

## **Sześćdziesiąt lat współpracy z Profesorem Zbigniewem Galusem**

Miałem szczęście i przyjemność współpracować z Profesorem Galusem przez prawie 60 lat. Dołączyłem do jego grupy badawczej jako doktorant w 1968 r. Poznałem go jako magistrant, słuchając jego wykładu monograficznego o Elektroanalizie Chemicznej. To był złoty okres Elektroanalizy. Dziedzina ta rozwijała się dynamicznie dzięki wynalazkowi wzmacniaczy operacyjnych i potencjostatu. Pozwoliło to rozwinąć nowe metody badawcze, takie jak woltametrię cykliczną, chronoamperometrię, chronokulometrię, wirującą elektrodę, elektrochemiczną spektroskopię impedancyjną. Rozwój nowych technik dał impuls do opracowania ich podstaw teoretycznych. Początkowo rozwiązania analityczne równań różniczkowych z różnymi warunkami brzegowymi, a później rozwiązań cyfrowych. Ta rewolucja w elektroanalizie rozwijała się głównie w Stanach Zjednoczonych, gdzie wzmacniacze operacyjne powstały i były łatwo dostępne. To był również złoty wiek elektrochemii podstawowej. Marcus, Hush i Gerischer rozwinęli teorię przeniesienia elektronu. Szkoła Frumkina wniosła wielki wkład do zrozumienia wpływu warstwy podwójnej na kinetykę procesów elektrodowych, adsorpcji związków organicznych na powierzchni elektrod na kinetykę procesów elektrodowych, adsorpcji związków organicznych na powierzchni elektrod i opracowała termodynamikę adsorpcji na elektrodach platyny.



*Rys 1. Zbigniew Galus w okresie moich studiów doktoranckich*

Wykład Profesora Galusa dał fascynujący przegląd tych wydarzeń naukowych. Był on niezwykle interesujący, łatwy do zrozumienia, a jednocześnie podany z matematycznym rygiorem. Rysunek 2 ilustruje, z jakim entuzjazmem Prof. Galus stawał na głowie, aby wyjaśnić nam skomplikowane problem elektrochemii:



*Rys 2. Profesor stał na głowie, aby nawet najbardziej zawile problemy elektrochemii stawały się proste i przystępne*

Moja praca doktorska poświęcona była wpływowi mieszanin wody i organicznych rozpuszczalników na kinetykę procesów elektrodowych. Dekadę wcześniej Dr. Sybilska i Profesor Kemula wprowadzili metodę chromatopolarografii, w której mieszanina związków nitro pochodnych była rozdzielana na kolumnie chromatograficznej z kapiącą elektrodą rtęciową jako detektorem. Rozdzielenie związków organicznych dokonywało się dzięki zmienianiu stężenia składnika organicznego roztworu fazy ruchomej (chromatografia cieczowa z gradientem elucji). Zmiana składu mieszanego rozpuszczalnika wpływała na kinetykę procesów elektrodowych i tym samym na

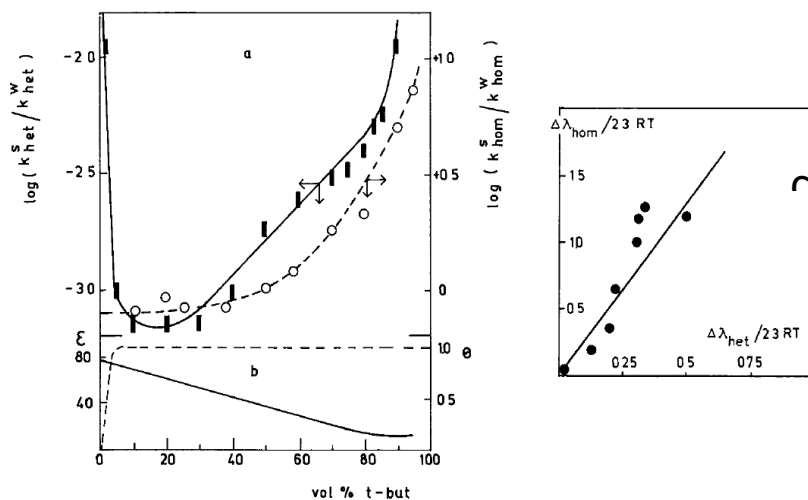
proces polarograficznej detekcji wymywanych związków. Moim zadaniem było zrozumieć wpływ rozpuszczalnika na tę kinetykę [1-3].

Wpływ mieszanego rozpuszczalnika był procesem złożonym. Składnik organiczny adsorbował się na powierzchni rtęci i blokował dostęp analizowanego związku do miejsca reakcji przeniesienia elektronu, zmieniał gęstość ładunku na powierzchni elektrody, zmieniając potencjał elektrostatyczny granicy faz i zmieniała się stała dielektryczna roztworu, wpływając na energie aktywacji procesu przeniesienia ładunku. Odseparowanie tych efektów było zadaniem trudnym. Dzięki współpracy z Profesorem Sobkowskim i Andrzejem Czerwińskim (obecnie Profesor Andrzej Czerwiński) zastosowaliśmy metodę radioizotopowa do mierzenia szybkości reakcji przeniesienia elektronu w głębi roztworu, aby ocenić wpływ rozpuszczalnika na energie aktywacji reakcji przeniesienia elektronu. Teoria przeniesienia elektronu Marcusa przewiduje że zmiana energii reorganizacji struktury solwatacyjnej jonów reagujących na powierzchni elektrody  $\Delta\lambda_{\text{het}}$  powinna być równa połowie tej wielkości obserwowanej dla reakcji przeniesienia elektronu w roztworze  $\Delta\lambda_{\text{hom}}$ :

$$\Delta\lambda_{\text{het}} = (1/2) \Delta\lambda_{\text{hom}} \quad (1)$$

Jako model wybraliśmy reakcje przeniesienia elektronu  $V^{3+} + e = V^{2+}$ . Kinetykę przeniesienia elektronu na elektrodzie rtęciowej mierzyliśmy metoda chronokulometryczną a kinetykę przeniesienia elektronu w roztworze śledziliśmy jako wymianę izotopową między radioaktywnym  $^{48}\text{V}(\text{III})$  i nieaktywnym  $\text{V}(\text{II})$ , stosując metodę *stop-flow*. Izotop  $^{48}\text{V}$  ma okres połowicznego rozpadu 16 dni. Został on zakupiony za dewizy w Anglii i musieliśmy pracować z Andrzejem Czerwińskim dosłownie dzień i noc aby wykonać te pomiary. Szanse kupienia następnej porcji izotopu za dewizy były bardzo małe w PRL. Wynikiem tego była praca [1] w której mogliśmy odseparować wpływ adsorpcji na elektrodzie od zmian energii przeniesienia elektronu pokazana na Rys 3. Badania były prowadzone w mieszaninie wody i t-butanolu. Szybkość reakcji elektrodowej przechodziła przez głębokie minimum w funkcji stężenia składnika organicznego, przy ~20vol% t-butanolu, gdy

ułamek pokrycia powierzchni przez ten alkohol był bliski jedności. Początkowy spadek szybkości reakcji elektrodowej można było łatwo zrozumieć jako inhibitowanie spowodowane wypieraniem wody z powierzchni przez składnik organiczny. Natomiast przyczyna wzrostu szybkości tej reakcji przy wyższych stężeniach była zagadką którą rozwiązały badania homogennej wymiany elektronu.



Rys 3. (a) Efekt rozpuszczalnika na szybkość homogennej i heterogennej reakcji przeniesienia elektronu, (b) zmiana przenikalności dielektrycznej (linia ciągła) oraz izoterma adsorpcji *t*-butanolu przy potencjale standardowym elektrody  $V^{3+}/V^{2+}$  (linia przerywana) (c) zależność między zmianą energii aktywacji homogennej i heterogennej reakcji przeniesienia elektronu. Szybkość reakcji jest tu mierzona jako stosunek stałej szybkości wymiany elektronu w mieszanym rozpuszczalniku do jej wartości w wodzie. Wzięte z pracy [3]

Wykazały one że ze spadkiem przenikalności dielektrycznej roztworu maleje energia aktywacji procesu wymiany elektronu. Pokazaliśmy że zależność między zmianą energii aktywacji procesu homogennej i heterogennej wymiany elektronu jest rzeczywiście liniowa (Rys 3c) i że nachylenie tej zależności daje współczynnik 0.4 bliski wartości 0.5 przewidywanej przez teorię Marcusa (Równanie 1). To była bardzo elegancka praca która pokazała jak skład mieszanego rozpuszczalnika

wpływa na mechanizm wybranej reakcji elektrodowej.

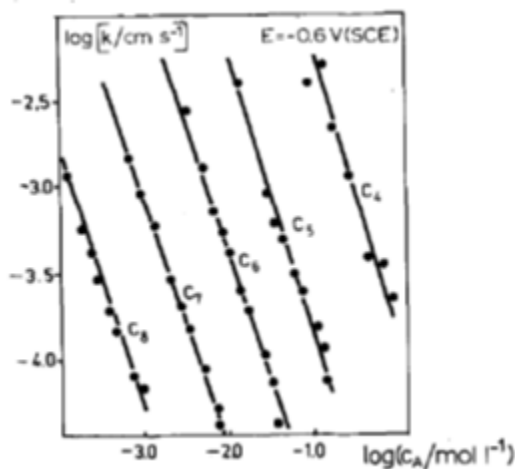
W czasie moich studiów doktoranckich miałem okazję spędzić 9 miesięczny staż w laboratorium Prof. Giersta w Wolnym Uniwersytecie w Brukseli. Profesor Gierst był światowym autorytetem w dziedzinie wpływu warstwy podwójnej na szybkość procesów elektrodowych i jego prace bardzo starannie studiowałem. Było to dzieło szczęśliwego przypadku. Profesor Galus stał z kolegami przed dziekanatem kiedy Dziekan zapytał się: “Czy macie kogoś aby wysłać na kilkumiesięczny staż do Brukseli bo właśnie dostałem stypendium z Ministerstwa?” Profesor Galus natychmiast zgłosił moją kandydaturę znając moje zainteresowanie pracami Prof. Giersta. Moj pobyt w Belgii był niezwykle owocny. Miałem możliwość pracować na najnowocześniejszej aparaturze i pogłębić tematykę wpływu adsorpcji związków organicznych na kinetykę procesów elektrodowych. Po powrocie dzięki pomocy Profesora Galusa zbudowaliśmy dwa chronokulometry (zmodyfikowane wersje aparatury z którą pracowałem w Brukseli), które znacznie rozszerzyły nasze możliwości badań naukowych. Pracowały one w Laboratorium Elektroanalizy UW jeszcze w latach dziewięćdziesiątych.

Pracę doktorską obroniłem w 1974 r i po dyskusji z Profesorem Galusem uzgodniliśmy że moja praca habilitacyjna będzie poświęcona badaniu wpływu adsorpcji organicznych substancji powierzchniowo aktywnych, znanych jako inhibitory reakcji elektrodowych. Było to naturalne rozszerzenie moich badań and mieszanymi rozpuszczalnikami na układy w których związek organiczny był składnikiem mniejszościowym. Wpływ związków powierzchniowo aktywnych na reakcje elektrodowe był wtedy popularnym tematem. Ale w literaturze było dużo zamieszania odnośnie mechanizmu tego procesu. Autorzy wielu prac próbowali opisać zależność między szybkością reakcji elektrodowej i stopniem pokrycia elektrody przez substancje organiczne stosując różne izotermy adsorpcji. W konsekwencji publikowano sprzeczne wnioski odnośnie mechanizmu tego procesu. Naszym pierwszym zadaniem było uporządkowanie tego tematu badań. Przeanalizowaliśmy dużą bazę danych eksperymentalnych i wykazaliśmy, że opis

zależności między szybkością reakcji a stopniem pokrycia nie jest jednoznaczny gdy używane są izotermy adsorpcji. Ta sama grupa danych eksperymentalnych dawała statystycznie równoważne wyniki, gdy zastosowaliśmy różne izotermy adsorpcji do ich opisu. Wykazaliśmy że badania wpływu inhibitorów na reakcje elektrodowe powinny być prowadzone przy wysokich pokryciach elektrody ( $\theta \approx 1$ ) i że zależność między szybkością reakcji elektrodowej a stężeniem inhibitora w głębi roztworu ( $C_A$ ) powinna być opisana równaniem:

$$\ln \left( \frac{k_{\theta=1}}{k_{\theta=0}} \right) = - \left( \frac{r_{\neq}}{r_A} \right) \ln \left( \frac{C_A}{55,5} \right) + const \quad (2)$$

gdzie  $k_{\theta=1}$  i  $k_{\theta=0}$  odpowiadają stałym szybkości procesu elektrodowego,  $\left( \frac{r_{\neq}}{r_A} \right)$  stosunkowi powierzchni kompleksu aktywnego do powierzchni zaadsorbowanej czasteczki inhibitora. Rys 4 ilustruje poprawność tej zależności na przykładzie redukcji jonów miedzi w obecności alkoholi alifatycznych o różnej długości łańcucha. Nachylenie tych prostych jest równe  $\left( \frac{r_{\neq}}{r_A} \right)$

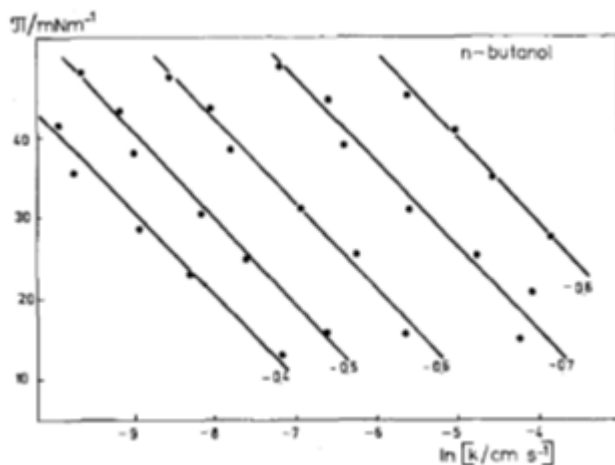


Rys. 4. Wykres zależności między szybkością redukcji  $\text{Cu}^{2+}$  na elektrodzie rtęciowej a stężeniem normalnych alkoholi alifatycznych zawierających od 4 do 8 atomów węgla w łańcuchu. Pomiary były prowadzone w  $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$  przy potencjale elektrody  $-0.6 \text{ V vs SCE}$ . Wzięte z pracy [11]

wielkości, która pozwala na względną ocenę przekroju powierzchniowego kompleksu aktywnego jonu wchodzącego w warstwę organiczną na powierzchni elektrody. Ponieważ kompleks aktywny jest ulokowany w warstwie powierzchniowej, szybkość reakcji powinna zależeć również od ciśnienia powierzchniowego  $\pi = \gamma_{\theta=0} - \gamma_{\theta}$ . Wyprowadziliśmy więc następujące równanie:

$$\ln \left( \frac{k_{\theta=1}}{k_{\theta=0}} \right) = - \frac{a_{\neq} \pi}{RT} + \text{const} \quad (3)$$

Wielkość "const" w równaniach 2 i 3 zależy głównie od różnicy między energiami oddziaływania kompleksu aktywnego z powierzchniową wodą i zaadsorbowanymi cząsteczkami inhibitora oraz efektem elektrostatycznym warstwy podwójnej. Rys 5 pokazuje jak ta zależność jest spełniona na przykładzie redukcji jonów miedzi na elektrodzie rtęciowej pokrytej monowarstwą cząsteczek n-butanolu.



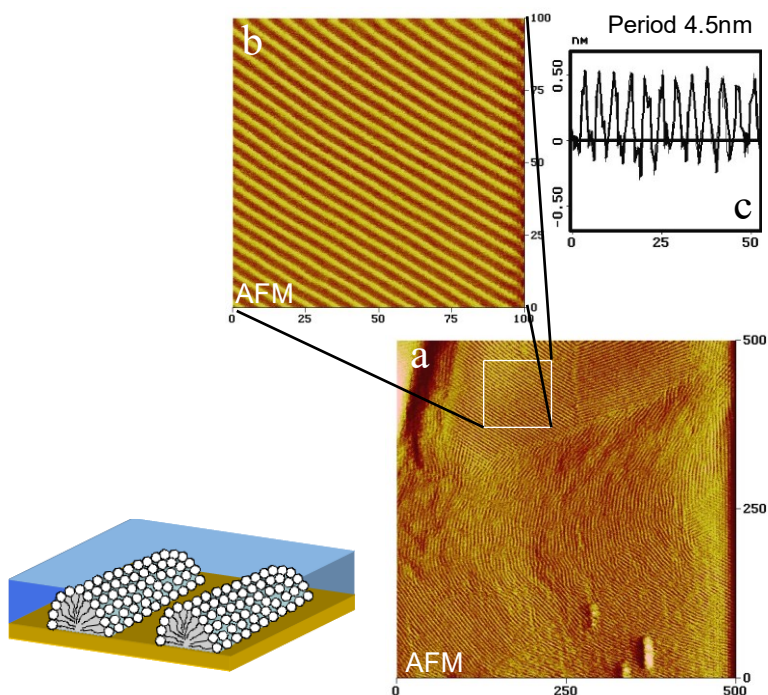
Rys 5. Zależność stałej szybkości redukcji  $\text{Cu}^{2+}$  od ciśnienia powierzchniowego monowarstwy n-butanolu zaadsorbowanej na powierzchni elektrody rtęciowej, przy wybranych potencjalach elektrody mierzonych względem SCE, zaznaczonych przy odpowiednich prostych. Wzięte z pracy [11]



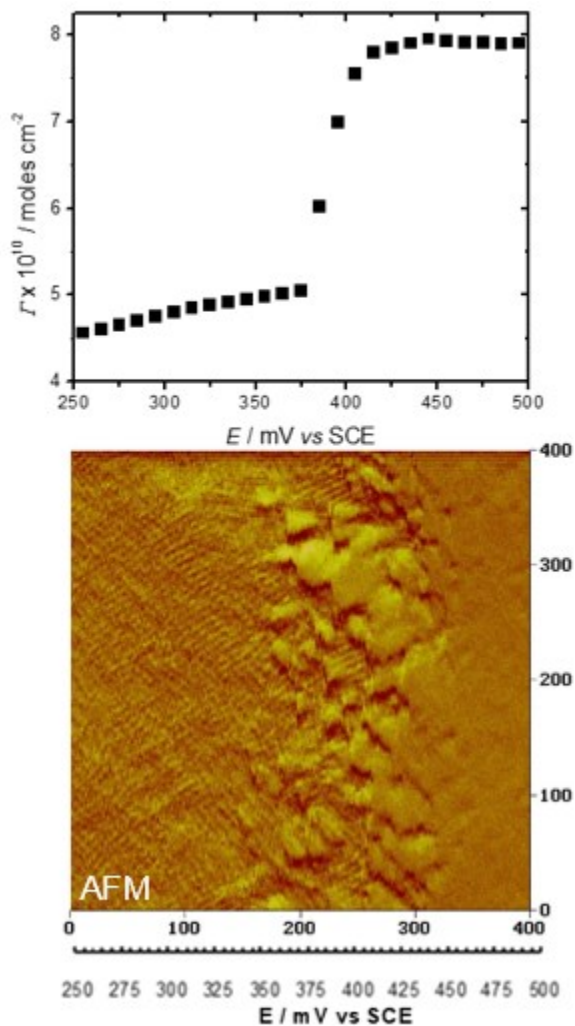
To był znaczący wynik pozwalający na pomiar absolutnej wartości przekroju kompleksu aktywnego reakcji elektrodowej. W przypadku redukcji  $\text{Cu}^{2+}$  był on równy  $0,5 \text{ nm}^2$ , wskazując, że jony miedzi wchodzą w monowarstwę zachowując częściowo swoją strukturę solwatacyjną. Opracowaliśmy metodę mierzenia wielkości kompleksów aktywnych reakcji elektrodowych i pośrednio stopnia ich hydratacji. Nasze prace poświęcone wpływie cząsteczek powierzchniowo aktywnych na reakcje elektrodowe [4-10] znalazły uznanie międzynarodowe i były bardzo dobrze cytowane.

W 1978 roku obroniłem pracę habilitacyjną i rozpocząłem rozwijanie niezależnego programu badań naukowych. W tym okresie badania na elektrodzie rtęciowej traciły na zainteresowaniu a centralnym tematem zaczęły być badania na elektrodach stałych. Po dyskusji z Profesorem Galusem doszliśmy do wniosku że dalsze moje badania powinny być prowadzone na elektrodach stałych. Ponieważ nie mieliśmy doświadczenia w tej dziedzinie postanowiłem ubiegać się o stypendium w Laboratorium Elektrochemii Powierzchniowej kierowanej przez Profesora Parsonsa w Meudon pod Paryżem. Było to najważniejsze centrum badań powierzchni elektrod stałych gdzie A.Hamelin rozwinęła pomiary na pojedynczych kryształach elektrod złota a J. Clavilier na kryształach platyny. Miałem szczęście uzyskać to stypendium i we wrześniu 1981 roku wraz z rodziną wyładowaliśmy w Paryżu. W grudniu stan wyjątkowy został wprowadzony w Polsce i nastąpiły represje Solidarności. Patrząc w telewizji na przemoc i w trosce o przyszłość moich dwóch synów, postanowiliśmy zostać na Zachodzie. Okazja trafiła się jesienią 1982r. Na zjeździe Międzynarodowego Towarzystwa Elektrochemii (ISE) w Lyon spotkałem Prof. Rona Fawcetta z Guelph (Kanada) i nieformalnie spytałem go jakie są szanse zdobycia pozycji profesora na uniwersytecie w Kanadzie. Ron odpowiedział że jego Uniwersytet jest zainteresowany zatrudnieniem kogoś o moim dorobku naukowym. Poradził mi jak napisać podanie o zatrudnienie i bardzo silnie zarekomendował mnie Wydziałowi Chemii Uniwersytetu w Guelph. W wyniku tych starań zostałem zaproszony na rozmowy do Guelph i dostałem ofertę zatrudnienia jako "associate professor".

W lipcu 1983 roku wraz z rodzina przylecieliśmy do Guelph. Otworzyłem nowy rozdział w naszym życiu i w mojej pracy naukowej. Emigracja nie zerwała moich kontaktów z Profesorem Galusem. Wymienialiśmy korespondencję listownie, a w połowie lat 80tych Profesor Galus przyjechał na roczny staż jako “visiting Professor” do Uniwersytetu w Buffalo. Buffalo jest położone po drugiej stronie granicy z Kanadą około dwie godziny jazdy samochodem z Guelph. Mogłem więc zaprosić Profesora Galusa do Guelph i odnowić naszą przyjaźń i wymianę idei naukowych. W 1989 r wyjechałem wraz z rodzina na roczny staż naukowy do Instytutu Fritza Habera w Berlinie Zachodnim. W dniu naszego lądowania w Europie został utworzony nowy Rząd Tadeusza Mazowieckiego. Żelazna Granica runęła i mogłem spokojnie przyjeżdżać do Polski bez obaw że nie zostanę wypuszczony z powrotem. Otworzyło to nowy rozdział naszej współpracy z Profesorem Galusem. W latach 90-tych Polskie Uniwersytety były w stanie dużych trudności finansowych i aparaturowych. W Guelph, ja miałem laboratorium wyposażone w najlepszą aparaturę naukową. Jak mogłem zapraszałem moich kolegów i studentów z Polski aby mogli pracować w spokoju i na nowoczesnej aparaturze. Wielkim wydarzeniem były dwa kilkumiesięczne pobyty Profesora Galusa w Guelph jako “visiting Professor”. Mogliśmy znów razem pracować i dyskutować.



Rys 6.(a) Obraz agregacji cząsteczek dodecylsiarczanu sodu (SDS) na powierzchni  $Au(111)$  przy potencjałach bliskich potencjałowi zerowego ładunku uzyskanego przy pomocy mikroskopii siły atomowej. (b) powiększony fragment powierzchni z dobrze zorganizowanymi agregatami (SDS). (c) Przekrój prostopadły do kierunku agregacji i schematyczny model agregacji. Wzięte z pracy [12]



Rys 7. Górny panel -stężenie powierzchniowe SDS na powierzchni Au(111) w funkcji przyłożonego potencjału. Dolny panel – zmiany struktury zaadsorbowanej warstwy odpowiadające zmianie stężenia powierzchniowego. Wzięte z pracy [12]

Mikroskopie efektu tunelowego i siły atomowej były wtedy nowymi technikami które dokonywały rewolucji w elektrochemii. Miałem szczęście mieć te techniki w laboratorium i Profesor Galus miał okazję pracować z moimi studentami nad zastosowaniem tych technik do badań wpływu potencjału na agregacje związków powierzchniowo aktywnych na powierzchni elektrody złota. Efektem tej pracy były bardzo ciekawe wyniki agregacji dodecylosiarczanu sodu (SDS) które zostały przedstawione na rysunku 6 [12]. Pokazują one że przy potencjałach bliskich potencjałowi zerowego ładunku, dodecylosiarczan sodu tworzy liniowe agregaty na powierzchni elektrody złota. Są one bardzo dobrze zorganizowane w domeny których częstotliwość jest równa 4.5 nm. Schematyczny model w Rys 6 ilustruje że ta struktura odpowiada agregacji zaadsorbowanych cząsteczek SDS w liniowe hemimicelle. Dodatkowe pomiary spektroskopii efektu tunelowego pozwoliły nam wyjaśnić że ta struktura jest indukowana przez oddziaływania między grupami siarczanowymi w pierwszej warstwie cząsteczek SDS leżących na powierzchni elektrody złota. Wykazaliśmy również, że stężenie powierzchniowe SDS zależy od potencjału przykładanego do elektrody pokazane w Rys 7. Liniowe agregaty miceli są tworzone przy potencjałach bardziej ujemnych niż 300 mV względem SCE. Przy bardziej dodatnich potencjałach stężenie powierzchniowe wzrasta do  $8 \times 10^{-10}$  mol/cm<sup>2</sup> które odpowiada stężeniu powierzchniowemu w dwuwarstwie SDS. Dolny panel w rys 7 pokazuje że tworzenie dwuwarstwy jest związane ze “stopniem” agregatów hemimiceli i tworzeniu homogennej i jednorodnej struktury. Ta praca była dyskutowana w literaturze i zdobyła bardzo dużą liczbę cytowań.

Nasza współpraca przerodziła się w głęboką osobistą przyjaźń. Wymienialiśmy uwagi o literaturze, muzyce, malarstwie i oczywiście o polityce w którą te lata obfitowały. Obaj mieliśmy zamiłowanie do wędrówek i odbyliśmy sporo wspólnych wypraw pieszych zarówno w Ontario w czasie pobytu Profesora Galusa w Guelph jak i w Polsce. Rys 8 pokazuje zdjęcie ze wspólnej wycieczki do Bruce Peninsula and Georgian Bay. Przez ostatnie 30 lat odwiedzałem Polskę corocznie i spędzałem tu wiele wakacji. Cały szereg z nich spędzaliśmy z Profesorem Galusem w Gorcach chodząc po górach i zbierając grzyby. Rys. 9 po-

kazuje zdjęcie Profesora Galusa z plonem zbiorów w czasie jednej z naszych wypraw.



*Rys 8. Zdjęcie z naszej wędrówki na Bruce peninsula and brzegiem Georgian Bay. Od lewej stoją, Marek Lipsztajn, Bożena Lipsztajn, Profesor Galus, Jacek Lipkowski, moja żona Izabela, Małgorzata Galus żona Profesora i Marek Odziemkowski. Zdjęcie zrobione w drugiej połowie lat 90tych*



*Rys 9. Zdjęcie Profesora Galusa ze zbiorem grzybów zebranych w lasach Gorczańskich*

Jak pokazuje zdjęcie w Rys. 10, Profesor Galus miał monumentalny wpływ na mój rozwój naukowy. Wpajając we mnie entuzjazm do nauki i będąc wzorem postawy naukowca i człowieka. Zawdzięczam jemu niesłychanie dużo.



*Rys 10. Profesor Galus miał monumentalny wpływ na mój rozwój naukowy i był dla mnie wzorcem postawy życiowej*

*Prof. Jacek Lipkowski  
Department of Chemistry  
University of Guelph*



## PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] J. Lipkowski, Z. Galus, *J. Electroanal. Chem.*, 1975, 5851.
- [2] J. Lipkowski, Z. Galus, *J. Electroanal. Chem.*, 1973, **48**, 337.
- [3] J. Lipkowski, A. Czerwinski, E. Cieszynska, Z. Galus, J. Sobkowski, *J. Electroanal. Chem.*, 1981, **119**, 261.
- [4] J. Lipkowski, Z. Galus, *J. Electroanal. Chem.*, 1975, **61**, 11.
- [5] J. Lipkowski, E. Kosinska, M. Goledzinowski, I. Nieniewska, Z. Galus, *J. Electroanal. Chem.*, 1975, **59**, 344.
- [6] L. Kisova, M. Goledzinowski, J. Lipkowski, *J. Electroanal. Chem.*, 1979, **95**, 29.
- [7] M. Goledzinowski, J. Lipkowski, Z. Galus, *Elektrochimica Acta*, 1977, **13**, 646.
- [8] J. Lipkowski, Z. Galus, *J. Electroanal. Chem.*, 1979, **98**, 91.
- [9] M. Goledzinowski, L. Kisova, J. Lipkowski, Z. Galus, *J. Electroanal. Chem.*, 1979, 9543.
- [10] G. Pyzik, J. Lipkowski, *J. Electroanal. Chem.*, 1981, **123**, 351.
- [11] I. Burgess, C.A. Jeffrey, G. Szymanski, Z. Galus, J. Lipkowski *Langmuir*, 1999, **15**, 2607.

