

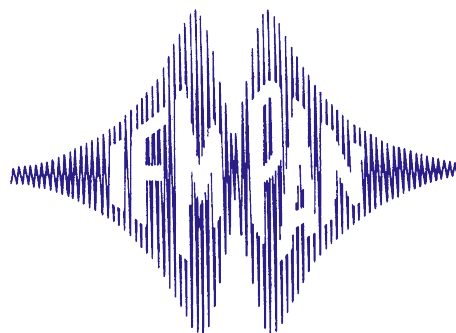
**Własności optyczne, termiczne oraz transportowe
przewodników protonowych soli kwasów dikarboksylowych
o różnej wymiarowości sieci wiązań wodorowych**

rozprawa doktorska

mgr inż. Małgorzata Widelicka

promotor: dr hab. Andrzej Łapiński, prof. IFM PAN

promotor pomocniczy: dr inż. Katarzyna Pogorzelec-Glaser



Instytut Fizyki Molekularnej PAN

Poznań, 2020

Streszczenie

Przedmiotem badań są własności fizyczne nowych, organicznych przewodników protonowych i określenie roli wymiarowości sieci wiązań wodorowych w materiałach przewodzących protonowo. Do badań wybrano sześć bezwodnych przewodników protonowych o jedno-, dwu- i trójwymiarowej sieci wiązań wodorowych.

Badania dotyczą materiałów, które mogą być zastosowane jako membrany przewodzące protony w ogniwach paliwowych. Obecnie używane ogniwa paliwowe zawierają membrany, w których mechanizm przewodnictwa jest ściśle związany z obecnością wody. Fakt ten ogranicza temperaturę pracy ogniwa i wymaga utrzymania stałej wilgotności w membranie. Alternatywnym rozwiązaniem jest zastosowanie stałych bezwodnych elektrolitów, które charakteryzują się mniejszą lotnością i wyższą temperaturą pracy. Takimi związkami są np. sole kwasów dikarboksylowych z azolami, które są przedmiotem badań niniejszej pracy.

Mechanizm przewodnictwa w elektrolitach stałych może być opisany modelem Grotthussa. Podczas dyfuzji protonu w kryształach, kluczową rolę pełni dynamiczna sieć wiązań wodorowych. Podczas transportu protonu następuje zerwanie wiązania wodorowego, reorientacja molekuly wraz z protonem oraz przekazanie protonu poprzez utworzone wiązanie wodorowe do kolejnej molekuly. Ponieważ mechanizm ten jest ściśle związany z obecnością wiązań wodorowych posiadanie informacji o sieci wiązań wodorowych jest istotne w projektowaniu nowych związków o pożądanych własnościach przewodzących.

W ramach pracy wykorzystano techniki eksperymentalne i teoretyczne fizyki ciała stałego w celu opisu własności sieci wiązań wodorowych i oddziaływań w kryształach. Energię i rodzaj wiązań wodorowych przeanalizowano za pomocą obliczeń kwantowej teorii atomów w molekułach. Widma w podczerwieni związków podstawionych izotopowo pozwoliły określić kształt zależności energii potencjalnej w wiązaniach wodorowych. Dynamika protonu w mostku wodorowym i w kryształach została przeanalizowana za pomocą skanów energii potencjalnej przy zmianie współrzędnej wewnętrznej. Na ich podstawie obliczono energię aktywacji: transferu protonu w obrębie mostka wodorowego oraz rotacji molekuly wraz z protonem. Badania własności temperaturowych soli kwasów dikarboksylowych zostały zrealizowane za pomocą różnicowej kalometrii skaningowej oraz termogravimetrii. Pozwoliły one określić potencjalny zakres temperaturowy pracy przewodnika w ogniwie paliwowym i scharakteryzować przejścia fazowe w nim zachodzące. Natura obserwowanych przejść fazowych została wyjaśniona za pomocą

spektroskopii Ramana i spektroskopii w podczerwieni oraz obliczeń drgań normalnych metodą teorii funkcjonału gęstości. Badania przejść fazowych były ważną częścią pracy ze względu na fakt, że zjawiska indukowane temperaturą powodują znaczące zmiany własności fizycznych materiałów. Przewodnictwo elektryczne w funkcji temperatury zostało wyznaczone na podstawie pomiarów spektroskopii impedancyjnej. Głównymi czynnikami wpływającymi na własności przewodzące badanych materiałów były zmiany liczby i typu możliwych ścieżek przewodzenia oraz zmiany dynamiki molekuł w kryształach.

Główne wnioski z pracy wynikające z przeprowadzonych badań i analiz są następujące:

- W strukturach o podobnym motywie sieci wiązań wodorowych pofalowanie warstw przewodzących skutkuje wzrostem stabilności termicznej w porównaniu do związków o płaskiej strukturze warstw.
- W procesie przewodzenia oprócz rotacji cząsteczek heterocyklicznych ważną rolę może odgrywać dynamika kwasów dikarboksylowych. W dotychczasowych doniesieniach literaturowych, w mechanizmie przewodzenia rozważano jedynie rotację cząsteczek heterocyklicznych.
- Wzrost temperatury może wpływać na zmianę liczby potencjalnych ścieżek przewodzenia co może mieć wpływ na wymiarowość sieci wiązań wodorowych.
- Wraz ze wzrostem objętości pustych przestrzeni w komórce elementarnej maleje temperatura degradacji materiału.
- Wraz ze wzrostem liczby i siły wiązań wodorowych temperatura degradacji i energia aktywacji przewodnictwa rosną, natomiast spada przewodność materiału.

Najwyższe wartości przewodności i energii aktywacji uzyskano dla materiałów o trójwymiarowej sieci wiązań wodorowych, natomiast najwyższymi temperaturami pracy charakteryzują się związki o dwuwymiarowej sieci wiązań wodorowych.