



UNIwersytet  
Warszawski

Wydział Chemii



Prof. dr hab. Zbigniew Stojek

Recenzja rozprawy doktorskiej **mgr Aleksandry Ścigały** zatytułowanej

**"Otrzymywanie i charakterystyka nanomateriałów na bazie azotku miedzi"**

Przedstawiona do recenzji rozprawa doktorska *"Otrzymywanie i charakterystyka nanomateriałów na bazie azotku miedzi"* autorstwa mgr Aleksandry Ścigały zrealizowana została pod kierunkiem prof. dr hab. Edwarda Szłyka (promotor) oraz dr. Roberta Szczęsnego (promotor pomocniczy) na Wydziale Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu. Tematyka badań wpisuje się w aktualne nurty badawcze związane z poszukiwaniem zrównoważonych technologii konwersji i magazynowania energii, a w tym doskonalenia reakcji elektrokatalitycznych, takich jak wydzielanie tlenu, wydzielanie wodoru oraz redukcja tlenu i dwutlenku węgla. Badania wykonane w ramach rozprawy doktorskiej zostały częściowo sfinansowane przez projekt Preludium 20 o nr. 2021/41/N/ST5/04413 z Narodowego Centrum Nauki.

Rozprawa ma tradycyjny układ. Zawiera wprowadzenie, część literaturową, część eksperymentalną i listę cytowanych publikacji. Załączony jest również wykaz skrótów i symboli. W rozprawie o rozmiarze 143 stron znajduje się 90 rysunków, 10 tabel i 228 odnośników literaturowych.

Część literaturowa poświęcona jest głównie azotkom. Zainteresowanie tymi związkami mocno rośnie i odpowiednio rośnie liczba publikacji. Najpierw doktorantka opisuje i charakteryzuje właściwości i trwałość znanych azotków bloku *s*, bloku *p* i bloków *d* i *f*. Następnie przechodzi do wnikliwej, głębokiej analizy literatury poświęconej azotkowi miedzi, który jest podstawowym obiektem badawczym w jej rozprawie doktorskiej. Opisuje jego strukturę krystaliczną, właściwości optyczne i elektryczne i charakteryzuje go od strony fizykochemicznej. W kolejności Doktorantka opisuje najważniejsze metody otrzymywania azotku miedzi, w tym reakcję amonolizy i otrzymywanie w fazie ciekłej i w fazie stałej. W końcu przechodzi do omówienia zastosowań azotku miedzi. Podkreśla jego unikalne właściwości i relatywnie niskie koszty syntezy i w konsekwencji szereg zastosowań. Doktorantka opisuje ważne zastosowania w optoelektronice, w elektrochemicznym magazynowaniu energii i w konstrukcji katalizatorów do takich procesów elektrodowych jak

reakcje wydzielania wodoru i tlenu, elektroredukcja tlenu i wielowariantowa elektroredukcja dwutlenku węgla. Uważam, że reakcję HER, przedstawioną przez równanie (7), można by zapisać wychodząc od cząsteczki wody. Doktorantka wymienia również inne zastosowania azotku miedzi: do konstrukcji sensorów i katalizatorów reakcji organicznych. W zakończeniu części literaturowej Doktorantka przedstawia aktualną sytuację dla zagadnienia domieszkowania azotków miedzi innymi metalami. Ten opis jest bardzo udany. Pokazany jest wpływ różnych form domieszkowania na strukturę kryształów, odstępstwa przewidywań teoretycznych od rezultatów syntezy i fakt, że kryterium tolerancji Goldschmidta nie zawsze odpowiada rzeczywistej budowie związku. Zaakcentowane trendy w syntezie domieszkowanych azotków miedzi są wykorzystane do tworzenia przez Doktorantkę celów badawczych.

Hipotezy badawcze i cele rozprawy umieszczone zostały w oddzielnym rozdziale. Autorka założyła, że warunki eksperymentalne syntezy powinny mieć wpływ na właściwości fizykochemiczne azotku miedzi. Zwłaszcza nanomateriały  $\text{Cu}_3\text{N}$  w postaci proszków i cienkich warstw powinny się wyróżniać optycznie, elektrycznie i katalitycznie i być użyteczne pod kątem potencjalnych zastosowań. Dodatkowo, Doktorantka postawiła hipotezę, że chemicznymi metodami syntezy można otrzymać azotek miedzi domieszkowany atomami metali przejściowych takich jak cynk, nikiel, pallad i srebro. Każdy z tych metali miał mieć nieco inne zadanie. Doktorantka założyła, że domieszkowanie azotku miedzi wymienionymi metalami może zmienić jego strukturę i zwiększyć jego aktywność katalityczną w ważnych reakcjach elektrodowych, w tym w elektroredukcji dwutlenku węgla.

Część eksperymentalna rozpoczyna się opisem użytych odczynników i materiałów oraz stosowanych aparatur i metod badawczych. Czystość odczynników została podana, ale czystość materiałów też jest ważna i mogłaby być podana w tekście. Podobnie jest z aparaturą. Doktorantka wymieniła liczne aparaty, które były użyte, ale zabrakło ważnych szczegółów; na przykład jaką wirującą elektrodę zastosowano.

Kolejne rozdziały (6-8) stanowią największą część objętościową dysertacji. Przedstawiają wysiłek syntetyczny i preparacyjny dotyczący cienkich warstw i nanostruktur azotku miedzi. Doktorantka zaczęła od syntezy cienkich warstw nanostruktur azotku miedzi i metody amoniolizy. Prekursory tlenkowe były otrzymywane poprzez utlenianie bardzo cienkich (o grubości 30 nm) warstw metalicznej miedzi. Ten proces został szeroko i bardzo przejrzysto opisany. Mam jedynie wątpliwości w sprawie wyznaczenia wartości przerw energetycznych dla próbek A2 i A2\_T z wykresu Tauc'a na Rys. 15. Czy nie są one nieco zaniżone? W wyniku wygrzewania utlenionych warstw Cu w powietrzu, a następnie w gazowym amoniaku powstały warstwy tlenku miedzi(II) oraz azotku miedzi. Jednak ponieważ analiza warstw osadzonych na płytce krzemu była utrudniona, a utlenianie w roztworze amoniaku było

długie i złożone, Doktorantka postanowiła zmienić podłoże krzemowe na kwarcowe, a utlenianie prowadzić w mieszaninie nadsiarczanu amonu i wodorotlenku sodu. Odpowiednio dobrane warunki utleniania pozwoliły na otrzymanie trójwymiarowych struktur tlenków miedzi. Możliwa okazała się kontrola ich właściwości poprzez modyfikację ich morfologii. Badane procesy opisane zostały szeregiem reakcji chemicznych, ale w reakcji (23) pierwszym substratem powinno być Cu a nie  $\text{Cu}^{2+}$ . Następnie Doktorantka wykazała stosując odpowiednie techniki spektralne, że odpowiednie wygrzewanie struktur tlenkowych w amoniaku prowadzi do utworzenia igłowych nanodrutów azotku miedzi.

W kolejnych syntezach Doktorantka zmodyfikowała preparację nanostruktur azotku miedzi. Reakcje przeprowadziła w roztworze używając długołańcuchowych amin alifatycznych i aromatycznych: oleiloaminy, okta-decyloaminy, heksametylenotetraaminy i o-fenyleneodiaminy. Wprowadziła również źródło mikrofal, czego dotychczas nie opisano w literaturze. Okazało się, że synteza w reaktorze mikrofalowym eliminowała występowanie różnicy temperatur wewnątrz próbki i umożliwiała utrzymanie warunków reakcji. W konsekwencji poprawiła się powtarzalność reakcji i uzyskano lepszą nad nią kontrolę. Dzięki zastosowaniu mikrofal uzyskano nanostruktury o bardziej jednorodnym kształcie i rozmiarze, co jest szczególnie pożądane w syntezie nanomateriałów.

Ciekawym spostrzeżeniem w rozdziale 7 było to, że rozmiar nanostruktur określony na podstawie obrazów TEM był większy niż ten wyliczony ze wzoru Scherrer'a. To ewidentnie wskazywało, że otrzymane nanostruktury już miały polikrystaliczny charakter.

Nieco bardziej złożone struktury nanokryształów azotku miedzi opisane zostały w rozdziale 8. Nanostruktury  $\text{Cu}_3\text{N}$  zmodyfikowano metalami przejściowymi stosując redukcję w roztworze długołańcuchowych amin. Wybrane zostały metale o znanych katalitycznych właściwościach: srebro, cynk, nikiel i pallad. W przypadku domieszkowania srebrem, Doktorantka prowadziła syntezę wielowariantowo i w konsekwencji włożyła spory wysiłek w analizę strukturalną, stechiometryczną i fizykochemiczną szeregu otrzymanych produktów. Zgadzam się z wnioskiem, że wyniki syntezy jednoetapowej i dwuetapowej wskazują na możliwość sterowania wytwarzaniem nanostruktur trójpierwiastkowych o żądanym składzie. Te główne składniki to mieszanina  $\text{Cu}_3\text{N}$  i Ag, nanokompozyt  $\text{Cu}_3\text{N}@\text{Ag}/\text{Cu}$  oraz heterostruktura  $\text{Cu}_3\text{N}/\text{Cu}/\text{Ag}$ . Mam tylko małą wątpliwość, czy symbol @ we wzorze nanokompozytu nie wprowadza trochę dezorientacji.

Przy modyfikowaniu azotku miedzi cynkiem okazało się, że synteza z użyciem azotanów(V) miedzi(II) i cynku(II) w obecności oleiloaminy nie prowadzi do wprowadzenia atomów Zn do struktury  $\text{Cu}_3\text{N}$  a raczej do utworzenia nanokompozytu  $\text{Cu}_3\text{N}@\text{ZnO}$ . Zmiana stosunku molowego prekursorów prowadziła do dużych zmian w morfologii otrzymanych materiałów, a więc powstały możliwości sterowania kształtem i wielkością nanocząstek. Autorka

podkreśla, że w porównaniu do danych literaturowych opracowana przez nią metoda otrzymywania nanokompozytów  $\text{Cu}_3\text{N}/\text{ZnO}$  jest jednoetapowa i prowadziła do skrócenia czasu syntezy i redukcji jej kosztów.

Mniej optymistyczna była synteza azotku miedzi domieszkowanego nikiem. Doktorantka stwierdziła, że dodatek jonów  $\text{Ni}^{2+}$  znacząco zmienił przebieg syntezy. Zastosowanie octanu niklu uniemożliwiło jednoczesną redukcję kationów  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$ . Z kolei zastosowanie azotanu niklu doprowadziło do powstawania tlenku niklu zamiast wbudowania atomów Ni w strukturę  $\text{Cu}_3\text{N}$ . Okazało się, że dodatek  $\text{Ni}^{2+}$  również wstrzymywał tworzenie  $\text{Cu}_3\text{N}$  i prowadził do tworzenia  $\text{Cu}_2\text{O}$  lub metalicznej miedzi. Konieczna będzie zmiana podejścia do syntezy. Doktorantka odpowiednio sugestie już ma.

Ostatnim domieszkowanym metalem był pallad. Synteza była jednoetapowa, w różnych warunkach, z wykorzystaniem reaktora mikrofalowego. Kluczowym zagadnieniem badawczym dla Doktorantki była identyfikacja sposobu wbudowania się atomów palladu i charakteryzacja powierzchni produktów. Wyniki badań wskazały, że pallad został efektywnie wprowadzony do nanostruktury  $\text{Cu}_3\text{N}$ . Podobnie jak w poprzednich przypadkach średni rozmiar otrzymanych ziaren obliczony metodą Sherrera był mniejszy od rozmiaru wyznaczonego z obrazów TEM, co wskazało na polikrystaliczny charakter nanostruktur.

Skład powierzchni  $\text{Cu}_3\text{PdN}$  był zbliżony do  $\text{Cu}_3\text{N}$ , jednak w przypadku  $\text{Cu}_3\text{PdN}$  otrzymano dodatkowe sygnały. Interpretowano je jako sygnał obecności utlenionych form miedzi i palladu na powierzchni cząstek. Po syntezie Doktorantka wykryła ciekawy produkt uboczny: były to bimetaliczne nanocząstki  $\text{Cu}_3\text{Bi}$ . W tym rozdziale mam drobną uwagę do podrozdziału poświęconego bizmutowi: mapa d nie została opisana w podpisie do Rys. 72.

W rozdziale 9, ostatnim eksperymentalnym, Doktorantka opisała elektrokatalityczne właściwości otrzymanych azotków miedzi. Stosując voltamperometrię i chronoamperometrię przebadła możliwość przyspieszonej elektroredukcji dwutlenku węgla, tlenu i azotanów(V). Główny nacisk położyła na katalizatory modyfikowane palladem. Z zamieszczonych voltamperogramów dobrze widać, że nanostruktury  $\text{Cu}_3\text{PdN}$  wykazują wyższą aktywność elektrokatalityczną w reakcji redukcji  $\text{CO}_2$  w środowisku buforu fosforanowego w porównaniu do  $\text{Cu}_3\text{N}$ , chociaż liczby przedstawione przez Doktorantkę w akapicie przed Rys. 81 tego nie wskazują.

100 minutowy chronoamperogram zarejestrowany podczas elektrolizy  $\text{CO}_2$  przy potencjale  $-0,7\text{ V}$  w  $0,1\text{ M}$  buforze fosforanowym z użyciem  $\text{Cu}_3\text{PdN}$  rzeczywiście ma wartość stałą i wskazuje na stabilność aktywności elektrody w czasie, ale natężenie prądu nie jest wysokie. Ciekawe jaki wpływ na to miało pokrycie zmodyfikowanej elektrody nafionem. Interesujący był skutek zmiany elektrolitu na kwaśny węglan sodu. Okazało się, że w tych warunkach

powstaje CO i blokuje powierzchnię elektrody. Doktorantka pisze tutaj o mniej ujemnym prądzie redukcji CO<sub>2</sub>, co jest trochę mylące; lepiej pisać o mniejszym prądzie katodowym/redukcji. Ale jeżeli mniejszy, to dlaczego prąd w warunkach chronoamperometrycznych rósł?

Cu<sub>3</sub>PdN i Cu<sub>3</sub>N testowane były również w procesach elektroredukcji tlenu i jonów azotanowych(V). Rysunek 89 wskazuje na znaczący wzrost prądu redukcji cząsteczek tlenu już przy ok. 0,8 V. A co się dzieje w ramach dobrze ukształtowanego prawie symetrycznego pików utleniania przy ok. 0,25 V? Z kolei cykliczne krzywe woltamperometryczne jonów NO<sub>3</sub><sup>-</sup> w 0,1 M buforze fosforanowym otrzymane z elektrodami modyfikowanymi nanostrukturami Cu<sub>3</sub>N i Cu<sub>3</sub>PdN wskazują na aktywność elektrokatalityczną obydwu materiałów w reakcji redukcji jonu azotanowego.

Materiał hybrydowy Cu<sub>3</sub>N modyfikowany srebrem był tylko wstępnie przebadany elektrochemicznie. Doktorantce udało się wykazać, że elektroredukcja O<sub>2</sub> zachodzi cztero-elektronowo, a nie dwu-elektronowo. Wniosek był taki, że elektrody Cu<sub>3</sub>N/Ag/Cu mogą stać się mniej kosztowną alternatywą dla elektrod z katalizatorami platynowymi.

Rozdział 10 kończy część eksperymentalną rozprawy. Mgr Aleksandra Ścigała umieściła w nim podsumowanie swojej pracy z wnioskami i zakresiła możliwości dalszych badań. Mogłyby one obejmować konstrukcję cienkich warstw Cu<sub>3</sub>N modyfikowanych związkami innych metali. Badania elektrokatalityczne mogłyby być rozszerzone na inne układy, zaś zadowalające właściwości półprzewodnikowe uzasadniają przeprowadzenie testów w optoelektronice. Zgadzam się również z Doktorantką, że sterowanie rozmiarem nanostruktur może doprowadzić do redukcji rozmiaru nanocząstek do poziomu poniżej 10 nanometrów.

Otrzymane przez Doktorantkę wyniki ukazały się w trzech publikacjach w dobrych międzynarodowych czasopismach. Wyniki badań pozwalają stwierdzić, że rozprawa stanowi oryginalne rozwiązanie problemu naukowego, zgodnie z wymaganiami Ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. „Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce”. Rozprawa przedstawia istotną wartość pod względem poznawczym i wnosi elementy nowości w dziedzinie badań nad nanomateriałami na bazie azotku miedzi. W związku z tym stwierdzam, że rozprawa doktorska "Otrzymywanie i charakterystyka nanomateriałów na bazie azotku miedzi" autorstwa mgr Aleksandry Ścigały spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim określone w art. 187 Ustawy (Dz.U. 2018 poz. 1668). Wnoszę więc do Rady Dyscypliny Nauki Chemiczne Wydziału Chemii Uniwersytetu Mikołaja Kopernika w Toruniu o przyjęcie rozprawy i dopuszczenie mgr Aleksandry Ścigały do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Warszawa, 22.05.2025 r.

