

Instytut Fizyki Molekularnej
Polskiej Akademii Nauk

Rozprawa doktorska

Otrzymywanie i własności polimerowych
przewodników protonowych
zbudowanych z mikrokrystalicznej celulozy
funkcjonalizowanej
molekułami heterocyklicznymi

Iga Jankowska

Praca doktorska wykonana
w Środowiskowym Laboratorium Badań Radiospektroskopowych
pod kierunkiem prof. dr hab. Jadwigi Tritt-Goc
Promotor pomocniczy: dr Adam Rachocki

Poznań 2016

Streszczenie w języku polskim

Badania naukowe podjęte w rozprawie doktorskiej dotyczyły syntezy i charakterystyki kompozytów opartych na czystej mikrokrystalicznej celulozie sfunkcjonalizowanej cząsteczkami heterocyklicznymi zawierającymi atomy azotu. Głównym celem pracy było otrzymanie materiałów wykazujących protonowe przewodnictwo elektryczne powyżej temperatury 100 °C.

Rozprawa doktorska składa się z trzech zasadniczych części: części literaturowej, części przedstawiającej zastosowane metody badawcze i części doświadczalnej, poprzedzonych wprowadzeniem wyjaśniającym motywację, cele i zakres przeprowadzonych badań. Część literaturowa przybliży zagadnienia związane z przewodnikami protonowymi, opisuje właściwości celulozy oraz związków heterocyklicznych, a w szczególności imidazolu, benzimidazolu i triazolu. Część doświadczalna zawiera opis syntezy nowych kompozytów celulozowych oraz wyniki badań. W podsumowaniu przedstawiono najważniejsze wnioski wynikające z uzyskanych badań. Pracę kończy spis literatury, życiorys naukowy autora, wykaz publikacji i prezentacji konferencyjnych oraz dodatki.

W ramach pracy zsyntezowano szereg związków zawierających cząsteczki heterocykliczne, takie jak: imidazol (Im), benzimidazol (benzi), triazol (Tr), pirazol (Pir) oraz oksazol (Ox). Ponadto otrzymano kompozyt celulozowy zawierający cząsteczki niacyny, czyli kwasu nikotynowego (Nik). Wszystkie uzyskane kompozyty zostały zbadane za pomocą analizy elementarnej w celu określenia ich składu chemicznego. Wykorzystując metodę skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) i analizy termogravimetrycznej (TGA) badano ich stabilność oraz dekompozycję termiczną. Stopień krystaliczności otrzymanych związków sprawdzono przy użyciu dyfrakcji rentgenowskiej (XRD). Powierzchnie kompozytów zobrazowano skaningowym mikroskopem elektronowym (SEM). Strukturę wiązań wodorowych zbadano metodą spektroskopii w podczerwieni z zastosowaniem transformacji Fouriera (FTIR). W celu określenia zależności temperaturowych przewodności elektrycznej wykorzystano spektroskopię impedancyjną. Dla kompozytów celulozowych z różną zawartością imidazolu jako przewodzącego protony wypełniacza, zastosowano model perkolacji do opisu zależności wartości przewodności od koncentracji cząsteczek heterocyklicznych. Proszkowe próbki kompozytów zostały zbadane również za pomocą metod wysokorozdzielczej spektroskopii rezonansu magnetycznego NMR w ciele stałym.

Wykorzystano w tym celu eksperymenty: wirowania próbki pod kątem magicznym (MAS), polaryzacji skróśnej (CP), dwuwymiarowy eksperyment HETCOR oraz eksperyment dynamicznej polaryzacji jąder (DNP). Dzięki tym doświadczeniom określono dynamikę molekularną imidazoli w kompozycie celulozowym, sposób ich wiązania do celulozy oraz zaproponowano model transportu protonów i związany z nim model przewodnictwa protonowego.

Funkcjonalizacja celulozy cząsteczkami heterocyklicznymi zwiększa stabilność termiczną otrzymanych kompozytów celulozowych ze względu na formowanie się nowej sieci wiązań wodorowych między heterocyklami i cząsteczkami wody oraz grupami OH celulozy. Wyniki uzyskane za pomocą spektroskopii impedancyjnej wskazują, że dla próbki kompozytu zawierającej największą koncentrację cząsteczek heterocyklicznych – imidazolu, otrzymano najwyższe wartości przewodności elektrycznej z maksimum wynoszącym około 2.0×10^{-4} S/m w warunkach bezwodnych w 160 °C. Jest to wartość o pięć rzędów wielkości wyższa niż dla czystej matrycy celulozowej w tej samej temperaturze. Wynik ten dowodzi, że przewodnictwo elektryczne w nowych materiałach jest związane z obecnością cząsteczek heterocyklicznych w kompozycie. Ponieważ funkcjonalizacja mikrokrystalicznych ziaren celulozy odbywa się na ich powierzchni, dlatego dla kompozytu o największej koncentracji imidazolu widoczne w widmach impedancyjnych dwa wkłady do przewodnictwa protonowego wiążemy z przewodnictwem imidazoli znajdujących się na powierzchni mikrokrystalitów oraz drugi związany z przewodnictwem w obszarze międzyziarnowym.

Eksperymenty ^{15}N CP MAS NMR oraz 2D ^1H - ^{15}N HETCOR pozwoliły na określenie sposobu wiązania cząsteczek imidazolu do matrycy celulozowej poprzez wiązania wodorowe $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ i $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$, jakie tworzą heterocykle z cząsteczkami wody, jak również z grupami OH celulozy. Ponadto eksperyment ^{15}N CP MAS NMR udowodnił ruchliwość cząsteczek imidazolu, które ulegają reorientacji, umożliwiając tautomeryzację cząsteczki. Tautomeryzacja nie zachodzi bezpośrednio pomiędzy cząsteczkami imidazolu, ale jest związana z wymianą protonów z cząsteczkami wody i/lub grupami OH celulozy. Badania te wskazują również na dużą niejednorodność dynamiczną imidazoli znajdujących się w kompozycie celulozowym. Cząsteczki imidazolu ulegają wolnej i szybkiej reorientacji wymieniając protony. Wyraża się to szerokim rozkładem energii aktywacji procesu tautomeryzacji – wartość energii aktywacji wynosi 42.0 kJ/mol z rozkładem około 8.2 kJ/mol. Zaproponowano model przewodnictwa protonowego, który uwarunkowany jest istnieniem w kompozycie dynamicznej sieci

wiązań wodorowych, które umożliwiają dysocjację imidazolu na kation i anion i tym samym wymianę protonów. Proces ten jest wspomagany przez reorientację cząsteczek imidazolu. Badania za pomocą techniki DNP pozwoliły stwierdzić, że jej procedura pomiarowa nie wpływa na strukturę badanego układu. Dzięki temu możliwe jest wykorzystanie tej techniki do badania związków zawierających heterocykle o naturalnej zawartości izotopu azotu ^{15}N .

Pracę doktorską wykonałam badając materiały, będące przedmiotem zainteresowania z uwagi na ich potencjalne zastosowania, np. jako membrany w ogniwach paliwowych. Udało mi się uzyskać cenne informacje na temat ich budowy, dynamiki molekularnej i mechanizmu przewodnictwa protonowego. Uzyskane wartości przewodności dla 5Cell-Im są godne uwagi i pozwalają przypuszczać, że przewodność elektryczna w kompozytach nanocelulozy z imidazolem będzie jeszcze większa. Wstępne badania takich kompozytów potwierdziły tę hipotezę.