i trójtlenku siarki na formy występowania H_2SO_4 oraz na wartości funkcji kwasowości Hammetta. W charakterystyce srebra szczególną uwagę poświęcono siarczanowi (VI) srebra (II), oraz dotychczasowym doniesieniom literaturowym mówiącym o możliwości zastosowania $Ag(II)$ w mediacyjnym utlenianiu zanieczyszczeń środowiska. W rozdziale tym przedstawiono i opisano również podstawy licznych metod pomiarowych wykorzystanych podczas realizacji prac badawczych, ze szczególnym uwzględnieniem techniki spektroskopii impedancyjnej.

Treści zawarte w „Części literaturowej” przedstawione zostały w sposób bardzo klarowny oraz przystępny. Pozwalają one na zrozumienie późniejszych działań oraz interpretację wyników eksperymentalnych nawet osobom nie będących specjalistami w przedstawianej tematyce. Niestety dopatrzeć się można w tym rozdziale również pewnych niedociągnięć:

- przede wszystkim nie wszystkie użyte symbole posiadają stosowny opis, np.: str.11. brak opisu symboli $K_a,1$ $pK_a,1$; str.13 brak opisu α (w dalszej części pracy symbol przypisany jest współczynnikowi przejścia); str. 20 brak opisu znaczenia wartości R ; str. 49 brak opisu ΔE_{re} , ΔE_{im} ; na str. 58 w tabelach wartość urojona reprezentowana jest symbolem i , wcześniej w tekście symbol ten oznaczał prąd, natomiast wartość urojona przedstawiana była jako j ;

- spore utrudnienie w odbiorze pracy powoduje prezentowanie wartości potencjałów względem różnych elektrod referencyjnych, dotyczy to całej rozprawy;

- na stronach 45, 49, 57, 127 element R_s opisywany jest jako: „opór elektrolitu”, „opór roztworu”, „średni opór elektrolitu” - czy Doktorant mógłby wyjaśnić szerzej, jak należy interpretować tę wartość oraz czy jest ona zależna (ewentualnie jak) od geometrii zastosowanych elektrod, ich odległości czy czasu trwania procesu elektrodowego (odniesienie do rozdziału 13.3) ?

- na stronie 8 można przeczytać „Jak widać rys 2-A, funkcja kwasowości H_0 wzrasta wraz ze spadkiem stężenia wody i wzrostu stężenia SO_3 ” - w rzeczywistości na wykresie zauważyć można spadek wartości H_0 wraz ze spadkiem stężenia wody i wzrostu stężenia SO_3 ;

- str. 9. „Na Rys. 2-B przedstawiłem porównanie funkcji kwasowości Hammetta i redoksowej funkcji kwasowości, $R_0(H)$, dla układu woda-kwas siarkowy (VI). Jak widać na wykresie funkcje te nieznacznie odbiegają od siebie, a odstępstwa pojawiają się głównie dla wysokich stężeń kwasu.” - niestety na wykresie nie widać znaczących odstępstw dla wysokich stężeń kwasu;

- równanie 152 reprezentuje wyrażenie opisujące admitancję elektrody idealnie polaryzowalnej, a nie impedancję;

- na stronie 55 przytoczony został warunek linearyzacji w odniesieniu do pobudzenia napięciowego. W badaniach impedancyjnych linearyzacja stanowi fundamentalne zagadnienie. Czy wobec tego Doktorant mógłby nieco szerzej przedstawić problem

linearyzacji (czy we wszystkich układach elektrochemicznych problem jest tak samo istotny, jak wygląda sytuacja w przypadku użycia pobudzenia o charakterze prądowym).

Kolejny rozdział zatytułowany „*Badania własne*” stanowi część doświadczalną rozprawy. W pierwszym etapie przedstawiono wyniki badań stałoprądowych procesu elektrootleniania Ag(I) w kwasie siarkowym (VI), których analiza potwierdziła obecność reakcji chemicznej po etapie elektrochemicznym; wyznaczone zostały parametry kinetyczne i termodynamiczne. Co najważniejsze, w wyniku powyższych badań stwierdzono wysoki potencjał formalny pary redoks Ag(II)/Ag(I), zależny od stężenia kwasu siarkowego (2.9 V względem SHE w 30% oleum) oraz wyjątkowo długi okres półtrwania kompleksu Ag(II) (5s szacowany z analizy woltamperogramów, 10s z symulacji cyfrowych), co jest warunkiem niezbędnym w przypadku zastosowań w procesie elektrochemicznego spalania.

W dalszej kolejności Doktorant przedstawia rozwiązania analityczne opisujące impedancję procesu elektrokalicznego zachodzącego zgodnie z mechanizmem EC', zarówno w warunkach półnieskończonej dyfuzji liniowej, jak i sferycznej. W wyniku tych działań otrzymany został element impedancyjny PJ (Połczyńskiego-Jurczakowskiego), reprezentujący analizowany proces. Jest to bardzo duże osiągnięcie, docenione m.in. poprzez dołączenie do zbioru elementów impedancyjnych komercyjnego programu analizującego widma impedancyjne ZView firmy *Scribner Associates*. Rozważania teoretyczne poddano weryfikacji wykorzystując modelową reakcję Fentona. Doktorant przedstawił parametry fizykochemiczne reakcji (ale tylko dla układu, w którym miała miejsce półnieskończona dyfuzja liniowa) oraz na ich podstawie dokonał rekonstrukcji krzywych chronowoltamperometrycznych, potwierdzając poprawność wyprowadzeń.

Weryfikując poprawność wyników w warunkach dyfuzji sferycznej (rozdział 11.7.4), Doktorant informuje o problemach w procesie otrzymywania widm, za co obarcza między innymi wysoką impedancję układu (10 MΩ). Jest to niezrozumiałe, gdyż według danych producenta analizator Solartron 1260 (o ile na pewno to urządzenie było użyte) pozwala na analizę obiektów o impedancji co najmniej 100 MΩ. Ponadto Autor informuje, iż podczas przeprowadzania eksperymentu, wydłużonego ze względu na potrzebę otrzymania „czystych” niezaszumionych widm, ma miejsce zmiana stężenia H₂O₂, co w rezultacie zafałszowuje wyniki otrzymywane dla różnych potencjałów (brak jest w tym przypadku informacji o źródle odniesienia dla przytaczanych wartości potencjałów). Sytuacja ta ma miejsce dla mikroelektrody o promieniu zaledwie 10 μm. Nasuwa się zatem pytanie, jakie zmiany stężenia H₂O₂ miały miejsce w przypadku wcześniejszego eksperymentu (przeprowadzonego w warunkach dyfuzji liniowej), gdzie powierzchnia elektrody roboczej była zapewne dużo większa (niestety w pracy brak jest informacji o geometrii oraz powierzchni użytych elektrod roboczych). Czy układ w czasie pomiaru impedancyjnego wykazywał stacjonarność? Czy ewentualne zmiany stężenia mają wpływ na wiarygodność uzyskanych parametrów fizykochemicznych?

Po dokonaniu weryfikacji na układzie modelowym Doktorant prezentuje kolejne etapy realizacji założonych celów:

- analizę impedancyjną układu docelowego tj. procesu utleniania srebra (I) w kwasie siarkowym (VI): uzyskano istotne, dla wykorzystania w procesie elektrochemicznego spalania, zależności stałej szybkości reakcji homogenicznej od stężenia H_2SO_4 oraz potencjału, stwierdzono obecność dodatkowej reakcji, której przypisuje proces wytwarzania niezwykle silnego utleniacza $Ag(III)$;
- opracowanie elektrochemicznej metody otrzymywania $AgSO_4$: dokonana została optymalizacja procesu elektrosyntezy, otrzymany produkt poddano szeregowi badań, które wykazały wyższość związku otrzymywanego na drodze elektrochemicznej nad związkiem otrzymywanym dotychczas metodami chemicznymi;
- badania w bezwodnym HF: rozdział zbędny, nie wnoszący istotnych treści;
- badania halogenków srebra w fazie stałej, uzyskano informacje dotyczące przewodnictwa niektórych halogenków srebra oraz ich energii aktywacji;
- próba zastosowania procesu utleniania różnych związków w stężonym kwasie siarkowym zawierającym $Ag(I)$: badania przeprowadzono z użyciem dwóch prostych modelowych związków organicznych, 1,2-dichlorobenzenu oraz wykonano nieudaną próbę aktywacji niektórych gazów szlachetnych.

Lektura tej części pracy nasuwa kilka uwag i pytań:

- Na str. 83 możemy przeczytać, iż pomiary impedancyjne w fazach stałych prowadzono w zakresie 10MHz do 10mHz, natomiast wyniki prezentowane na str. 199 przedstawiają nieco inne zakresy.
- Na str. 147 przedstawiono widma, na podstawie których wysnuto przypuszczenie o powstawaniu w układzie $Ag(III)$. Widoczne na wykresach zmiany modułu impedancji oraz przesunięcia fazowego prezentowane są w funkcji innego zakresu częstotliwościowego.
- Jaki jest cel separacji przestrzeni elektrodowych spiekami szklanymi rys. 28?
- Schemat na rysunku 101 zawiera pojemności C i C1, w opisie natomiast występuje C1 i C2.
- Na rys. 108 brak informacji, względem jakiej elektrody referencyjnej rejestrowano przebieg zmian potencjału.
- Na stronie 187 Doktorant informuje o uzyskaniu widma impedancyjnego z dwoma półkolami, związanymi z reakcją elektrodową, po czym dopasowuje do widm układ z rysunku 92. Na jakiej podstawie dokonano wyboru takiego układu zastępczego? Widmo takie można uzyskać stosując też inne połączenia dwóch oporów i dwóch pojemności.
- Podejście Doktoranta do pojemności podwójnej warstwy elektrycznej Cdl jest wielce interesujące: schemat elektrycznego obwodu zastępczego na rys. 51 zawiera element stałofazowy reprezentujący podwójną warstwę elektryczną ($Tdl, \phi dl$), ale wartości wyznaczone dla elementu podane są w faradach

(jednostka przypisana dla pojemności kondensatora, a nie wartości elementu stałofazowego); na schematach elektrycznych obwodów zastępczych (rys.: 57, 63, 93, 95, 98) Doktorant posługuje się już symbolem kondensatora (Cdl), ale graficzny symbol sugeruje ponownie zastosowanie elementu stałofazowego. Podejście takie sugeruje, iż autor pracy z premedytacją wykorzystywał element stałofazowy, prawdopodobnie w celu lepszego dopasowania widm impedancyjnych, lecz w pracy, nie chcąc zapewne tłumaczyć się z motywów i konsekwencji takiego podejścia, tematu nie poruszał, stwierdzając już na stronie 127 „Parametry warstwy podwójnej nie będą dalej omawiane ani wykorzystywane w obliczaniu parametrów kinetycznych i termodynamicznych układu”.

- Na rysunku 94 przedstawiono widma impedancyjne zarejestrowane w trakcie trwania elektrolizy. Mając na uwadze zakres częstotliwościowy (około 22kHz-0.6Hz) można wnioskować, że czas trwania pojedynczego pomiaru to kilka minut. Widma, widoczne na rysunku, wykonane w odstępach 10min. wykazują bardzo duże zmiany. Z powyższego wynika, iż wartości impedancji z początku widma (najwyższe częstotliwości) reprezentują całkowicie inny stan układu niż wartości impedancji dla częstotliwości najniższych. Zasada stacjonarności nie została spełniona. W takim przypadku zamiast techniki impedancyjnej FRA, gdzie częstotliwości generowane są kolejno po sobie, należy użyć techniki impedancyjnej z pobudzeniem multyczęstotliwościowym i z analizą uśredniającą wartości (transformacją Fouriera).

Powyższe uwagi nie wpływają na moją wysoką ocenę recenzowanej rozprawy. Uważam, że przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska reprezentuje wysoki poziom badań i zawiera wiele elementów nowości naukowej. Po zapoznaniu się z rozprawą mgr Piotra Połczyńskiego stwierdzam, że przedstawiona rozprawa spełnia wszelkie wymagania stawiane w Ustawie o tytule naukowym i stopniach naukowych rozprawom doktorskim i wnoszę o jej dopuszczenie do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Rawet Slepka

dr hab. inż., Paweł Ślepski

Gdańsk, dnia 10.11.2016 r.

Politechnika Gdańska

Wydział Chemiczny

80-233 Gdańsk, Narutowicza 11/12

Rada Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego

Zwracam się do Rady Wydziału Chemii Uniwersytetu Warszawskiego o wyróżnienie rozprawy mgr Piotra Połczyńskiego pt.: „Elektrosynteza związków srebra(II), ich charakterystyka fizykochemiczna oraz wykorzystanie do neutralizacji związków szkodliwych dla środowiska naturalnego”. Tematyka rozprawy jest atrakcyjna, mieści się w nurcie prac związanych z nowoczesnymi metodami eliminacji trwałych zanieczyszczeń organicznych. Praca reprezentuje wysoki poziom badań. Zawiera elementy nowości, co potwierdza 6 publikacji z listy filadelfijskiej (z czego 5 ściśle związanych z rozprawą), w których Doktorant jest czterokrotnie pierwszym autorem, 7 zgłoszeń patentowych oraz patent.

Z poważaniem

Paweł Ślepski