

Prof. dr hab. Janusz Szklarzewicz
Uniwersytet Jagielloński, fax (0048-12) 634-05-15
Wydział Chemii, Zakład Chemii Nieorganicznej
Zespół Chemii Koordynacyjnej
30-387 Kraków, Gronostajowa 2, tel (#48-12) 6862504
e-mail: janusz.szklarzewicz@uj.edu.pl

Kraków 2025.04.23

Recenzja pracy doktorskiej Pani mgr Aleksandry Ścigały
pt. "Otrzymywanie i charakterystyka nanomateriałów
na bazie azotku miedzi"

Praca doktorska Pani mgr Aleksandry Ścigały pt. "Otrzymywanie i charakterystyka nanomateriałów na bazie azotku miedzi" wykonana została na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Mikołaja Kopernika w Toruniu pod kierunkiem prof. dr hab. Edwarda Szłyka. Promotorem pomocniczym był dr Robert Szczęsny.

Celem recenzowanej pracy było otrzymanie i charakterystyka nowych funkcjonalnych nanomateriałów na bazie azotku miedzi.

Praca doktorska ma charakter klasyczny, zaczynając od spisu treści, spisu stosowanych skrótów, po część literaturową, eksperymentalną, opisu otrzymanych wyników aż do podsumowania i wniosków na przyszłość aż do spisu literatury. Praca liczy w sumie 143 strony, jest to najbardziej pożądany i właściwy rozmiar tego typu prac. Widać, że praca jest przemyślana i dobrze rozplanowana. Doktorat napisany jest samodzielnie (w mojej ocenie bez pomocy AI), praca jest klarowna, Autorka precyzyjnie przechodzi między kolejnymi tematami. Rysunki, zdjęcia i tabele są adekwatne do przedstawianej treści i są bardzo czytelne.

Badania opisane w doktoracie były częściowo wykonywane we współpracy z innymi ośrodkami naukowymi lub grupami badawczymi. Były to następujące uczelnie: Uniwersytet Warszawski (grupa prof. Kuleszy), Uniwersytet w Glasgow (W. Brytania, prof. Gregor), Politechnika Bydgoska (dr Rerk, dr Trzciński). Pani mgr A. Ścigała jest autorką 3 publikacji związanych tematycznie z doktoratem (Chem. Rev, Materials, J. of Nanoparticle Research) oraz współautorką 2 publikacji niezwiązanych z doktoratem.

Autorka w dosyć skrótowej, ale poglądowej części wstępnej (ok 28 stron tekstu) opisała obecny stan wiedzy związany z tematyką pracy powołując się tu na 165 pozycji literaturowych (w sumie doktorat odwołuje się aż do 228 pozycji literaturowych), poprawnie cytowanych. Jest to ogromny przegląd obecnej wiedzy na temat azotków. Omówione są syntezy i właściwości

fizykochemiczne azotków pierwiastków układu okresowego według kolejności przedstawionej przez Seaborga (s, p d i f). Następnie Autorka skupia się na samym azotku miedzi Cu_3N , jako podmiotu doktoratu i podaje jego szczegółowe charakterystyki jak i zastosowania. Muszę powiedzieć, że wstęp napisany jest na bardzo wysokim poziomie, a przedstawione dane są dowodem na przejrzanie najnowszej literatury w tym zakresie. Pomimo, że prowadzę wykłady z chemii nieorganicznej, w tym omawiam azotki, wstęp podał wiele nowych informacji, z którymi nie mam kontaktu na co dzień. Na zakończenie wstępu, w pkt. 4 podany został cel prowadzonych badań.

Ponieważ synteza nietrwałego termicznie azotku miedzi nie jest prosta, często związek posiada skład odbiegający od przedstawionego powyżej wzoru (np. posiada wolną miedź), jest oczywiste, że metoda jego syntezy może wpływać na właściwości uzyskanego produktu. Jednym z celów pracy była zatem sama synteza azotku miedzi i zbadanie wpływu warunków syntezy na jego właściwości optyczne, elektryczne i katalityczne. Drugim celem była modyfikacja warunków syntezy tak, aby wprowadzić domieszki zawierające takie metale jak Zn, Pd, Ag, Ni do azotku miedzi i sprawdzenie w jaki sposób zachodzi domieszkowanie (wymiana atomów miedzi w sieci lub utworzenie odrębnych faz krystalicznych). Układy domieszkowane miały zostać następnie przebadane pod względem ich właściwości redokсовых, w tym w procesie redukcji CO_2 .

W swoich badaniach Autorka postanowiła przeprowadzić syntezę Cu_3N poprzez amonolizę tlenku miedzi (otrzymanych przez utlenianie metalicznej miedzi osadzonej na podłożu) oraz w reakcjach w roztworze z wykorzystaniem długo łańcuchowych amin alifatycznych. Pierwsza metoda jest metodą heterogeniczną, nie pozwala więc na uzyskiwanie azotków polimetalicznych. Druga metoda, bazująca na układach homogenicznych jest bardziej dedykowana do takich syntez. Tą ostatnią metodę wykorzystano więc do wprowadzenia dodatkowych metali (Zn, Ag, Pd i Ni) do struktury azotku miedzi. Jako metody badawcze stosowano analizę z wykorzystaniem techniki SEM, TEM, IR, DRS, XRD, XPS i EDX oraz techniki elektrochemiczne (CV, LSV i CA) do badania właściwości elektrokatalitycznych oraz technikę NMR do identyfikacji produktów tych reakcji. Prowadzono również pomiar widm refleksyjnych (UV-VIS). Warto wspomnieć, że Pani Ściągąła uzyskała grant NCN (w 2021 r.) Preludium 20 na finansowanie swoich badań.

Synteza przez amonolizę prowadzona była na napylonych warstwach miedzi na podłożu ze szkła krzemowego lub z krzemu pierwiastkowego. Pomiedziowane płytki moczo w wodnym roztworze amoniaku lub nadsiarczaniu amonu a następnie były wygrzewane w powietrzu przy $180\text{ }^\circ\text{C}$ co doprowadzało do powstawania tlenku miedzi(II) z wytworzonego na

wcześniejszym etapie wodorotlenku. Następnie w piecu rurowym w atmosferze amoniaku (310 °C) tlenek miedzi(II) zamieniano w azotek. Badania wykazały, że w miarę równomierne warstwy wodorotlenków uzyskiwano dla krótkich czasów utleniania (do 9h) i niskich stężeń amoniaku (0.033 M). Dłuższe czasy powodowały powstawaniu ubytków w warstwie. Większe stężenia amoniaku mogły powodować wręcz usuwanie warstwy. Obrazy dyfrakcyjne potwierdziły powstawanie $\text{Cu}(\text{OH})_2$ po utlenianiu, wskazały też na możliwość powstawania CuO po wygrzewaniu (ale, na bazie uzyskanych danych, nie można wykluczyć też współistnienia wodorotlenku). Badania utleniania warstw miedzi naniesionych na powierzchnię szkła (w zlewce) wykazały, że bez nadmiaru tlenu miedź przekształca się bezpośrednio w CuO , natomiast przy swobodnym dostępie tlenu powstaje mieszanina $\text{Cu}(\text{OH})_2$ i CuO . Wydaje się więc, że obecność tlenu jest szkodliwa dla powstawania warstw CuO .

Dla uzyskanych próbek przeprowadzono pomiar widm refleksyjnych. Generalnie można zauważyć, że energia przejścia elektronowego rośnie z czasem zanurzania w NH_3 , natomiast wygrzewanie tak uzyskanej warstwy nie zmienia już położenia pasma, natomiast rośnie jego absorbcja (spada refleksyjność). Jeżeli chodzi o przerwę energetyczną, to zachowuje się ona odwrotnie i spada z czasem utleniania oraz spada po zamianie warstwy $\text{Cu}(\text{OH})_2$ na CuO . Po amonolizie, badania TEM i SAED potwierdziły powstawanie Cu_3N . Widma refleksyjne wykazały spadek przerwy energetycznej, jednak Autorka podała wartości niezgodne z przedstawionymi w tabeli 7. Dla warstwy tlenkowej energia ta spadła bowiem z 3.21 (2.75, skośna) do 2.58 eV (1.95) a więc o 0.63 eV (0.8 eV) a więc nie o ok. 1 eV.

W następnym etapie postanowiono użyć roztworu nadsiarczanu amonu w środowisku zasadowym do utleniania miedzi zarówno na podłożu kwarcowym jak i krzemowym. Ze względu na agresywność utleniacza, czasy utleniania musiano zredukować do sekund lub minut, w zależności od stężeń reagentów, aby nie spowodować całkowitego usunięcia miedzi i odpadania warstw od podłoża. Szczególnie niekorzystne były podłoża krzemowe, prawdopodobnie dlatego, że krzem w środowisku alkalicznym ulega transformacji do krzemianu sodu z wydzielaniem wodoru. Na podłożu kwarcowym wykazano, że nie powstaje wodorotlenek miedzi, a bezpośrednio tlenek miedzi(II). W warstwach wygrzewanych stwierdzono natomiast obecność wolnej miedzi oraz tlenków Cu(I) i Cu(II) . W mojej ocenie wskazuje to na obecność metalicznej miedzi, która używana jest do redukcji CuO do Cu_2O . Na podstawie widm refleksyjnych wyznaczono wartość przerwy energetycznej, ale tylko dla podłoży kwarcowych. Wartości te okazały się podobne jak dla CuO . Amonoliza powoduje osadzanie się warstw Cu_3N o strukturze anty- ReO_3 . Warstwy są zdecydowanie lepiej ukształtowane i lepiej można kontrolować ich morfologię niż przy zastosowaniu amoniaku.

Synteza Cu_3N w roztworze z użyciem amin wykazała, że do syntezy nie nadają się związki niejonowe (badany był acetyloacetonian miedzi(II)) oraz aminy aromatyczne (o-fenylendiamina) czy heksametylenotetramina. Synteza z azotanem miedzi(II) prowadzona została ostatecznie w czystej oktaedecyloaminie z dodatkiem 1-oktadekenu lub oktaedecyloaminy w temperaturze 240°C (maksymalna) w atmosferze beztlenowej, co prowadziło do wytrącenia się azotku, który następnie był odwirowywany. Analiza TEM uzyskanych preparatów wskazała, że użycie czystej oktaedecyloaminy zamiast jej mieszaniny z 1-oktadekenem, skutkuje jedynie niewielkim wzrostem rozmiaru ziaren (z 27.7 nm do 30,0 nm), choć oba wyniki są identyczne w granicach błędu (ok. 5.5 nm), z badań PXRD rozmiary krystalitów różniły się jednak znacząco (wzrost z 9.2 do 15.5 nm, odpowiednio). Dodatkowo widma IR wskazały na obecność nitryli w warstwie azotku.

Syntezy w reaktorze mikrofalowym przebiegała w dwóch etapach. Najpierw mieszaninę azotanu miedzi(II) z oktaedecyloaminą i 1-oktadekenem ogrzewano pod chłodnicą zwrotną do 110°C (lub 150°C), odgazowywano a następnie umieszczano w fiolce szklanej zamkniętej korkiem teflonowym a następnie ogrzewano w reaktorze mikrofalowym w 240°C przez 5-30 minut (z krokiem co 5 min) po czym następowało gwałtowne chłodzenie mieszaniny. Pierwszy etap miał na celu usunięcie wody krystalizacyjnej z układu (według Autorki), jednak opis temu zaprzecza, bo reakcję prowadzono pod chłodnicą zwrotną, woda powracała więc do układu. Tutaj przydałby się komentarz wyjaśniający w czasie obrony, na czym polegała istota tej metody i jak wyglądało usuwanie wody z układu. Wygrzewanie w piecu mikrofalowym powodowało powstawanie krystalitów o budowie sześcienniej (TEM), najbardziej jednorodny rozkład pod względem ich wymiarów (ok. 18.1 nm) i przestrzeni obserwowano po 20 min ogrzewania. Stwierdzono też, że podwojenie stężenia azotanu miedzi skutkuje wzrostem wielkości krystalitów do ok. 25 nm. Badania IR uzyskanych próbek wskazały na brak pasm od łańcuchów alifatycznych, preparaty nie zawierają więc „organiki”, natomiast obserwuje się powstawanie pasm w zakresie drgań grup CN^- . Uważam, że ta część badań powinna zostać ponownie zweryfikowana, jeśli chodzi o interpretację, bo rysunek 43 w mojej ocenie pokazuje na obecność substratów w preparatach. Nie sądzę też, żeby szerokie pasmo przy $3100\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ pochodziło od etanolu, alkohol ten ma bowiem ostre charakterystyczne pasmo przy ok. 2930 cm^{-1} niewidoczne na przedstawionym rysunku.

Badania PXRD pokazały, że azotek miedzi nie tworzy się przy 5 min ogrzewania, a dopiero później oraz, że rozmiary krystalitów obliczone metodą TEM są zawyżone, co wskazuje na zlepki krystalitów o rzeczywistych wymiarach rzędu 11 nm (lub 18 nm dla syntezy przy wysokim stężeniu azotanu miedzi). Analiza XPS próbki dla czasu 20 minut, wykazała, że

produkt zawiera ogromną ilość węgla (ok. 10 moli na mol Cu), związaną z samą techniką pomiarową, tlenu (ok. 0.86 mola/mol Cu), za małą ilość azotu (2.1 na mol Cu), nie zawiera jednak wolnej miedzi. Obecność tlenu przypisano podłożu na jakim wykonano badania (krzem, utleniony prawdopodobnie do SiO_2) a węgla do związków organicznych. Autorka dokonała tu przeglądu literatury w celu wyjaśnienia poczynionych obserwacji. Należy zgodzić się, że ponieważ sama miedź, jej związki jak i azotek są katalizatorami wielu reakcji, produkt może być zanieczyszczony bardzo skomplikowaną mieszaniną związków organicznych, których identyfikacja jest trudna.

W podsumowaniu Autorka stwierdziła, że syntezy w piecu mikrofalowym dają najbardziej powtarzalne właściwości azotku miedzi uzyskanego w roztworze. Oczywiście pozostaje kwestia równomierności nanoszenia uzyskanych w tej metodzie proszków czy zawiesin na materiał podłoża.

Kolejnym etapem badań było wprowadzanie domieszek innych metali do struktury azotku miedzi. Tutaj prosiłbym o wyjaśnienie, dlaczego, pomimo wcześniejszego wniosku, że synteza azotku miedzi przebiega najlepiej (albo jest najskuteczniej kontrolowana) w piecu mikrofalowym, ten etap badań prowadzono metodą konwencjonalnego ogrzewania w kolbie, jak opisano wcześniej?

W pierwszym etapie podjęto próbę wprowadzania srebra do struktury. Pomimo, że srebro leży w tej samej grupie co miedź, ma zdecydowanie większy promień jonowy (i atomowy) niż miedź co musi skutkować trudnościami w zamianie miedzi na srebro. Objawia się to powinno zmianą struktury azotku. Srebro wprowadzano dwoma metodami, w pierwszej, obok azotanu miedzi(II) dodano azotan srebra w stosunku molowym 2.5:1 i taką mieszaninę ogrzewano w obecności aminy alifatycznej (jak w metodzie roztworowej). W drugiej metodzie, dwuetapowej, stosowano różne techniki. W pierwszej użyto wyłącznie azotanu srebra, a reakcję prowadzono w atmosferze argonu. Ogrzewanie prowadzono w 2 etapach – 180°C (1h) a następnie w 150 (5h). Uzyskany ciemnobrązowy osad srebra odwirowano i przemyto i zalano toluenem. Tak przygotowaną zawiesinę pobierano do dalszej syntezy, suszono i mieszano z azotanem miedzi a dalszą reakcję prowadzono podobnie jak dla mieszaniny azotanu srebra i miedzi. Stosunek molowy miedzi do srebra wynosił ok. 0.25 : 0.018 (14,2 : 1). Na podstawie widm XRD okazało się, że synteza jednoetapowa prowadzi do powstawania mieszaniny azotku miedzi i metalicznego srebra. Srebro pełniło tutaj dwie role (TEM) – występowało jako osobne krystality (100-300 nm) oraz otaczało kryształy Cu_3N warstwą metaliczną. W syntezie dwuetapowej, ze względu na niską temperaturę redukcji, srebro tworzyło mniejsze krystality (< 20 nm). Widma PXRD wykazały, że w tej metodzie dotowania, produkt składa się z

mieszaniny 3 składników – Cu, Ag i Cu₃N. Mieszanina była jednorodna. W drugiej metodzie syntezy dwuetapowej, nie oczyszczano wydzielonego srebra, wprost po jego syntezie dodawano azotan miedzi i reakcję kontynuowano. Stosowano tu nadmiary Cu do Ag (30:1, 6 : 1 oraz 3: 1) inne niż w poprzedniej metodzie (14.2 : 1). Podobnie jak wcześniej, stwierdzono powstawanie mieszaniny trójskładnikowej (Cu, Ag i Cu₃N), przy czym ilość wolnej miedzi wzrastała wraz z ilością zastosowanego srebra. Jednocześnie rosną pasma (IR) wskazujące na obecność związków organicznych, w tym kwasów karboksylowych. Jeśli chodzi o morfologię próbek, to zwiększona zawartość miedzi powoduje powstawanie skupisk wolnej miedzi a preparaty nie są tak jednorodne jak ten ze stosunku 14.2:1.

Dotowanie cynkiem prowadzono metodą jednoetapową (jak dla srebra) przy stosunku molowym Cu : Zn jak 3.42 : 1 i 15.6 : 1. W obu przypadkach uzyskano mieszaninę Cu₃N i ZnO, przy czym w zależności od ilości użytego cynku, intensywności pasm (PXRD) obu składników były zgodne ze składem mieszaniny reakcyjnej. Morfologia obu próbek znacząco się różniła, przy dużym nadmiarze miedzi obserwowano aglomeraty ZnO, przy małym nadmiarze miedzi próbki były bardzo jednorodne, choć można by się było spodziewać zupełnie odwrotnego efektu. Nie wiem, czy nie nastąpiła tu zamiana próbek? Widma IR, oprócz pasma przypisanego do Zn-O, są bardzo podobne jak w przypadku pozostałych azotków. Widać zarówno pasma związków organicznych jak i pasma grupy CN⁻.

Dotowanie niklem nie powinno zmieniać struktury związku, promień jonowy miedzi i niklu jest praktycznie identyczny (73 versus 70 ppm). Syntezy prowadzono z użyciem azotanu niklu lub octanu niklu (stosunek Cu do Ni w obu przypadkach jak 3.125 : 1 oraz 2.27 : 1). Przy użyciu octanu w produkcie wykrywa się do 3 składników – Cu₂O, Cu i Cu₃N, nie wykrywa się niklu, co w połączeniu z analizą SEM (0.5 – 2% Ni) wskazuje na amorficzny charakter związków Ni i na brak redukcji związków Ni z roztworu w trakcie reakcji. W przypadku użycia azotanu niklu następuje wytrącanie się NiO, które podobnie jak dla wcześniej opisanych pierwiastków nie wbudowuje się w strukturę Cu₃N.

Domieszkowanie palladem wykonano podobną techniką z użyciem acetyloacetonianu Pd(II). Stosowano układ molowy Cu: Pd jak 3 : 1. Badania PXRD, XPS i TEM wskazały, że otrzymano układ Cu₃PdN, przy czym analiza pokazała gromadzenie się palladu wewnątrz kryształitów. Granule miały rozmiar ok. 10.2 nm (PXRD 4.45 nm) i miały kształt sześcienny. Nie stwierdzono obecności metalicznej Cu i Pd. Rozmiar komórki elementarnej uległ zwiększeniu w stosunku do czystego Cu₃N. Badania IR wskazały na znikomą zawartość związków organicznych, widać jednak pasma grupy CN⁻, co potwierdzają też widma XPS.

Reakcja syntezy silnie zależy od jej warunków, przy wyższych temperaturach zaobserwowano tworzenie się układów bimetalicznych o składzie Cu_3Pd .

W ostatniej części pracy przeprowadzono badanie właściwości elektrokatalitycznych uzyskanych preparatów. Preparaty w formie zawiesiny w mieszaninie woda/izopropanol nanoszono na elektrodę węglową a po wysuszeniu nanoszono warstwę nafionu, chroniącego osad (preparaty nanoszono też w formie zawiesiny w nafionie). Pomiarów wykonywano metodą CV zarówno w atmosferze argonu jak i CO_2 lub O_2 . Zarówno dla Cu_3N jak i Cu_3PdN obserwuje się wzrost prądów redukcji związanej z wydzielaniem wodoru, w stosunku do układu bez obecności CO_2 , przy czym wzrost prądów jest większy dla preparatu z palladem. Pomiarów chronoamperometryczne pokazują, że w trakcie elektrolizy przy niskich potencjałach prąd pozostaje niezmienny, wskazując na stabilność procesu redukcji w czasie. Przy zastosowaniu buforu fosforanowego i CO_2 dla Cu_3PdN analiza NMR roztworu przyelektrodowego wskazała na obecność aldehydu mrówkowego, ale dla bardzo długich czasów elektrolizy (powyżej 2 godzin). Prawdopodobnie wynika to z faktu, że do pomiarów widm NMR (przeprowadzonych w deuterowanym DMSO) musiano używać wodnych roztworów elektrolitu, co znacząco obniża jakość sygnału NMR. Tutaj powstaje pytanie czy warunki pomiaru nie spowodowały problemów analitycznych. Formaldehyd oznacza się najczęściej przepłukując gazem obojętnym roztwór i następnie pochłania się go ponownie, w badanym układzie rejon, gdzie odbywała się redukcja przepłukiwano gazowym CO_2 , który może usuwać formaldehyd z mieszaniny. Mam pytanie, dlaczego formaldehyd nie próbowano oznaczyć w gazowym CO_2 stosując metody opisane w Polskich Normach (np. PN-92/Z-04045/15)? Metody te są niezwykle czułe a oznaczanie stosunkowo proste. Kolejny pomiar wykonano w KHCO_3 , uzyskane prądy anodowe były mniejsze niż w atmosferze argonu. Może to świadczyć o zatrzymywaniu reakcji wydzielania wodoru na elektrodzie, jednak mechanizm tego procesu wydaje się nieznan. Pasywacja elektrody może mieć bardzo różne przyczyny. Natomiast analiza roztworu przyelektrodowego wykazała obecność piku przypisanego kwasowi mrówkowemu, który powstaje z formaldehydu przy dostępie tlenu. Nie wiem, jak w warunkach tak silnie redukujących można wyjaśnić obecność tlenu w układzie, gdy odseparowana została przestrzeń anodowa od katodowej? Przeprowadzono też pomiary CV dla układów z obecnością ditlenu oraz jonów azotanowych. W obu przypadkach stwierdzono aktywność katalityczną, przy czym voltamperogramy wykazywały inny przebieg dla Cu_3N od tego dla Cu_3PdN . W ostatnim badaniu użyto wcześniej opisanych preparatów $\text{Cu}_3\text{N}/\text{Cu}/\text{Ag}$ i stwierdzono, że w obecności tlenu następuje prawie 4 elektronowy (3.6) proces redukcji cząsteczki O_2 . Preparat może więc stanowić alternatywę dla katalizatorów platynowych.

Recenzowaną pracę oceniam bardzo pozytywnie.

Jednocześnie wnoszę o wyróżnienie recenzowanej pracy. Wniosek o wyróżnienie uzasadniam opublikowaniem 3 publikacji, w których Pani Ścigała jest pierwszą autorką a czasopisma są wysokiej jakości i znajdują się na liście JCR. Dodatkowo Pani Ścigała posiada 2 publikacje spoza zakresu pracy doktorskiej. Recenzowana praca wykazała dojrzałość doktorantki i jej duże zaangażowanie w prowadzone prace a uzyskane wyniki w tak trudnej tematyce wymagają docenienia. Należy podkreślić, że badania prowadzono z wykorzystaniem bardzo wielu technik badawczych, a doktorantka pokusiła się również o próby zastosowania uzyskanych związków w katalizie. Prowadzone badania były bardzo trudne, głównie ze względu na złożoność zachodzących procesów i skalę eksperymentów. Recenzowana praca spełnia wszystkie wymagania formalne stawiane pracom doktorskim określonym w Ustawie z dnia 20 lipca 2018 r. – Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce (Dz. U. z 2024 r. poz. 1571 art. 187) oraz zmianami z dnia 13 stycznia 2023 r. Wnoszę, więc o dopuszczenie Pani mgr Aleksandry Ścigały do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

