

Streszczenie pracy doktorskiej
Przewodnictwo elektryczne wybranych elektrolitów stałych
z molekułami heterocyklicznymi

Autor: mgr inż. Paweł Ławniczak
Promotor: prof. dr hab. Czesław Pawlaczyk

Potrzeba wynalezienia nowych źródeł energii, alternatywnych do opartych na paliwach kopalnych, stała się przyczyną ponownego zainteresowania ogniwami paliwowymi, urządzeniami, które przetwarzają energię chemiczną reakcji spalania paliwa bezpośrednio na energię elektryczną. Pomysł takiego ogniwa znany jest od dawna, przypisuje się go W. R. Grove'owi, który w 1839 roku zaprezentował swoje ogniwo wodorotlenowe [W.R. Grove *Phil. Mag.* **14** (1839) 127]. Renesans zainteresowania ogniwami paliwowymi zbiega się z wynalezieniem elektrolitów stałych, w tym elektrolitów stałych przewodzących protonowo, umożliwiając one bowiem konstrukcję ogniw paliwowych bez uciążliwych technologicznie elektrolitów ciekłych. Potrzeby technologii stały się inspiracją dla badań podstawowych zjawiska przewodnictwa jonowego w ciałach stałych. Przedstawiona tu praca mieści się w nurcie takich badań: w sposób zamierzony syntetyzowano związki chemiczne z substratów, które w temperaturze pokojowej są krystalicznymi ciałami stałymi i które, dzięki sieci wiązań wodorowych w swojej strukturze, są przewodnikami protonowymi. Substancjami wyjściowymi były kwasy dikarboksylowe $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ ($n=0,1,2,\dots$) i substancje, które zbudowane są z pięciokątnych molekuł heterocyklicznych: 1,2,4-triazolu, 2-metyloimidazolu i benzimidazolu. Syntetyzowano z nich nowe kryształy poszukując materiałów o nowej jakości zarówno pod względem struktury, jak i właściwości elektrycznych, bardziej przydatnych do zastosowań jako elektrolity stałe. Wybór związków heterocyklicznych ma swoje źródło w szczególnych właściwościach molekuł heterocyklicznych: ich zdolności do tworzenia wiązań wodorowych, do autodysocjacji, oraz w ich amfoteryczności, czyli posiadaniu jednocześnie własności donorów i akceptorów protonów. Własności te czynią je podobnymi do molekuł wody, które pośredniczą w przewodnictwie protonowym w wielu substancjach, w tym biologicznych.

Celem tej pracy było opanowanie technologii wzrostu nowych, krystalicznych przewodników protonowych, wykonanie kompleksowych badań przewodnictwa elektrycznego otrzymanych związków metodą spektroskopii impedancyjnej oraz dyskusja tych wyników z użyciem różnych funkcji dielektrycznych. Wnioski z tych prac wsparte zostały wynikami

badan struktury (metodą XRD), badaniami metodą jądrowego rezonansu magnetycznego NMR, badaniami wpływu ciśnienia hydrostatycznego oraz badaniami stabilności termicznej metodą DSC.

Najkrócej osiągnięcia tej pracy sformułować można następująco:

1. Opracowano technologię wzrostu 15 różnych krystalicznych związków kwasów dikarboksylowych z substancjami heterocyklicznymi: benzimidazolem, 1,2,4-triazolem i 2-metyloimidazolem. Korzystając ze współpracy z Instytutem Niskich Temperatur i Badań Strukturalnych PAN rozpoznano strukturę tych związków. Najważniejsze cechy struktur tych związków: warstwowość i istnienie sieci wiązań wodorowych między molekułami tworzącymi te warstwy.
2. Wykonano badania przewodnictwa elektrycznego wszystkich otrzymanych związków metodą spektroskopii impedancyjnej. Wskazano na możliwe źródła różnych udziałów do impedancji próbek proszkowych: materiał lity ziaren krystalicznych, obszary graniczne (międzyziarnowe i przyelektrodowe), inne źródła molekularne (np. udział molekuł wody).
3. Wykazano uniwersalność (I – master curve, II – NCL) charakterystyk częstotliwościowych przewodnictwa, modułu i przenikalności elektrycznej w badanych przewodnikach protonowych. Wykazano kompatybilność tego opisu z modelem stosowanym dotąd dla tzw. „nieuporządkowanych” stałych przewodników jonowych, którego podstawowym założeniem jest hoppingowy charakter przewodnictwa, czyli przeskoki nośników ładunku przez bariery potencjalne rozmieszczone przypadkowo (w sposób nieuporządkowany).
4. Wykazano, że zwiększanie ciśnienia hydrostatycznego zmienia charakterystyki przewodnictwa badanych materiałów podobnie jak obniżanie temperatury, a izotermy i izobary zależności częstotliwościowych przewodnictwa dają się sprowadzić do tej samej zależności „master curve”, potwierdzając tym samym hoppingowy charakter translacyjnego ruchu protonowych nośników ładunku.
5. Korzystając ze współpracy ze specjalistami NMR potwierdzono protonowy charakter przewodnictwa w badanych materiałach oraz wskazano ruchy molekularne umożliwiające przewodnictwo protonowe opisywane mechanizmem Grotthussa.
6. Wskazano na związki z kwasem malonowym jako na materiały, które są interesujące zarówno z punktu widzenia badań mechanizmu przewodnictwa protonowego jak i dla celów aplikacyjnych.