

Warszawa, 10 lutego 2012 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej magistra inż. Pawła Ławniczaka
pt. „Przewodnictwo elektryczne wybranych elektrolitów stałych
z molekułami heterocyklicznymi”**

Rozprawa doktorska Pana magistra Pawła Ławniczaka dotyczy przewodników protonowych, które są przedmiotem dużego zainteresowania od przeszło dwudziestu lat, w dużej mierze ze względu na swoją odmienną w stosunku do typowych przewodników jonowych i superjonowych. W ostatnim okresie zainteresowanie to wzrosło jeszcze bardziej, ze względu na możliwość zastosowania niektórych przewodników protonowych jako elektrolitów w ogniwach paliwowych typu PEM FC (*Proton Exchange/Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell*). Standardowym przykładem jest polimer organiczny o handlowej nazwie *Nafion*, który wykazuje wysoką przewodność protonową w warunkach dostatecznie dużej wilgotności względnej. Ma to związek z faktem, że transport protonów odbywa się za pośrednictwem cząsteczek wody. Naturalną tego konsekwencją jest ograniczenie pracy takiego ogniwa paliwowego do 100°C. Ze względu na wady uwodnionych przewodników protonowych, jak ta wspomniana powyżej, w wielu ośrodkach badawczych prowadzone są intensywne prace nad wytworzeniem przewodników, w których transport protonów nie zależałby od obecności molekuł H₂O.

Znaczne osiągnięcia w zakresie badań nieorganicznych i organicznych przewodników protonowych mają grupy naukowe Instytutu Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu, skupione wokół profesorów: Bożeny Hilczer, Stefana Waplaka oraz Czesława Pawlaczyka – promotora niniejszej pracy.

Przedstawiona mi do recenzji rozprawa doktorska liczy 145 stron, składa się z 9. rozdziałów i podsumowania. Wykaz literatury obejmuje 203 pozycje, w tym 4 publikacje, których współautorem jest mgr Paweł Ławniczak. Praca ma charakter eksperymentalny. Znaczne jej fragmenty związane są z promotorskim grantem MNiSW, w którym uczestniczył Doktorant. Należy też zauważyć, że praca jest jednym z ogniw wieloletniej i owocnej współpracy naukowej doktoranta i promotora z innymi fizykami. Badanymi przez Autora rozprawy przewodnikami protonowymi były, mało poznane do tej pory, związki kwasów dikarboksylowych (oraz kwasu cytrynowego) z substancjami heterocyklicznymi. W tym miejscu należy dodać, że tzw. molekuły heterocykliczne, ze względu na amfoteryczność i możliwość tworzenia wiązań wodorowych mogą zastępować cząsteczki wody w niektórych przewodnikach protonowych. W rezultacie, można otrzymać materiały o podwyższonej stabilności termicznej.

Celem pracy było otrzymanie nowych, wspomnianych wyżej, krystalicznych przewodników protonowych oraz wykonanie wszechstronnych badań ich przewodnictwa elektrycznego a także dyskusja danych uzyskanych metodą spektroskopii impedancyjnej za pomocą formalizmu różnych funkcji dielektrycznych. Wnioski wynikające z tych badań poparto wynikami badań struktury krystalicznej, badaniami stabilności termicznej metodą DSC, badaniami jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR) oraz badaniami wpływu ciśnienia hydrostatycznego na przewodnictwo protonowe.

Jak już wspomniałem, rozprawa składa się z dziewięciu rozdziałów. Rozdział 1. jest wprowadzeniem w tematykę przewodnictwa jonowego, superjonowego i przede wszystkim protonowego. W rozdziałach 2-4 Autor opisuje zastosowane metody eksperymentalne oraz kwasy karboksylowe i związki heterocykliczne. Spośród metod eksperymentalnych, najwięcej miejsca Autor poświęca spektroskopii impedancyjnej, za pomocą której wyznaczana była przewodność elektryczna badanych związków oraz badane były różne procesy dielektryczne. Pozostałymi metodami pomiarowymi były: dyfraktometria rentgenowska (XRD), różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC) oraz jądrowy rezonans magnetyczny (NMR).

Rozdziały 1-4 (str. 6-53) dowodzą, że Autor rozprawy posiada gruntowną wiedzę o kwasach karboksylowych i związkach heterocyklicznych oraz specjalistyczną wiedzę z zakresu spektroskopii impedancyjnej, która była główną metodą eksperymentalną pracy. Stosując pozostałe metody badawcze, Autor korzystał z doświadczeń współpracujących z nim specjalistów: z INTiBS PAN we Wrocławiu (badania strukturalne), z UAM w Poznaniu (NMR) oraz z Jego rodzimego Instytutu (technologia, DSC, wysokie ciśnienia).

Rozdział 5. rozprawy stanowi opis otrzymywania krystalicznych próbek kwasów dikarboksylowych i substancji heterocyklicznych oraz otrzymywania sprasowanych tabletek do pomiarów przewodności elektrycznej.

Główne wyniki badań Autora zawarte są w rozdziałach 6-8. Rozdział 6 poświęcony jest strukturze i przewodnictwu elektrycznemu badanych związków kwasów hydroksylowych z substancjami heterocyklicznymi. W rozdziale 7 opisano wpływ ciśnienia hydrostatycznego na przewodnictwo elektryczne jednego z badanych związków (azelelainianu benzimidazoliowego, w skrócie AzeBen). Rozdział 8. poświęcony jest właściwościom elektrycznym pozostałych (nie objętych grantem promotorskim) związków, zaś ostatni – 9 rozdział – dotyczy dynamiki protonów w związku AzeBen, którą zbadano metodą klasycznego NMR.

Związki kwasów dikarboksylowych i substancji heterocyklicznych były dotychczas słabo zbadane pod kątem ich przewodnictwa protonowego. Użyte przez Autora kwasy karboksylowe o wzorze $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$, to między innymi kwas: bursztynowy, glutarowy, adypinowy, pimelinowy, suberynowy i sebacynowy. Różnią się one od siebie liczbą grup CH_2 , która w wymienionych kwasach wynosi odpowiednio: $n = 2, 3, 4, 5, 6$ i 8 . Substancje heterocykliczne, które wykorzystano w badanych związkach, to azole o sumarycznych wzorach: $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_3$ (1,2,4-triazol), $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_4$ (2-metyloimidazol) oraz $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_2$ (benzimidazol). Są to układy pierścieniowe, które w pięciokątnym pierścieniu oprócz węgla zawierają także atomy azotu.

Kwasy dikarboksylowe i substancje heterocykliczne są same w sobie przewodnikami protonowymi, ale ich przewodność elektryczna jest niższa od przewodności ich związków chemicznych, tworzących kryształy molekularne. Na podkreślenie zasługuje fakt, że Autor rozprawy otrzymał i zbadał 15 związków, co świadczy o dużym nakładzie pracy oraz kompleksowym podejściu do zagadnienia. Chemiczne nazwy tych związków są dosyć zawile,

dlatego Autor używa w pracy skrótów, np. BurBen (bursztynian benzimidazoliowy), AzeBen (azelainian benzimidazoliowy), itp.

Związki otrzymywano z roztworów wodnych (lub roztworów w acetonie) poprzez powolne odparowanie rozpuszczalnika. Produktem były małe monokryształy o strukturze jednoskośnej. Nie znalazłem w pracy informacji (może przeoczyłem), czy wybór rozpuszczalnika miał znaczenie. Do określenia szczegółów struktury krystalicznej wystarczającą okazała się być metoda dyfraktometrii rentgenowskiej, pomimo że próbki zawierały wodór (nie stosowano dyfrakcji neutronów). Z bardzo cennych badań strukturalnych (wykonanych przez prof. Adama Pietraszko) wynika, że otrzymane kryształy molekularne wykazują strukturę warstwową z dwoma rodzajami wiązań wodorowych w warstwie. Wiązanie pierwszego typu (N-H...O) łączy cząsteczki heterocykliczne z cząsteczkami kwasów dikarboksylowych zaś wiązanie drugiego typu (O-H...O) łączy dwie sąsiednie grupy karboksylowe COOH. W niektórych z badanych związków stwierdzono także wiązanie typu N-H...N, między molekułami heterocyklicznymi a także wiązanie C-H...O z cząsteczkami kwasu. Wyniki te są bardzo istotne, bowiem wiązanie wodorowe, a raczej ciągła sieć tych wiązań, odgrywają podstawową rolę w procesie transportu protonowego.

Podobnie, jak w wielu innych przewodnikach protonowych, w otrzymanych związkach postuluje się, że przewodnictwo elektryczne zachodzi zgodnie z mechanizmem Grotthussa. W klasycznej postaci, mechanizm ten wymaga współudziału cząsteczki wody. Jest to proces dwuetapowy. Pierwszy etap to odpowiednia reorientacja cząsteczki wody, a drugi - to przeskok protonu wzdłuż wiązania wodorowego. Jedną z podstawowych idei pracy doktorskiej Pawła Ławniczaka, było zastąpienie cząsteczek wody cząsteczkami heterocyklicznymi, które łatwo tworzą wiązania wodorowe i mogą uczestniczyć w *hoppingu* protonowym.

Dane dotyczące właściwości elektrycznych (i dielektrycznych) badanych związków stanowią największą część pracy. Uzyskano je za pomocą spektroskopii impedancyjnej, w szerokim zakresie częstotliwości. Widma impedancyjne są typowe dla przewodników jonowych. W najprostszym przypadku - próbki jednorodnej - składają się z pojedynczego półokręgu, zakończonego fragmentem „ostrogi”, przy niskich częstotliwościach. W przypadku próbek wyraźnie niejednorodnych (sprasowane tabletki) uzyskano bardziej złożone widma, składające się np. z dwóch półokręgów. W tym miejscu chciałbym pochwalić Autora za cenną dyskusję wpływu obszarów międzyziarnowych na widma impedancyjne i wykresy Arrheniusa.

Pomiary impedancji wykonywano w zakresie od temperatury pokojowej do około 110°C. Wyznaczone wartości stałoprądowej przewodności elektrycznej (wewnątrzziarnowej, międzyziarnowej, jak i całkowitej) zmieniają się, w zależności od temperatury i badanego związku, w zakresie od 10^{-9} do 10^{-1} S/m, zaś odpowiednie wartości energii aktywacji przewodnictwa elektrycznego wynoszą od 0.69 do 2.75 eV. Podane wartości przewodności i energii aktywacji odbiegają nieco od wartości cechujących tzw. przewodniki superprotonowe ($\sigma=10^{-1}$ - 10 S/m, $E=0.2$ - 0.45 eV), porównywalne są natomiast z parametrami klasycznego przewodnika protonowego, jakim jest KDP. Rozumiem jednak, że w tej pracy nie chodziło o bicie rekordów, lecz o syntezę nowych, bezwodnych przewodników oraz o zrozumienie mechanizmów transportu protonowego. Najwyższą przewodność protonową, ok. 10^{-1} S/m w temperaturze 50°C oraz najniższą energię aktywacji (0.69 eV) zmierzono w związku o akronimie MalTri. Jest to związek kwasu malonowego (z jedną grupą CH_2) z 1,2,4 triazolem. Zdaniem Autora, wysoka przewodność protonowa tego związku wynika z osobliwości jego

warstwowej struktury, w ramach której warstwy są złożone z długich łańcuchów z naprzemiennie występującymi cząsteczkami kwasu i triazolu. Kierunek łańcucha, to prawdopodobnie ścieżka łatwego przewodnictwa protonowego, na zasadzie mechanizmu Grotthussa.

Metoda spektroskopii impedancyjnej została wykorzystana przez Autora rozprawy do przedstawienia kilku ważnych i interesujących zagadnień. Mam tu na myśli: skalowanie częstotliwościowych zależności przewodności za pomocą rereguly Summerfieldda, analizę widm impedancyjnych w reprezentacji modułu elektrycznego oraz analizę tangensa strat dielektrycznych. Ponadto sprawdzono stosowalność prawa Jonschera (uniwersalna odpowiedź dielektryczna) oraz przedyskutowano problem prawie stałych strat dielektrycznych (NCL). Podejmując w swojej pracy wymienione zagadnienia, Autor zgromadził wyjątkowo bogaty materiał doświadczalny, który został właściwie przedyskutowany na prawie 30 stronach dysertacji.

Bardzo cenne i oryginalne, moim zdaniem, są badania wpływu ciśnienia hydrostatycznego na przewodność elektryczną. Z badań tych wynika, że temperaturowe zależności przewodności elektrycznej próbek poddanych ciśnieniu nie spełniają prawa Arrheniusa. Wykazano przy tym, że powyżej około 50°C ciśnienie hydrostatyczne zmniejsza przewodność w porównaniu z warunkami normalnymi, zaś poniżej tej temperatury zwiększa ją. Autor wiąże obserwowane zjawiska z nieliniowością ściśliwości kryształu względem temperatury oraz z faktem, że przyłożone ciśnienie modyfikuje efektywną barierę energii potencjalnej, która warunkuje przewodnictwo protonów. W tym miejscu trochę mi zabrakło nawiązania do, do często przywoływanego przez Autora, mechanizmu Grotthussa.

Ciekawy jest rozdział pracy poświęcony badaniom NMR, wykonanych na próbkach związku AzeBen, którego cząsteczki składają się z dwóch pierścieni benzimidazoliowych oraz liniowego łańcucha kwasu. Próbkę te wykazują nieskomplikowane, świadczące o jednorodności materiału, widmo impedancyjne (pojedynczy półokrąg) i dlatego zostały także zakwalifikowane do badań przy użyciu podwyższonych ciśnień, o czym wspomniałem wcześniej. W badaniach protonowego rezonansu magnetycznego stwierdzono korelację między zwężeniem podstawowej (szerokiej) linii absorpcyjnej NMR a wzrostem przewodności protonowej przy około 250K. Ponadto, powyżej tej temperatury zaobserwowano pojawienie się wąskiej linii absorpcyjnej, którą przypisano mobilnym protonom. Interesująca argumentacja prowadzi do hipotezy, że wkład do wąskiej linii absorpcyjnej daje jeden proton każdej cząsteczki związku AzeBen, opisanej wzorem $C_{23}H_{27}N_4O_4$. Obliczone wartości drugiego momentu linii NMR wskazują na to, że poniżej 250K sieć krystaliczna AzeBen jest sztywna, natomiast w zakresie wyższych temperatur uruchamia się ruch konformacyjny łańcuchów kwasu oraz obrót pierścieni heterocyklicznych o 180°. Zestawienie tych obliczeń z obserwacją wąskiej linii NMR powyżej 250K zinterpretowano, moim zdaniem trafnie, jako dowód tego, że przewodnictwo protonowe można opisać mechanizmem Grotthussa.

Wydaje mi się, że w ewentualnych przyszłych badaniach transportowych tych i podobnych związków, warto by było zastosować nowoczesną metodę wyznaczania współczynnika dyfuzji protonów metodą PFG NMR (tzn. impulsowego NMR z impulsowym gradientem pola magnetycznego).

Praca jest klarownie napisana i przedstawiona. Rysunki wyróżniają się starannością. Tekst czyta się dobrze, pomimo bardzo wielu szczegółowych informacji. W sumie nie mam zbyt wielu uwag krytycznych czy polemicznych. Pierwsza ma charakter terminologiczny. Otóż do

określenia głównej wielkości fizycznej, którą wyznaczano w pracy, Autor używa terminu „przewodnictwo elektryczne”, co jest często spotykaną nieprawidłowością. „Przewodnictwo elektryczne” (*conduction*) to zjawisko fizyczne, natomiast wyznaczana eksperymentalnie wielkość fizyczna σ , wyrażana np. w S/m, to „przewodność elektryczna” (*conductivity*). Termin „przewodnictwo” stosuje się niekiedy jako synonim konduktancji G (*conductance*, $[G]=S$).

Z innych uwag, uważam za niefortunne umieszczenie w podsumowaniu rozprawy opisu badań innych autorów (grupy prof. Funkego z Münster). W pracy nie doszukałem się też szerszej dyskusji faktu, że energia aktywacji przewodnictwa protonowego, w niektórych z badanych związków przekracza 2 eV, czyli jest wyraźnie wyższa od energii aktywacji charakteryzującej najlepsze przewodniki protonowe (czy etapem krytycznym jest reorientacja molekuł heterocyklicznych?).

Niezależnie od tych uwag, moja sumaryczna ocena dysertacji doktorskiej mgr. Ławniczaka jest zdecydowanie pozytywna. Praca jest, moim zdaniem, znakomita pod względem eksperymentalnym. Rezultaty przedstawione są w sposób nie budzący wątpliwości. Autor z niezwykłą systematycznością zgromadził bardzo dużo oryginalnych i cennych danych. W sposób wysoce profesjonalny zastosowano w pracy kilka bardzo dobrze dobranych metod badawczych. Wyniki badań ukazały się w prestiżowych czasopismach naukowych, a zatem zostały docenione przez międzynarodowe środowisko fizyków.

Do najważniejszych, oryginalnych rezultatów pracy zaliczyłbym:

- syntezę nowych, bezwodnych przewodników protonowych, określenie ich struktury krystalicznej oraz wskazanie wiązań wodorowych, które tworzą sieć ścieżek przewodnictwa protonowego,
- gruntowne zbadanie właściwości elektrycznych otrzymanych związków, tzn. przewodności protonowej w funkcji temperatury oraz procesów opisywanych różnymi funkcjami dielektrycznymi,
- zbadanie wpływu ciśnienia hydrostatycznego na temperaturowe zależności przewodności protonowej,
- zbadanie lokalnych ruchów protonów za pomocą metody NMR i zaproponowanie mechanizmu przewodnictwa protonowego w badanych związkach.

Konkluzja końcowa:

Nie mam cienia wątpliwości, że recenzowana rozprawa z nadmiarem spełnia wszystkie wymagania stawiane pracom doktorskim w ustawie o tytule naukowym i stopniach naukowych. Biorąc to pod uwagę stawiam wniosek o dopuszczenie Pana mgr. Pawła Ławniczaka do dalszych etapów przewodu doktorskiego.

Ze względu na przedstawione wyżej walory pracy, wnioskuję także o jej wyróżnienie, przy założeniu, że zostaną spełnione inne, przewidziane regulaminem IFM PAN, warunki.

