prof. dr hab. inż. Antoni Bukaluk
Uniwersytet Technologiczno-Przyrodniczy
im. J. J. Śniadeckich w Bydgoszczy
Wydział Technologii i Inżynierii Chemicznej
al. Prof. S. Kaliskiego 7
85-796 Bydgoszcz

Bydgoszcz, 23.08.2019 r.

Recenzja rozprawy doktorskiej mgr. Bartosza Mądrego
„Badanie adsorpcji siarczanów, miedzi i porfiryn na powierzchni Au(111) przy zastosowaniu EC STM i CV"

Przedstawiona do oceny rozprawa doktorska mgr. Bartosza Mądrego została wykonana w Instytucie Fizyki Doświadczalnej Wydziału Fizyki i Astronomii Uniwersytetu Wrocławskiego pod kierunkiem prof. dr hab. Marka Nowickiego. Recenzowana praca liczy 158 stron i składa się z sześciu rozdziałów, poprzedzonych streszczeniem w języku polskim i angielskim, opisem celu pracy oraz wstępem, a zakończonych podsumowaniem, spisem publikacji autora i spisem literatury. Struktura pracy posiada układ stosowany w tego rodzaju rozprawach i zapewnia właściwy sposób prezentacji omawianych zjawisk, opis wykorzystywanych układów pomiarowych, jak też przedstawienie krytycznej analizy uzyskanych wyników oraz ich dyskusję.

Przedstawiony w części wstępnej cel pracy został zaprezentowany w sposób konkretny, jednoznaczny i przejrzysty. Sformułowano siedem zagadnień, które w dalszej części pracy poddano analizie, określając warunki ich eksperymentalnego zbadania, znalezienia jednoznacznej interpretacji otrzymanych wyników oraz sformułowania wniosków wynikających z przeprowadzonych badań.

Rozdział pierwszy stanowi wstęp teoretyczny do omawianych zagadnień. W pierwszej kolejności autor omawia modele tzw. warstwy podwójnej w badanych układach fazowych ciało stałe–ciecz, rozpoczynając od chronologicznie najstarszego modelu Helmholtza, poprzez model Gouya-Chapmana, a kończąc na rozwiązaniu zaproponowanym przez Sterna. Następnie definiuje procesy adsorpcji chemicznej i fizycznej zachodzące na powierzchni elektrod, przyjmując model „jellium" dla powierzchni elektrody. Kolejnymi zagadnieniami rozważanymi przez autora są procesy utleniania i redukcji, a także reakcje korozji i pasywacji. Omówienie mechanizmów wzrostu cienkich warstw zajmuje kolejny etap tego rozdziału. Na

jego zakończenie doktorant przybliża pojęcia osadzania warstw metodą podpotencjałową i nadpotencjałową oraz omawia metodę cyklicznej woltamperometrii.

Wszystkie przedstawione w rozdziale pierwszym zagadnienia są omawiane w sposób zwięzły, jasny i konkretny. Autor prezentuje je z dużą znajomością tematu, starając się równocześnie o zachowanie logicznej ciągłości prezentowanych zagadnień. Dobrze dobrane rysunki ułatwiają właściwe zrozumienie omawianych zjawisk i procesów.

W rozdziale drugim doktorant koncentruje uwagę na omówieniu efektu tunelowania elektronu i wykorzystania tego zjawiska w skaningowym mikroskopie elektronowym. Następnie omawia budowę elektrochemicznego skaningowego mikroskopu tunelowego, stanowiącego podstawowe narzędzie w jego badaniach. Szczególną uwagę autor zwraca na przygotowanie ostrza STM, którego precyzja wykonania warunkuje uzyskanie obrazu o rozdzielczości atomowej. Na końcu rozdziału przedstawione są trzy metody stosowane do przygotowania próbek, stanowiących obiekt badań.

W rozdziale trzecim autor przechodzi do charakterystyki badanej powierzchni Au(111). Podaje dane literaturowe, z których wynika, że analizowana powierzchnia wykazuje uporządkowanie dalekiego zasięgu poprzez rekonstruowanie atomowej warstwy powierzchniowej. Na potwierdzenie tych danych przedstawia obrazy STM zarejestrowane na potrzeby niniejszej pracy w atmosferze argonu. Obrazy te, zaprezentowane na rys. 3.4., wskazują na występującą na obserwowanych tarasach rekonstrukcję $(23\times\sqrt{3})$. Ponadto widoczny jest charakterystyczny wzór utworzony przez dwie sąsiednie domeny, występujące pod kątem 120°.

W kolejnej części rozdziału doktorant prezentuje woltamogram zarejestrowany w szerokim zakresie potencjału dla powierzchni Au(111) w 0,1 molowym wodnym roztworze kwasu siarkowego. W wyniku procesu utleniania, a następnie redukcji atomów złota, wskutek zmiany potencjału elektrycznego pomiędzy elektrodą a próbką, na powierzchni złota pojawiają się luki atomowe oraz wyspy Au. Przedstawione obrazy STM (rys. 3.5.) potwierdzają ten fakt.

Woltamogram zarejestrowany dla powierzchni elektrody Au(111) w innym zakresie potencjału pozwala na wyodrębnienie, oprócz pików O/O' i H/H', odpowiadających odpowiednio za utlenianie i redukcję powierzchni, również pików związanych z adsorpcją i desorpcją siarczanów na powierzchni złota. Analiza obrazów uzyskanych za pomocą EC STM (rys. 3.6.) pozwoliła na przyporządkowanie tych pików odpowiednio do procesu utworzenia i zniesienia uporządkowanej warstwy $(\sqrt{3}\times\sqrt{7})$ jonów siarczanowych (piki P/P') oraz za utworzenie i zniesienie nieuporządkowanej monowarstwy siarczanów na powierzchni

Au(111). Obserwowane zmiany na powierzchni (111) złota interpretowane są w oparciu o szczegółową i wnikliwą analizę woltamogramów oraz uzyskanych obrazów STM.

W podrozdziale 3.3. autor przechodzi do omówienia wyników osadzania miedzi na powierzchni Au(111) za pomocą metody podpotencjałowej w roztworze 0.1M kwasu siarkowego i 0.1M siarczanu miedzi. Przez porównanie otrzymanego woltamogramu i obrazów STM wnioskuje, że podczas zmiany potencjału w kierunku katodowym następuje osadzanie się miedzi do pokrycia powierzchni $\Theta=2/3$ monowarstwy. Monowarstwa ta tworzy strukturę heksagonalną z luką w punkcie centralnym, w którą wbudowują się aniony siarczanowe tworząc strukturę ($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$). Dalsza zmiana potencjału skutkuje adsorpcją dopełniającą $\Theta=1/3$ monowarstwy miedzi. Zmieniając potencjał odniesienia na przeciwny obserwuje się desorpcję 1/3, a następnie 2/3 monowarstwy Cu (rys. 3.7.).

Podrozdział 3.4. poświęcony jest przedstawieniu zachowania powierzchni Cu(111) w roztworze kwasu siarkowego. Na podstawie woltamogramu uzyskanego w 5mM roztworze kwasu siarkowego oraz równolegle obserwowanych obrazów STM (3.10.-3.14.) stwierdzono, że na powierzchni miedzi o strukturze heksagonalnej w zakresie potencjału, dla którego adsorbowane są aniony siarczanowe, tworzy się uporządkowana struktura siarczanów oraz następuje rekonstrukcja powierzchni, tworząc charakterystyczną strukturę Moirè. Według autora pracy jest ona efektem silnego przyciągania anionów siarczanowych i atomów miedzi z wierzchniej warstwy miedzi. W wyniku tego następuje przesunięcie powierzchniowej warstwy atomów Cu, co w konsekwencji powoduje pofałdowanie powierzchni prowadząc do wzoru Moirè o sześciokrotnej symetrii.

Obserwowana w ciągu 12 minut ewolucja analizowanej metodą STM powierzchni wskazuje na etapowy charakter procesu (rys. 3.15.). Adsorpcja mobilnych anionów na tarasach badanej powierzchni prowadzi do powstania struktury Moirè, która z czasem rozrasta się w głąb tarasu. Zaadsorbowane aniony powodują formowanie się dwuwymiarowych wysp Cu, co świadczy o tym, że obecność struktury Moirè wymusza transport masy do wyższych warstw powierzchni Cu(111). Na płaskich tarasach powierzchni Cu(111) powstają niewielkie wyspy atomowe, na których tworzy się natychmiast struktura Moirè. Na każdej z wysp powstaje całkowita liczba komórek Moirè, świadcząca o kwantyzacji struktury.

Rozdział 4 rozpoczyna się od wprowadzenia do chemii supramolekularnej, po czym doktorant przechodzi do omówienia budowy i właściwości cząsteczek porfiryn, w szczególności wykorzystywanej w dalszych badaniach tetra(4-N-metylopirydylo)porfiryny. W kolejnej części rozdziału autor prezentuje woltamogramy powierzchni Cu(111) i powierzchni węgla pirolitycznego HOPG w roztworze 5mM kwasu siarkowego. Analiza STM badanych

powierzchni wykazuje brak uporządkowania cząsteczek porfiryny na warstwie siarczanów bezpośrednio po adsorpcji. Pojawiające się powoli uporządkowanie świadczy o silnym oddziaływaniu przyciągającym pomiędzy cząsteczkami a warstwą siarczanów.

Adsorpcji siarczanów na powierzchni Cu(111) towarzyszy pojawienie się struktury Moirè. Kationy cząsteczek porfiryn są unieruchamiane w pozycji wierzchołkowej struktury Moirè poprzez tworzenie się par anion-kation. Adsorpcja i unieruchomienie kationów porfiryn wiąże się z procesami adsorpcji-desorpcji oraz z przejściem porządek-nieporządek anionów siarczanowych na badanej powierzchni. Podczas desorpcji siarczanów następuje jednoczesna desorpcja porfiryn.

Rozdział 5 prezentuje wyniki obserwacji przeprowadzonych dla adsorpcji miedzi na powierzchni Au(111). Stanowi zatem kontynuację badań omówionych w podrozdziałach 3.3. oraz 3.4. W moim przekonaniu istnieje logiczne i tematyczne powiązanie zagadnień prezentowanych w rozdziałach 3 i 5 i byłoby wygodniej dla czytelnika, gdyby znalazły się one w jednym rozdziale.

W rozdziale przedstawiono wyniki badań eksperymentalnych uzyskane dla powierzchni (111) złota, na której adsorbowano miedź z roztworu 0.1mM $CuSo_4$ + 0.1 mM H_2So_4 w zakresie osadzania podpotencjałowego i nadpotencjałowego miedzi. Badania prowadzone metodą cyklicznej woltamperometrii wykazały na możliwość wielowarstwowej adsorpcji miedzi podczas nadpotencjałowego procesu osadzania. Formowanie takich warstw następuje poprzez adsorpcji miedzi z roztworu w postaci kationów Cu++.

W analogii do badań przeprowadzonych w rozdziale 3 wykazano, że adsorpcja miedzi na powierzchni Au(111) odbywa się w kolejnych fazach. W pierwszej następuje osadzanie się miedzi do pokrycia powierzchni $\Theta=2/3$ monowarstwy i jednoczesnej adsorpcji siarczanów tworzących strukturę $(\sqrt{3}\times\sqrt{3})$. W kolejnej fazie następuje adsorpcja kolejnej warstwy miedzi o pokryciu $\Theta=1/3$ monowarstwy, która dopełnia proces formowania pierwszej kompletnej pseudomorficznej warstwy. W następnym etapie na powierzchni tej warstwy powstaje druga niepełna warstwa miedzi z równocześnie adsorbującymi siarczanami, tworzącymi strukturę $(\sqrt{3}\times\sqrt{7})$. Przy dalszym procesie wzrostu na powierzchni osadzają się kolejne warstwy miedzi, formując strukturę wielowarstwową.

W procesie adsorpcji wielowarstwowej aniony siarczanowe nie oddziałują bezpośrednio z warstwą miedzi na granicy Cu-Au, tylko z pierwszą warstwą miedzi od strony elektrolitu. Autor sugeruje, że dla pokryć $\Theta>1$ możliwe jest mieszanie się Cu i Au, co w konsekwencji może

prowadzić do tworzenia się stopu powierzchniowego Cu-Au. Na powierzchni pokrytej strukturą wielowarstwową pojawia się struktura Moirè, której źródłem są aniony siarczanowe.

W rozdziale 6 doktorant omawia proces adsorpcji cząsteczek porfiryn dla różnych grubości warstw miedzi na powierzchni Au(111) oraz porównuje je z przedstawionymi w rozdziale 4 wynikami badań dla czystych powierzchni Cu(111) oraz Au(111). Wydaje się, że ze względu na podobną tematykę, dobrze byłoby połączyć razem rozdziały 4 i 6 oraz umieścić je w końcowym rozdziale rozprawy.

Przeprowadzone badania cyklicznej woltamperometrii i elektrochemicznej STM wykazały, że adsorpcja cząsteczek pirydyny nie występuje dla pokrycia $\Theta<1$ monowarstwy miedzi. Uporządkowaną warstwę cząsteczek zaobserwowano dopiero po utworzeniu pierwszej pseudomorficznej warstwy miedzi. W strukturze wielowarstwowej porfiryny tworzyły nieuporządkowaną warstwę z lokalnie występującymi domenami o strukturze regularnej i heksagonalnej.

Należy przyznać, że doktorant w swojej pracy podjął się bardzo ambitnego i niełatwego zadania. Badania układów elektrochemicznych są niezwykle żmudne i czasochłonne, ze względu na wielość czynników wpływających na obserwowane w roztworze procesy fizykochemiczne. Szczególnie trudne w tego typu badaniach jest zastosowanie elektrochemicznego skaningowego mikroskopu tunelowego. Już samo wykonanie ostrza EC STM wymaga precyzji, cierpliwości i odpowiednich zdolności manualnych. Uzyskanie obrazu STM o odpowiednio wysokiej jakości stanowi kolejną trudność, na którą napotyka naukowiec, który wykorzystuje to urządzenie w otoczeniu elektrochemicznym.

Zaprezentowane w niniejszej pracy wyniki wskazują na to, że mgr Bartosz Mądry w bardzo wysokim stopniu opanował sztukę posługiwania się techniką woltamperometrii w połączeniu z analizą za pomocą elektrochemicznego skaningowego mikroskopu tunelowego. Z kolei sposób interpretacji uzyskanych wyników, ich krytyczna analiza oraz wyprowadzanie wniosków na podstawie rezultatów prowadzonych badań świadczą o dużej wiedzy i umiejętnościach autora. Jego sposób wnioskowania, oparty na logicznych przesłankach, popartych wynikami eksperymentalnymi i danymi literaturowymi, jest jasny i sugestywny, przemawiający do czytelnika.

Bardzo dobrze opracowana jest strona graficzna pracy. Przy omawianiu woltamogramów doktorant prezentuje obrazy EC STM, omawiając je w tekście. Przy bardziej skomplikowanych wywodach prezentowane są modelowe rysunki omawianych struktur, które bardzo ułatwiają czytelnikowi śledzenie intencji autora.

Literatura cytowana w pracy jest dobrze dobrana zarówno pod względem tematycznym, jak też chronologicznym. W spisie literatury autor zebrał najważniejsze prace z obszaru zagadnień prezentowanych w rozprawie, umiejętnie je cytując w tych fragmentach, w których chciał uzyskać potwierdzenie przedstawionych przez siebie tez badawczych. Trzeba przyznać, że autor zadał sobie wiele trudu, żeby odpowiedni fragment swoich wywodów w rozprawie poprzeć odpowiednim cytowaniem.

Rozprawa doktorska mgr. B. Mądrego jest obszerną i wartościową pracą naukową. Większość wyników zaprezentowanych w rozprawie została wcześniej przedstawiona w sześciu publikacjach, wymienionych w końcowej części pracy. Świadczy to bardzo dobrze o doktorancie, który w krótkim okresie czasu uzyskał wyniki akceptowane przez cenione w świecie czasopisma naukowe.

Ze względu na obszerność rozprawy autor w kilku jej fragmentach poczynił uproszczenia, które dla czytelnika mogą być niezrozumiałe. I tak na stronie 76 autor przypisuje ciemniejszą barwę obserwowanej struktury Moirè efektowi zmiany właściwości przewodzących powierzchni. Jaki miałby być charakter tej zmiany? Z kolei na stronie 91 doktorant prezentuje wzór (4.1) opisujący strukturę warstwy porfiryn na warstwie siarczanów. Czy przedstawiony wzór ma charakter empiryczny? W rozdziale 5 na str. 98 autor interpretuje jedno z maksimów na woltamogramie jako efekt mieszania się Au i Cu, prowadzącego do powstania stopu powierzchniowego Au-Cu. Czy autor dysponuje dowodami świadczącymi za powstaniem takiego stopu?

Te niewielkie niedomówienia nie zmieniają bardzo pozytywnej oceny całości rozprawy. Jej autor udowodnił, że jest utalentowanym młodym adeptem nauki, potrafiącym w sposób fachowy przeprowadzić trudne badania naukowe i podać właściwą interpretację uzyskanych wyników. Z pełnym przekonaniem stwierdzam, że rozprawa *Badanie adsorpcji siarczanów, miedzi i porfiryn na powierzchni Au(111)* przy zastosowaniu *EC STM i EV* spełnia wymagania Ustawy z dnia 21.04.2017 r. o zmianie Ustawy o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki oraz niektórych innych ustaw (DZ. U. poz. 859). Wnoszę o dopuszczenie mgr. Bartosza Mądrego do obrony pracy doktorskiej. Jednocześnie wnioskuję o wyróżnienie przedstawionej do oceny rozprawy doktorskiej.