

Instytut Fizyki Molekularnej  
Polskiej Akademii Nauk

# ROZPRAWA DOKTORSKA

Poznań

## Iga Jankowska

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

**Iga Jankowska**

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

Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk

Mariana Smoluchowskiego 17

60-179 Poznań

Rok wydania: 2020

**ISBN: 978-83-956445-1-1**

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

## **Podziękowania**

*Składam serdecznie podziękowania  
Pani Profesor Jadwidze Tritt-Goc  
za nieocenioną pomoc, cenne uwagi i opiekę nad pracą.*

*Bardzo dziękuję Panu Profesorowi Stefanowi Jurdze  
za serdeczność i wszelką pomoc.*

*Dziękuję mojemu promotorowi pomocniczemu  
Panu Doktorowi Adamowi Rachockiemu.*

*Serdeczne podziękowania dla Prof. Gerda Buntkowsky'ego,  
dr. Torstena Gutmanna oraz dr. Li Zhao za owocną współpracę podczas półrocznego stażu  
na Uniwersytecie Technicznym w Darmstadt.*

*Dziękuję Panu Profesorowi Hansowi Heinrichowi Limbachowi  
za niezwykle cenne dyskusje.*

*Z całego serca dziękuję Pani Doktor Katarzynie Pogorzelec-Glaser  
za współpracę w laboratorium.*

*Bardzo dziękuję za współpracę podczas syntezy nowych związków  
Panu Doktorowi Radosławowi Pankiewiczowi z Wydziału Chemii UAM.*

*Dziękuję Panu Doktorowi Pawłowi Ławniczakowi  
za wprowadzenie mnie w podstawy spektroskopii impedancyjnej  
oraz Panu Doktorowi Andrzejowi Łapińskiemu  
za serdeczność i pomoc podczas pomiarów FTIR.*

*Panu Profesorowi Wojciechowi Kuczyńskiemu dziękuję  
za możliwość przeprowadzenia badań DSC.*

*Dziękuję również wszystkim pracownikom Instytutu Fizyki Molekularnej PAN,  
którzy okazali mi życzliwość i służyli pomocą.*

*Serdecznie dziękuję Panu Profesorowi Marianowi Radnemu za wsparcie i pomoc.*

*Szczególne podziękowania pragnę złożyć Panu Magistrowi Stanisławowi Janiszewskiemu  
za podzielenie się ze mną miłością do fizyki.*

*Moim Rodzicom*

*Rozprawa doktorska powstała częściowo w ramach projektu  
„Rozwój środowiskowych interdyscyplinarnych studiów doktoranckich  
w zakresie nanotechnologii-elektroniki i fotowoltaiki w Instytucie Fizyki  
Molekularnej PAN w Poznaniu i na Wydziale Fizyki UAM”  
współfinansowanego ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego  
Funduszu Społecznego (projekt nr: POKL.04.03.00-00-015/12)*

## Spis treści

Streszczenie w języku polskim .....	7
Abstract.....	10
1. WPROWADZENIE.....	13
1.1. Motywacja badań .....	13
1.2. Cele i zakres pracy .....	14
2. CZĘŚĆ LITERATUROWA .....	16
2.1. Przewodniki protonowe .....	16
2.1.1. Polimerowe przewodniki jonowe .....	16
2.1.2. Zjawisko transportu jonów .....	18
2.1.3. Wiązania wodorowe .....	19
2.1.4. Mechanizmy opisujące transport protonów.....	20
2.2. Celuloza.....	22
2.2.1. Budowa celulozy .....	22
2.2.2. Budowa celulozy, a jej hydrofilowość .....	28
2.2.3. Otrzymywanie celulozy .....	29
2.2.4. Właściwości celulozy .....	30
2.2.5. Funkcjonalizacja celulozy .....	31
2.2.6. Zastosowania .....	33
2.3. Związki heterocykliczne .....	34
2.3.1. Wprowadzenie .....	34
2.3.2. Imidazol .....	35
2.3.3. Benzimidazol.....	41
2.3.4. Triazol.....	42
2.3.5. Przewodnictwo elektryczne azoli .....	43
2.3.6. Cząsteczki heterocykliczne połączone z polimerami .....	44
3. METODY BADAWCZE.....	51
3.1. Wstęp.....	51
3.2. Analiza elementarna.....	52
3.3. Dyfraktometria rentgenowska – XRD .....	52
3.4. Skaningowa mikroskopia elektronowa – SEM .....	53
3.5. Analiza termogravimetryczna – TGA .....	54
3.6. Skaningowa kalorymetria różnicowa – DSC .....	55

3.7. Spektroskopia fourierowska w podczerwieni – FTIR.....	56
3.8. Spektroskopia impedancyjna .....	58
3.9. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego wysokiej zdolności rozdzielczej .....	62
3.10. Model perkolacji .....	69
4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA .....	73
4.1. Synteza kompozytów .....	73
4.2. Wyniki badań i ich interpretacja .....	78
4.2.1. Budowa kompozytów celulozowych, określenie składu chemicznego i stopnia krystaliczności .....	78
4.2.2. Właściwości termiczne .....	83
4.2.3. Wiązania wodorowe .....	93
4.2.4. Przewodnictwo elektryczne .....	97
4.2.5. Perkolacyjny charakter przewodnictwa elektrycznego .....	114
4.2.6. Struktura i dynamika celulozy sfunkcjonalizowanej imidazolem – badania NMR.....	119
4.2.7. Mechanizm wymiany protonów imidazolu z wodą i celulożą .....	128
4.2.8. Mechanizm przewodnictwa protonowego w kompozytach Cell-Im.....	130
4.2.9. Określenie wpływu metody DNP na widma wysokorozdzielczej ssNMR .....	131
PODSUMOWANIE.....	138
LITERATURA .....	141
Życiorys naukowy autorki .....	156
Publikacje naukowe .....	158
Prezentacje konferencyjne .....	159
Dodatek A .....	160
Dodatek B .....	163
Dodatek C .....	168



## 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 autorki, 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 skrośnej (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  $2.0 \times 10^{-4}$  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  $^{15}\text{N}$  CP MAS NMR oraz 2D  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HETCOR pozwoliły na określenie sposobu wiązania cząsteczek imidazolu do matrycy celulozowej poprzez wiązania wodorowe  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  i  $\text{O-H}\cdots\text{N}$ , jakie tworzą heterocykle z cząsteczkami wody, jak również z grupami OH celulozy. Ponadto eksperyment  $^{15}\text{N}$  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  $^{15}\text{N}$ .

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.

## Abstract

The aim of this dissertation is the synthesis and characterization of new biodegradable proton conductors based on microcrystalline cellulose (abbreviation: Cell) as the host polymer functionalized by heterocyclic molecules, such as: imidazole (Im), triazole (Tr), benzimidazole (benzi), pyrazole (Pir), and oxazole (Ox), used as dopants. Additionally, the composite consisting of the Cell and niacin (Nik) was synthesized. The combination of selected natural polymers and molecules containing nitrogen atoms is the strategy which allows to find new biodegradable and flexible proton conducting materials, which can be used in the temperature range above 100 °C, under anhydrous conditions. Potentially, polymer proton conductors can be applied in fuel cells, batteries, or sensors, as solid electrolytes.

The dissertation consists of three main parts: theoretical, methodological, and experimental; preceded by a foreword explaining the motivation, objectives, and the extent of the study. The theoretical part introduces issues related to proton conductors, describes the properties of cellulose and heterocyclic compounds, in particular imidazole, benzimidazole, and triazole. The experimental section describes the synthesis of novel composites and obtained results. The summary contains the most important research conclusions. The dissertation ends with a list of literature, scientific biography of the author, lists of publications and conference presentations, and supplements.

All of synthesized samples were examined by means of elemental analysis to establish the chemical composition of new composites. The new proton conductors were investigated for thermal stability and thermal decomposition by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). The crystallinity indexes of the composites were checked by wide-angle X-ray diffraction technique. The surfaces of the materials were examined by scanning electron microscopy (SEM). The structure of hydrogen bonds network was studied by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). In order to investigate the temperature behavior of the electrical property of the composites, the electrical impedance spectroscopy (EIS) measurements were performed. The percolation nature of the electrical conductivity has been studied in new materials consisting of microcrystalline cellulose as the polymer matrix functionalized with different concentration of imidazole as a dopant. Powdered samples of composites and pure cellulose were studied by means of  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$  solid-state MAS NMR and two dimensional heteronuclear correlation

experiments (HETCOR) in various temperatures. Additionally, dynamic nuclear polarization (DNP) NMR experiments were performed. These selected NMR techniques allowed to find the local structure, molecular dynamics of the imidazole molecules within the composites, and proposed the mechanism describing the proton transport.

The functionalization of the cellulose matrix by heterocyclic molecules improves the thermal stability of the composites due to forming a new hydrogen bonds network. The impedance spectroscopy spectra were obtained for the samples of pure microcrystalline cellulose and cellulose composites. These results have shown that the sample which contains the highest concentration of imidazole, 5Cell-Im, under anhydrous conditions at 160 °C, exhibits close to five orders of magnitude higher electric conductivity, up to approximately  $2.0 \times 10^{-4}$  S/m, than the pure cellulose. It proves that the presence of the imidazole molecules plays the major role in the proton transport in anhydrous conditions, at the high temperature regime. Moreover, obtained Nyquist plots of 5Cell-Im are asymmetric in the temperature range from 60 °C to 150 °C and can be fitted with two semicircles, reflecting two contribution to the conductivity: one due to the imidazole layers at the grain surface, and the second one due to contacts between the grains.

$^{15}\text{N}$  CP MAS NMR and 2D  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HETCOR experiments allowed to establish that the imidazole molecules can be attached to the cellulose matrix via hydrogen bonds  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  i  $\text{O-H}\cdots\text{N}$ , created with OH cellulose group and water molecules.  $^{15}\text{N}$  CP MAS NMR experiments showed tautomerism of imidazole molecules, associated with reorientation of the imidazole ring, above the -10 °C, where we observe a broad distribution of slow and fast exchanging protons. The fast reorientation fraction of the imidazole molecules is increasing in the function of temperature. The analysis of the temperature-dependent fraction of both, fast and slow reorientation phases, allowed to obtain the distribution of activation energies of tautomerization assisted by a fast imidazole reorientation, exhibiting a maximum value of energy equals 42.0 kJ/mol and a width of 8.2 kJ/mol. Proton conductivity phenomenon is conditioned by the existence of a dynamic network of hydrogen bonds in the composite, which allows for dissociation of imidazole on cation and anion and, thus, for the proton exchange. This process is assisted by reorientation of imidazole molecules. The research using DNP technique proved that this method does not change the structure of measured compounds. As a result, it is possible to use DNP to study compounds containing heterocycles, which have a natural abundance of nitrogen isotope  $^{15}\text{N}$ .

During my study I was able to get valuable information about structure, molecular dynamics, and mechanism of proton conductivity in the new cellulose composites. The values obtained for the conductivity 5Cell-Im are remarkable and suggest that the conductivity of nanocellulose composites with imidazole will be even higher. Preliminary studies of such composites have confirmed this hypothesis.

## 1. WPROWADZENIE

### 1.1. Motywacja badań

Tematyka niniejszej pracy wpisuje się w nurt poszukiwań nowych, ciał stałych, protonowych przewodników polimerowych, nazywanych również polimerowymi elektrolitami stałymi lub polimerowymi przewodnikami jonowymi. Ze względu na zakresy temperatur, w których przewodniki jonowe osiągają największe wartości przewodności, możemy podzielić je na: niskotemperaturowe – wysoka przewodność poniżej 100 °C, średnitemperaturowe – powyżej 100 do 400 °C, a w wyższych temperaturach – wysokotemperaturowe [1]. Dla przewodników protonowych za zakres średnitemperaturowy przyjmuje się około 100-200 °C [2-4].

Polimerowe przewodniki ciał stałych posiadają istotne zalety w porównaniu do przewodników polimerowych zawierających fazę ciekłą – jej brak uniemożliwia wyciek i zniszczenie urządzenia elektrochemicznego. Jednofazowość pozwala na budowanie elastycznych foli odpornych na uszkodzenia mechaniczne, a temperatura, w której wartość przewodności osiąga maksimum nie zależy od temperatury wrzenia cieczy. Przykładem materiału, którego przewodność zależy od temperatury wrzenia cieczy może być powszechnie stosowany przewodnik protonowy zawierający wodę – Nafion, którego optymalna temperatura pracy sięga 80-90 °C. Uzyskanie bezwodnych, polimerowych przewodników protonowych umożliwia podwyższenie temperatury ich pracy poprzez wyeliminowanie ograniczeń wynikających z zastosowania wody jako medium uczestniczącego w transporcie protonów. Jest to istotne z punktu widzenia zastosowań w urządzeniach elektrochemicznych, gdyż wyższa temperatura pracy przedłuża żywotność urządzenia, eliminując wpływ zanieczyszczeń na materiał użytych katalizatorów. Już podniesienie temperatury do 120-130 °C znacznie zmniejsza możliwość uszkodzenia katalizatora. Ciał stałych przewodniki polimerowe są również tańsze w otrzymaniu oraz prostsze w syntezie i obróbce. Ich elastyczność pozwala na tworzenie dopasowanych materiałów ze specyficznymi właściwościami dla poszczególnych zastosowań [2, 5]. Stąd konieczność prac badawczych nad nowymi materiałami polimerowymi przewodzącymi jonowo.

Bardzo interesującym wyzwaniem jest wykorzystanie naturalnych polimerów, takich jak np. celuloza, jako matrycy do uzyskania kompozytu polimerowego przewodzącego jony. Przewaga biopolimerów polega na ich powszechnym występowaniu, niskiej cenie oraz biodegradowalności i ekologiczności. Jednak ze względu

na właściwości fizyko-chemiczne, głównie znikomą rozpuszczalność w konwencjonalnych rozpuszczalnikach, funkcjonalizacja czystej celulozy jest stosunkowo trudna. Stwarza to konieczność poszukiwania alternatywnych sposobów umożliwiających funkcjonalizację takich materiałów, w celu uzyskania kompozytów mogących w wydajny sposób transportować jony. Zagadnienie to będzie szerzej omawiane w dalszych rozdziałach niniejszej pracy.

Poszukiwanie nowych, ciała stałych przewodników protonowych opiera się na syntezie związków, w których obecna jest dynamiczna sieć wiązań wodorowych umożliwiająca transport protonów w fazie stałej. Związki te powinny zawierać cząsteczki, które swym zachowaniem przypominają właściwości wody – tworzą wiązania wodorowe, a także mogą być zarówno donorami jak i akceptorami protonów [2]. Przykładem takich związków są cząsteczki heterocykliczne opisane szczegółowo w rozdziale 2.3. W celu uzyskania materiału taniego, łatwego w produkcji na szeroką skalę i biodegradowalnego, podjęto próby funkcjonalizacji najpowszechniej występującego biopolimeru – celulozy, tego typu cząsteczkami.

## 1.2. Cele i zakres pracy

Przedmiotem rozprawy doktorskiej są badania dotyczące otrzymywania i właściwości nowych, wykazujących przewodnictwo protonowe kompozytów, otrzymanych na bazie czystej mikrokrystalicznej celulozy sfunkcjonalizowanej cząsteczkami heterocyklicznymi, posiadającymi w swym pierścieniu atomy azotu.

Główny cel badań obejmował otrzymanie polimerowych materiałów przewodzących elektrycznie o projektowanych, ściśle określonych właściwościach:

- wykazujących jonowe przewodnictwo elektryczne, bez udziału wody, w temperaturach wyższych niż 100 °C,
- stabilnych chemicznie i termicznie w szerokim zakresie temperatur,
- ekologicznych,
- tanich i łatwych w produkcji.

Celami szczegółowymi były:

- synteza kompozytów składających się z czystej mikrokrystalicznej celulozy z różną zawartością cząsteczek heterocyklicznych takich jak: imidazol, triazol, benzimidazol,



- określenie składu chemicznego i stopnia krystaliczności zsyntezowanych kompozytów,
- poznanie ich właściwości termicznych,
- zbadanie struktury kompozytów, ze szczególnym uwzględnieniem sposobu wiązania cząsteczek heterocyklicznych do matrycy celulozowej,
- wyznaczenie temperaturowych zależności przewodności elektrycznej zsyntezowanych kompozytów,
- zbadanie dynamiki molekularnej cząsteczek heterocyklicznych w kompozytach,
- zbadanie struktury wiązań wodorowych i ich dynamiki,
- określenie mechanizmu, za pomocą którego można opisać transport protonów w nowych związkach.

Do zbadania wyżej wymienionych właściwości wykorzystano następujące metody badawcze:

- analizę elementarną – do określenia składu pierwiastkowego nowo zsyntezowanych związków,
- dyfrakcję rentgenowską – do sprawdzenia stopnia krystaliczności kompozytów,
- skaningową mikroskopię elektronową – w celu obrazowania powierzchni materiałów,
- skaningową kalorymetrię różnicową oraz analizę termogravimetryczną – do zbadania właściwości termicznych,
- fourierowską spektroskopię w podczerwieni – badania struktury wiązań wodorowych,
- spektroskopię impedancyjną – określenie zależności temperaturowych przewodności elektrycznej oraz określenie jej wartości,
- spektroskopię NMR – badania struktury oraz dynamiki wiązań wodorowych oraz dynamiki molekularnej cząsteczek heterocyklicznych,
- obliczenia teoretyczne – w celu opisanie zależności przewodności elektrycznej od koncentracji cząsteczek heterocyklicznych został użyty model perkolacji.

## 2. CZĘŚĆ LITERATUROWA

### 2.1. Przewodniki protonowe

#### 2.1.1. Polimerowe przewodniki jonowe

Materiały przewodzące można podzielić ze względu na rodzaj nośnika ładunku na przewodniki: elektronowe, jonowe (przewodzące kationy lub/i aniony) oraz mieszane elektronowo-jonowe. W przypadku materiałów wykazujących przewodnictwo elektryczne jonowe, transportowi ładunku towarzyszy również transport masy. Ze względu na stan skupienia wyróżniamy przewodniki jonowe ciekłe lub stałe. Stałe przewodniki jonowe możemy podzielić pod kątem ich struktury na krystaliczne, amorficzne (szkliste) lub polimerowe. Natomiast stałe, polimerowe przewodniki jonowe mogą w swej strukturze zawierać również fazę ciekłą (przewodniki dwufazowe), bądź być wyłącznie ciałostalowe (jednofazowe). Gdy nośnikiem ładunku są zjonizowane atomy wodoru,  $H^+$ , czyli protony, wówczas mówimy o przewodniku protonowym [1-12].

Polimerowe przewodniki jonowe są materiałami wykazującymi wysoką przewodność elektryczną jonową – powyżej  $10^{-2}$  S/m, zbliżoną do wartości przewodności dla elektrolitów ciekłych. Transport ładunku może zachodzić w nich poprzez transport jonów, np.:  $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Mg^{2+}$ . W 1973 roku został odkryty pierwszy jednofazowy, polimerowy przewodnik jonowy, będący związkiem poli(tlenku etylenu), PEO (ang. poly(ethylene oxide)) z solami metali alkalicznych. Materiały takie są bardzo obiecujące ze względu na możliwość zastosowania ich w ciałostalowych, elektrochemicznych urządzeniach, takich jak baterie, akumulatory, superkondensatory, ogniwa paliwowe, sensory i elektrolizery [1-3, 6-9].

Ciałostalowy, polimerowy przewodnik jonowy powinien posiadać następujące właściwości:

- wysoką przewodność jonową – powyżej  $10^{-2}$  S/m, bliską przewodności elektrolitu ciekłego;
- przewodzić ładunki jednego rodzaju – wykluczając transport elektronów;
- wysoką chemiczną, termiczną i elektrochemiczną stabilność;
- wysoką wytrzymałość mechaniczną;
- nie powinien zawierać cieczy;
- powinien być tani w otrzymaniu oraz ekologiczny [6, 7].

Przewodzenie jednego rodzaju ładunku jest niezwykle ważne, gdyż przewodniki jonowe oprócz transportu jonów w urządzeniach elektrochemicznych, np. bateriach lub ogniwach paliwowych mają również za zadanie separować jony od elektronów. Istotnym aspektem jest stabilność termiczna pozwalająca na użycie materiału w urządzeniach działających w wysokich temperaturach lub szerokim zakresie temperatur, takich jak baterie. Ważna jest również stabilność chemiczna w celu uniknięcia niechcianych reakcji chemicznych w urządzeniach [6, 7].

Ciałostalowe polimerowe przewodniki jonowe możemy podzielić na:

- konwencjonalne związki składające się z kompleksów soli i polimeru (ang. conventional polymer-salt complex);
- plastyfikowane związki polimerów z solami (ang. plasticized polymer-salt complex);
- elektrolity żelowe;
- układy typu „polimer w soli” (ang. rubbery electrolyte), co oznacza, że niewielka ilość polimeru jest rozpuszczona w dużej ilości soli; pierwsze trzy punkty odnoszą się do układów „sól w polimerze”;
- kompozytowe elektrolity polimerowe [6, 7].

Wśród wyżej wymienionych materiałów polimerowych przewodzących jony, dużym zainteresowaniem cieszy się ostatnia grupa, czyli materiały kompozytowe. Synteza kompozytów polimerowych pozwala otrzymywać materiały o konkretnych, zadanych właściwościach. Polega ona na dyspergowaniu w matrycy polimerowej małych ilości nieorganicznego bądź organicznego wypełniacza. Takie połączenie pozwala uzyskiwać materiały posiadające wysoką wartość przewodności jonowej, powyżej progu perkolacji, wykazujące wyższą stabilność termiczną, mechaniczną i chemiczną niż ich składowe. Wielkość, ilość oraz własności wypełniacza odgrywają kluczową rolę w poprawieniu tych właściwości. Zazwyczaj stosuje się konwencjonalne polimery przewodzące jony, np. PEO z rozdyspergowanymi wypełniaczami, którymi mogą być nanoceramiki. Wartość przewodności jonowej takich kompozytów polimerowych jest większa o 1-2 rzędy wielkości od przewodności czystej matrycy polimerowej. Wypełniacze mogą być pasywne oraz aktywne z punktu widzenia zjawiska przewodnictwa. Aktywne biorą udział w transporcie jonów, a wartość przewodności jonowej zależy od ich zawartości. Natomiast wypełniacze pasywne, poprzez oddziaływanie z matrycą, zmieniają jej właściwości umożliwiając zwiększenie transportu jonów przez polimer, a tym samym wzrost mierzonej przewodności [2, 6, 7].

### 2.1.2. Zjawisko transportu jonów

Proces transportu jonów w ciała stałych, jonowych przewodnikach polimerowych nie jest do końca wyjaśniony. Jednakże makroskopowe badania podstawowych parametrów i ich zależności temperaturowych, prowadzą do uzyskania istotnych informacji o dynamice jonów w badanych materiałach. Badania zależności przewodności od temperatury dla różnych związków wyszczególniają dwa główne mechanizmy, które dzielą te materiały na dwie grupy [6-8]. Pierwszą z nich są materiały, których elektryczne przewodnictwo jonowe,  $\sigma$ , można opisać wzorem Vogela-Tammanna-Fulchera (VTF):

$$\sigma = AT^{-1/2}\exp[-E_a/k(T - T_0)], \quad 2.1.1$$

gdzie: A – to czynnik przedeksponencjalny,  $E_a$  – energia aktywacji, obliczana poprzez dopasowanie równania 2.1.1., nieliniową metodą najmniejszych kwadratów, do zależności logarytmu przewodności w funkcji odwrotności temperatury,  $T_0$  – temperatura idealnego przejścia szklistego, zazwyczaj niższa o 10-50 stopni od rzeczywistej temperatury przejścia szklistego materiału polimerowego.

Drugą grupą są materiały podlegające prawu Arrheniusa:

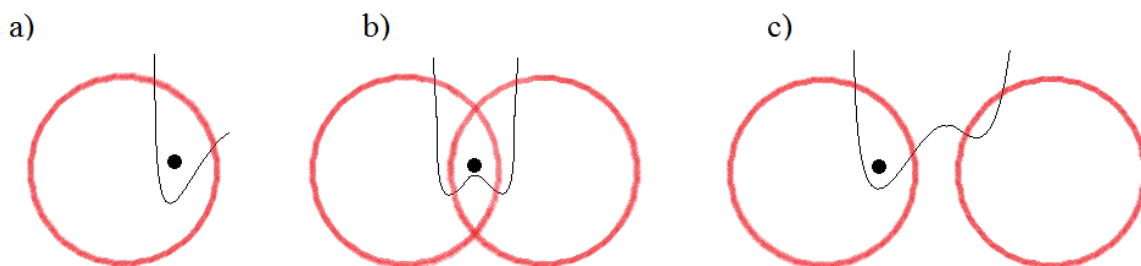
$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT), \quad 2.1.2$$

gdzie:  $E_a$  – energia aktywacji jest obliczana poprzez dopasowanie równania 2.1.2., liniową metodą najmniejszych kwadratów, do tej samej zależności jak powyżej,  $\sigma_0$  to czynnik przedeksponencjalny związany z ilością nośników ładunku, oznaczający przewodność elektryczną dla  $T \rightarrow \infty$ , k to stała Boltzmanna [6-8].

Różnica pomiędzy mechanizmami transportu jonów zachodzącymi w tych dwóch grupach materiałów polega na tym, że w pierwszej, w której  $\sigma$  opisane jest równaniem VTF, przeskok jonów w sieci, zależy od ruchów łańcuchów polimerowych: relaksacyjnych oraz/lub segmentowych. Natomiast, jeśli  $\sigma$  układu wykazuje zgodność z prawem Arrheniusa, oznacza to, że ruch jonów w tym układzie odbywa się niezależnie od ruchów łańcuchów polimerowych [6, 7]. Istnieje również możliwość występowania obydwu mechanizmów w jednym materiale [7, 8].

### 2.1.3. Wiązania wodorowe

Pośród wielu jonów, ze względu na ich właściwości, wyróżnia się zjonizowany atom wodoru, czyli proton. Jako jedyny nie posiada on powłok elektronowych i ma małą masę, przez co silnie oddziałuje z elektronami znajdującymi się w innych atomach w jego otoczeniu. Proton podczas tworzenia wiązania z atomem silnie elektroujemnym wbudowuje się w jego gęstość elektronową, np. wiązanie O–H o długości od 0.100 do 0.140 nm (Rys. 2.1.1. a). Natomiast, gdy proton jest przyciągany z dużymi siłami przez dwa atomy silnie elektroujemne (takie jak azot, tlen, fluor lub chlor), tworzy się wiązanie wodorowe. Wiązania wodorowe mogą być symetryczne lub niesymetryczne, w zależności od odległości pomiędzy atomami elektroujemnymi. Dla bardzo małych odległości pomiędzy atomami (Rys. 2.1.1. b), występuje wiązanie symetryczne i obydwie wiązania protonu z atomem elektroujemnym są równoważne. Natomiast, gdy atomy elektroujemne są od siebie oddalone (0.250-0.280 nm), proton bierze udział w dwóch asymetrycznych wiązaniach: krótszym, silnym wiązaniem z atomem, który jest donorem protonu i długim, słabszym wiązaniem z akceptorem protonu (Rys. 2.1.1. c) [10]. Grupami protonodonorowymi w chemii organicznej są najczęściej grupy: karboksylowa, hydroksylowa, aminowa i amidowa. Natomiast akceptorami protonów są tlen, azot i chlorowce, a także niektóre grupy nienasycone, np. wiązanie etylowe [13].



Rys. 2.1.1. Schemat przedstawiający energię potencjalną dla różnych sposobów wiązania wodoru z niemetalami: a) wodór tworzący wiązanie z atomem elektroujemnym; b) wiązanie wodorowe symetryczne; c) wiązanie wodorowe asymetryczne.

Wiązanie wodorowe jest oddziaływaniem elektrostatycznym, posiadającym w dużym stopniu charakter jonowy i powstaje pomiędzy atomami silnie elektroujemnymi. Posiada ono dwie główne właściwości: siła wiązania osiąga wartość maksymalną,

gdy grupa będąca donorem protonu i oś orbitalu wolnej pary elektronowej leżą na jednej prostej i jest odwrotnie proporcjonalna do odległości między atomami elektroujemnymi; energia formowania wiązania jest rzędu wielkości  $\sim 9.7-57.9$  kJ/mol, czyli jest około jeden rząd wielkości mniejsza od energii innych wiązań chemicznych. Wiązania wodorowe w temperaturze pokojowej, pod wpływem ruchów termicznych, łatwo ulegają rozerwaniu, aby odtworzyć się po chwili w innym miejscu układu [10, 13, 14].

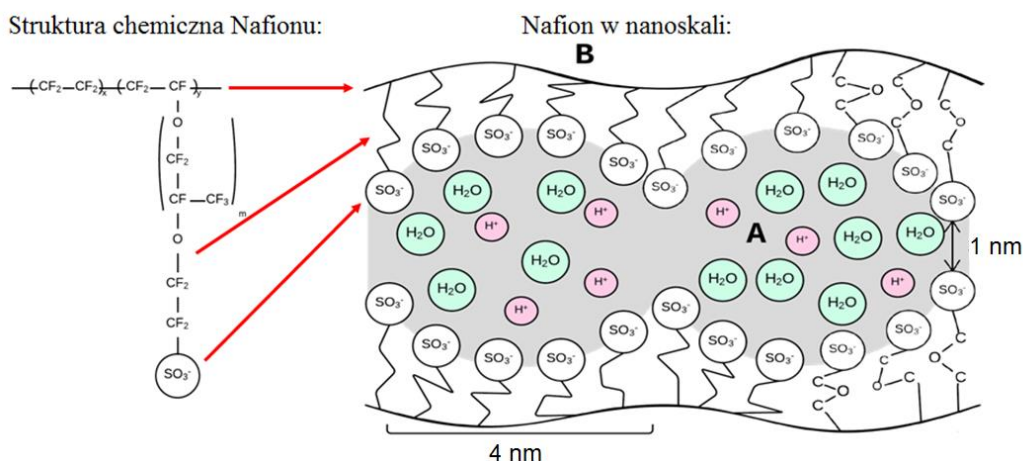
Oprócz właściwości geometrycznej i termodynamicznej wiązania wodorowe posiadają trzecią, fundamentalną własność, a mianowicie umożliwiają transport protonu pomiędzy cząsteczkami, które są nimi połączone:  $\text{N-H}\cdots\text{N} \leftrightarrow \text{N}\cdots\text{H-N}$ .

Typowym przykładem związku, w którym występują wiązania wodorowe jest stabilizowana przez nie struktura podwójnej helisy kwasu deoksyrybonukleinowego – DNA, a także woda [10]. Woda posiada niezwykle dużą gęstość wiązań wodorowych. Jest to przyczyną jej wyjątkowych właściwości fizycznych, chemicznych i biologicznych. Cząsteczka wody,  $\text{H}_2\text{O}$  posiada dwa wiązania kowalencyjne oraz dwie wolne pary elektronowe na atomie tlenu, które mogą być akceptorami dwóch wiązań wodorowych od innych cząsteczek wody. W konsekwencji cząsteczki te mają możliwość łączenia się poprzez wiązania wodorowe w zorganizowane trójwymiarowe struktury. Z możliwości łączenia się poprzez wiązania wodorowe, czyli asocjacji wynikają niezwykle właściwości fizyczne wody, m.in. wysoka temperatura wrzenia i topnienia, wzrost gęstości wody, gdy jest podgrzewana w pobliżu punktu topnienia, a także możliwość transportu protonów [10].

#### **2.1.4. Mechanizmy opisujące transport protonów**

Istnieją dwa główne mechanizmy opisujące transport protonu, który może zachodzić np. w wodzie. Pierwszym jest mechanizm nośnikowy, inaczej nazywany wehikułowym (ang. vehicle mechanism, molecular diffusion), polegający na przenoszeniu protonu, związanego z nośnikiem, czyli np. cząsteczką wody, poprzez materiał. Tak utworzony „wehikuł” to jon hydroniowy  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Mechanizm nośnikowy jest nazywany również dyfuzją molekularną. Do jego wystąpienia nie jest konieczna obecność wiązań wodorowych. Jest on powszechny wśród materiałów posiadających w swej strukturze fazę ciekłą, umożliwiającą dyfuzję tak dużych tworów, np. w uwodnionej matrycy zbudowanej z Nafionu [2, 9-11]. Nafion, czyli sulfonowany politetrafluoroetylen jest powszechnie stosowanym, polimerowym przewodnikiem protonowym. Na Rys. 2.1.2. przedstawiona

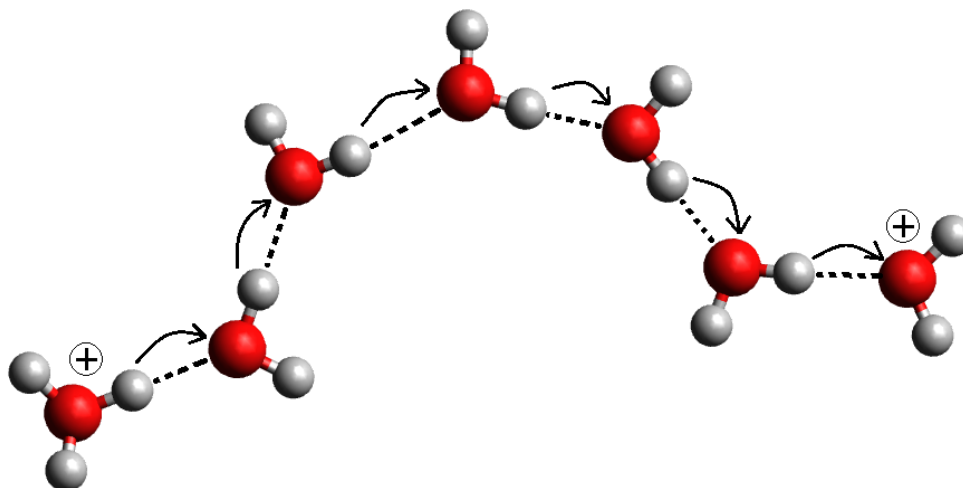
jest struktura Nafionu oraz schemat budowy uwodnionej matrycy tego polimeru w nanoskali [1, 11]. Nafion składa się z hydrofobowego szkieletu polimerowego, którego łańcuchy boczne są zakończone silnie hydrofilowymi grupami  $-\text{SO}_3\text{H}$ . Taka budowa umożliwia powstawanie w uwodnionej matrycy obszarów wypełnionych wodą, w których dochodzi do tworzenia się kationów hydroniowych będących nośnikami protonów. Kationy te, dyfundując przez uwodnioną matrycę, przenoszą protony. Nafion wykazuje wysokie wartości przewodności powyżej 1.0 S/m, jednakże tylko w swej uwodnionej formie. Obecność wody w polimerze ogranicza wykorzystanie przewodnika tylko do urządzeń pracujących poniżej temperatury jej wrzenia (100 °C). Sprawia on także trudności technologiczne ze względu na konieczność utrzymywania wilgotności matrycy polimerowej i jest stosunkowo drogi [1, 9, 11].



Rys. 2.1.2. Struktura chemiczna Nafionu wraz ze schematem uwodnionej matrycy polimeru w nanoskali. Na rysunku zaznaczony został obszar hydrofilowy – A oraz hydrofobowy – B.

Drugim mechanizmem służącym do opisu transportu protonów jest dwuetapowy mechanizm Grotthussa, nazywany również dyfuzją strukturalną (ang. hopping mechanism, chain mechanism lub structure diffusion). Pierwszy etap tego mechanizmu polega na przeniesieniu protonu w wiązaniu wodorowym pomiędzy cząsteczkami znajdującymi się w łańcuchu. Łańcuch ten mogą tworzyć np. cząsteczki wody połączone wiązaniami wodorowymi,  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  (Rys. 2.1.3. [12]). Przemieszczenie protonu w wiązaniu wodorowym polaryzuje łańcuch cząsteczek, jednak skutkiem tego jest tylko lokalne przemieszczenie protonu, a nie makroskopowe przewodnictwo elektryczne. Za zaistnienie makroskopowego transportu protonu jest odpowiedzialny drugi etap mechanizmu Grotthussa, czyli reorientacja cząsteczek. Powoduje ona ponowną depolaryzację łańcucha

i przygotowuje go do zaistnienia kolejnego aktu polaryzacji. Mechanizm Grotthusa występuje zarówno w cieczech jak i ciałach stałych. Kluczową rolę dla wystąpienia tego mechanizmu odgrywa istnienie dynamicznej sieci wiązań wodorowych [2, 9-11].



Rys. 2.1.3. Uproszczony schemat modelu Grotthusa dla protonowego przewodnictwa elektrycznego na przykładzie cząsteczek wody połączonych wiązaniami wodorowymi.

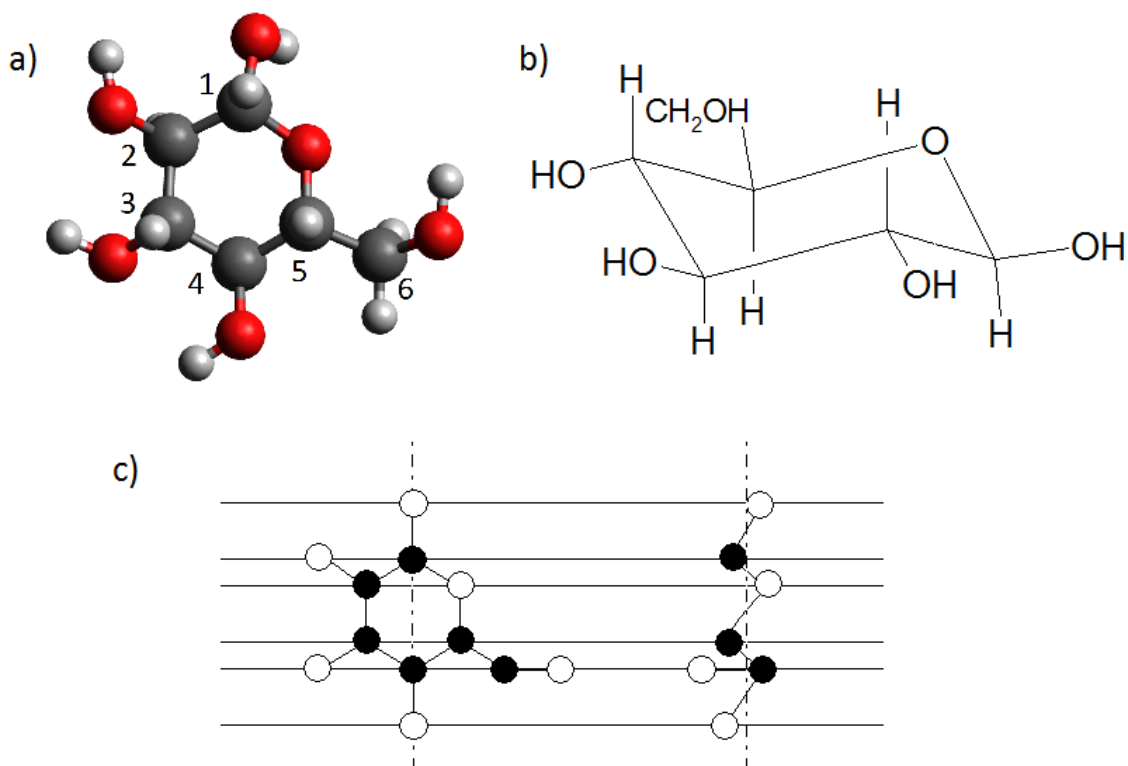
W tym samym przewodniku protonowym mogą występować obydwa wymienione mechanizmy – zarówno mechanizm Grotthusa jak i wehikułowy. Zachodzące procesy mogą być aktywowane przez temperaturę – w odpowiednio niskich temperaturach, kiedy translacja nośników jest wykluczona, przeważa mechanizm Grotthusa. Natomiast ze wzrostem temperatury, mechanizm wehikułowy może być coraz bardziej widoczny ze względu na fakt zrywania wiązań wodorowych i uzyskiwania przez nośniki ładunku translacyjnych stopni swobody [10].

## 2.2. Celuloza

### 2.2.1. Budowa celulozy

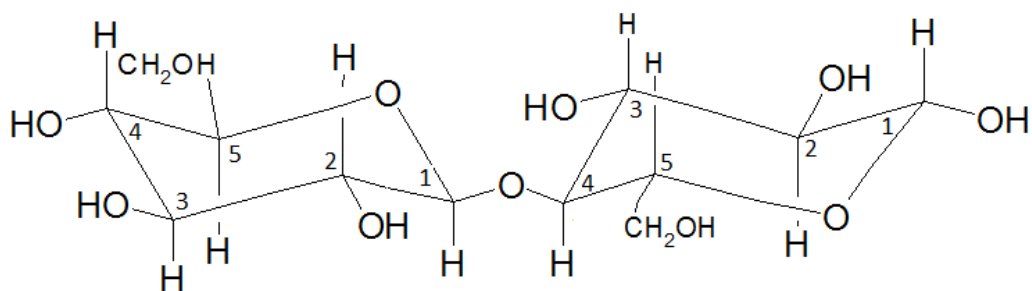
Celuloza ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> to liniowy, syndiotaktyczny homopolimer zbudowany z D-(+)-glukoz, połączonych ze sobą  $\beta$ -(1→4)- wiązaniami glikozydowymi. Rys. 2.2.1. przedstawia cząsteczkę D-(+)-glukozy. Zawiera ona pierścień piranozowy, czyli pierścień sześciocłonowy, którego nazwa wskazuje na jego podobieństwo do heterocyklicznego piranu. Pierścień ten posiada konformację krzesłową w celu zmniejszenia do minimum naprężeń sterycznych (van der Waalsa) i torsyjnych [15-17].





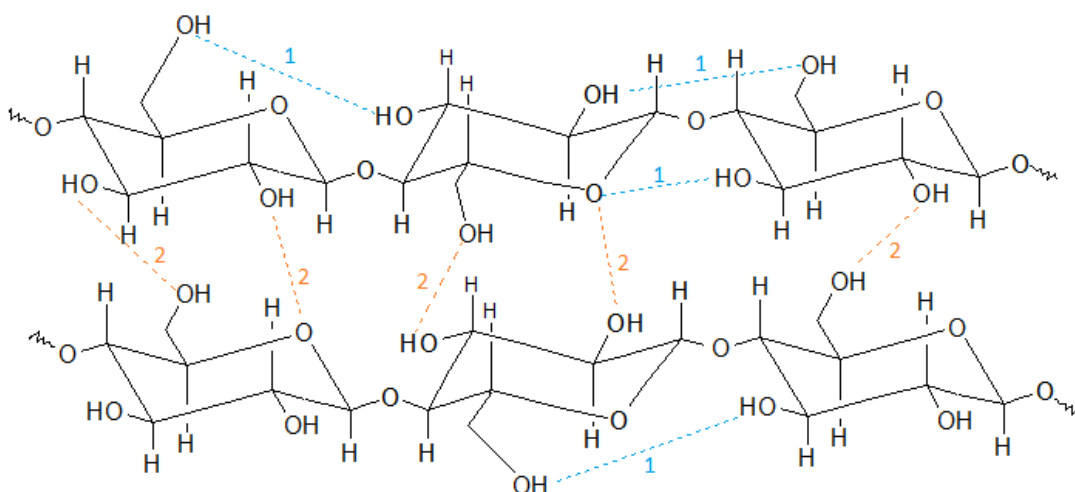
Rys. 2.2.1. a) i b) cząsteczka  $\beta$ -D-(+)-glukopiranozy; c) konformacja krzeselkowa pierścienia piranozowego; kolor czarny – atomy węgla, szary – wodoru, czerwony – tlen.

Celuloza jest najczęściej występującym w przyrodzie polisacharydem, czyli wielocukrem. Posiada ona niezwykle dużą masę cząsteczkową od 250 000 do 1 000 000 lub więcej, a na jej cząsteczkę przypada, co najmniej 1500 jednostek glukozowych. Reszta glukozy posiada masę molową  $M_m$  równą 162 g/mol. Monomerem celulozy jest celobioza o wzorze sumarycznym:  $C_{12}H_{22}O_{11}$  przedstawiona na Rys. 2.2.2. Celobioza zawiera dwa pierścienie piranozowe połączone wiązaniem glikozydowym. Mostek tlenowy pomiędzy resztami glukozy tworzy się przy atomach węgla C4 i C1 z udziałem grupy  $-OH$ . Jednostki D-glukozowe są obrócone względem siebie o  $180^\circ$ , dzięki czemu zapewniony jest odpowiedni kąt pomiędzy wiązaniami przy glikozydowym atomie tlenu. Obrót ten powoduje, że łańcuch celulozy z połączonych ze sobą monomerów jest prosty, w przeciwieństwie do skrobi, gdzie wiązanie typu  $\alpha$  powoduje powstanie lewoskrętnej helisy, stabilizowanej wiązaniami wodorowymi [15, 16].



Rys. 2.2.2. Monomer celulozy – (+)-celobioza (anomer  $\beta$ ), czyli 4-O-( $\beta$ -D-glukopiranozylo)-D-glukopiranoza.

Ze względu na dużą liczbę grup hydroksylowych wzdłuż łańcucha polimeru, celuloza posiada rozbudowaną sieć wiązań wodorowych (wewnątrz i międzycząsteczkowych) przedstawionych poglądowo na Rys. 2.2.3.



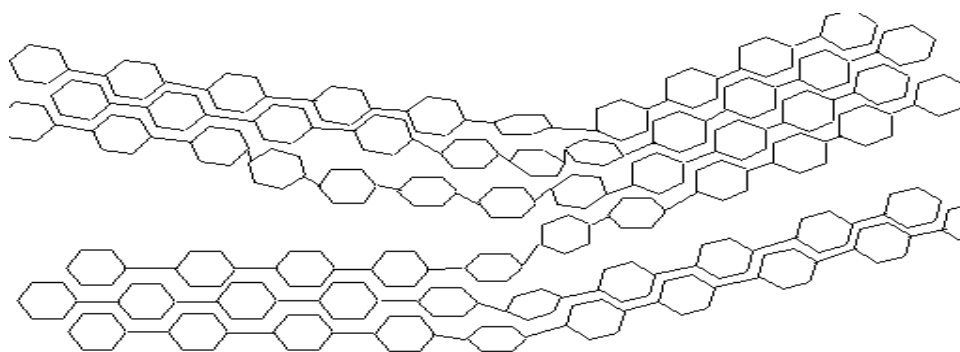
Rys. 2.2.3. Struktura celulozy z zaznaczonymi wiązaniami wodorowymi wewnątrz (1) oraz międzycząsteczkowymi (2) występującymi w polimerze.

Długie łańcuchy polimeru ułożone są w wiązках obok siebie, a struktura ta jest stabilizowana poprzez wiązania wodorowe pomiędzy licznymi grupami hydroksylowymi  $-OH$ . Wiązki te splatają się tworząc mikrowłókna (ang. microfibrils), a te następnie formują się we włókna celulozowe, które można oglądać gołym okiem. Klasyfikacja struktur, jakie tworzy celuloza ze względu na ich przybliżone rozmiary jest podana w Tabeli 2.2.1 [18, 19].

Tabela 2.2.1. Przybliżone rozmiary struktur celulozowych.

Struktura	Rozmiar
Domena krystaliczna (micela)	$5.00 \times 6.00 \text{ nm}^2$
Mikrowłókno	$25.00 \times 25.00 \text{ nm}^2$
Włókno celulozowe	$(0.40 \times 0.40) \times 10^{12} \text{ nm}^2$

Energia wiązania wodorowego występującego pomiędzy grupami –OH w sąsiadujących ze sobą łańcuchach celulozy jest szacowana na około 21.2 kJ/mol. Odległość pomiędzy najbliższymi atomami jednostek glukozowych, które mogą ze sobą oddziaływać może być mniejsza niż 0.170 nm. Energia sił van der Waalsa szacowana jest na 8.7-12.5 kJ/mol, a wiązania glikozydowego C–O–C na 334.8-376.3 kJ/mol. Liczba wiązań wodorowych pomiędzy makrocząsteczkami celulozy może dochodzić do kilkuset, tak więc ich sumaryczna energia może przewyższać energię wiązań w łańcuchu celulozy, wpływając znacząco na właściwości materiału. W konsekwencji złożonej sieci wiązań wodorowych można rozróżnić dwie główne struktury, jakie tworzy celuloza: krystaliczną (uporządkowaną), składającą się z domen krystalicznych nazywanych micelami, oddzielonymi od siebie fazą amorficzną (nieuporządkowaną), które występują w obrębie włókien celulozowych (Rys. 2.2.4.) [15-19].



Rys. 2.2.4. Schemat ułożenia łańcuchów celulozy z widocznymi obszarami krystalicznymi i amorficznymi.

Ze względu na strukturę krystalograficzną można wyodrębnić różne rodzaje polimorficzne celulozy. Przykładowe struktury zostały przedstawione w Tabeli 2.2.2.

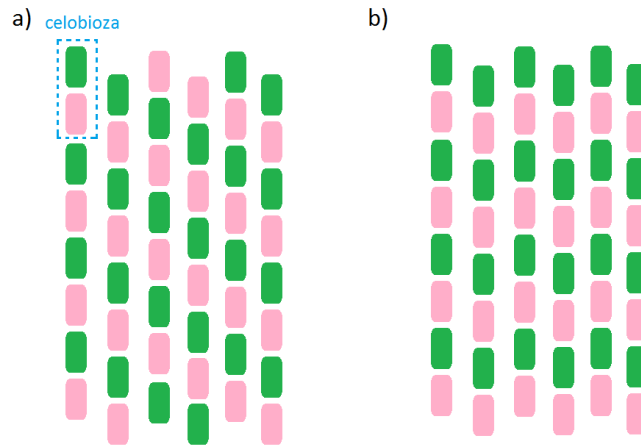
Tabela 2.2.2. Parametry komórek elementarnych dla odmian polimorficznych celulozy.

Rodzaj celulozy	Grupa przestrzenna	Liczba łańcuchów	a (nm)	b (nm)	c (nm)	$\alpha$ (°)	$\beta$ (°)	$\gamma$ (°)
Celuloza Ia	P1	1	0.596	1.040	0.672	118.1	114.9	80.4
Celuloza Ib	P2 <sub>1</sub>	2	0.820	1.038	0.778	90.0	90.0	96.6
Celuloza II (len)	P2 <sub>1</sub>	2	0.904	1.036	0.801	90.0	90.0	117.1
Celuloza II (ramia)	P2 <sub>1</sub>	2	0.903	1.031	0.810	90.0	90.0	117.1
Celuloza III <sub>I</sub> *	P2 <sub>1</sub>	1	0.785	1.031	0.445	90.0	90.0	105.1
Celuloza IV <sub>I</sub> *	P1	2	0.813	1.034	0.803	90.0	90.0	90.0
Celuloza IV <sub>II</sub> *	P1	2	0.810	1.034	0.799	90.0	90.0	90.0

\* Indeksy dolne określają, z jakiej fazy początkowej (I lub II) otrzymano fazę końcową.

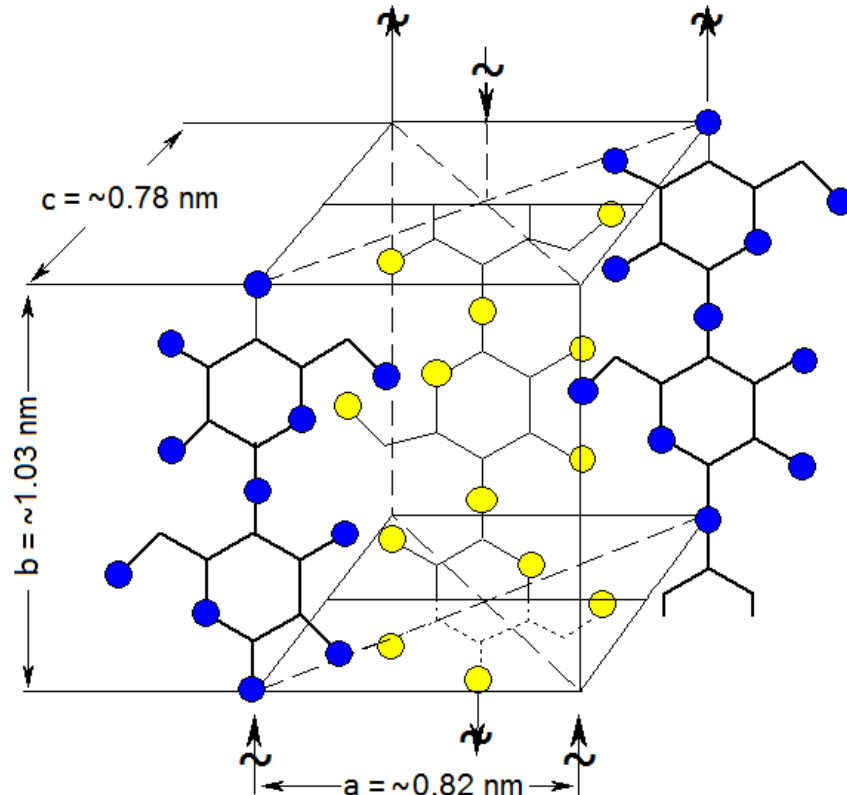
W każdej z tych struktur łańcuch celulozy ma w przybliżeniu taką samą konformację z dwiema jednostkami glukozy powtarzającymi się średnio co 1.030 nm. Struktury różnią się natomiast sposobem upakowania sąsiadujących łańcuchów polimeru. Krystaliczność celulozy zależy silnie od jej pochodzenia. Struktura krystalograficzna I to struktura naturalnej celulozy występującej w ścianach komórkowych roślin, natomiast struktura II odnosi się do celulozy regenerowanej. Fazy I i II różnią się od siebie orientacją łańcuchów celulozy: w fazie I łańcuchy są równoległe względem siebie, natomiast w fazie II – antyrównoległe. Przejście fazowe I → II jest nieodwracalne; celuloza II jest formą stabilną, w odróżnieniu do fazy I, która jest metastabilna. Celulozę III można uzyskać poprzez działanie amoniaku na fazę I lub II w temperaturze -30 °C, natomiast celulozę IV w wyniku dodania do fazy I lub II glicerolu w temperaturze 270 °C [16, 18-21].

Komercyjna mikrokrystaliczna celuloza zawiera fazę I. Dzieli się ona na dwie grupy: celulozę Ia i Ib – celuloza Ia pozyskiwana jest z alg i bakterii, natomiast celuloza Ib występuje w roślinach wyższych. Różnice w ułożeniu łańcuchów polimeru dla dwóch rodzajów celulozy Ia i Ib są ukazane schematycznie na Rys. 2.2.5. [16, 18-21]. W pracy wykorzystana została celuloza Ib otrzymana z bawełny.



Rys. 2.2.5. Schemat ułożenia łańcuchów celulozy z zaznaczoną resztą celobiozy: a) dla celulozy I $\alpha$  – układ krystalograficzny trójskośny; b) dla celulozy I $\beta$  – układ jednoskośny [19].

W obrębie włókna celulozowego może występować mieszanina różnych struktur krystalograficznych różniących się rozmiarem komórki elementarnej, zależy to m.in. od długości włókna [16, 18-21]. Poglądowy schemat komórki elementarnej celulozy został przedstawiony na Rys. 2.2.6. [16, 18-20].



Rys. 2.2.6. Schemat komórki elementarnej celulozy.

### 2.2.2. Budowa celulozy, a jej hydrofilowość

Celuloza jest materiałem silnie hydrofilowym. Cząsteczki wody mogą przyłączać się do łańcucha celulozy poprzez grupy  $\text{CH}_2\text{OH}$  znajdujące się przy szóstym węglu w jednostce glukozowej (Rys. 2.2.2.). Rozważając czystą osuszoną celulozę możemy zaobserwować, że wraz ze wzrostem wilgotności woda adsorbuje na powierzchni celulozy i podczas zwiększania jej koncentracji tworzy się monowarstwa oraz sieć perkolacyjna, dzięki której możliwy staje się transport protonów pomiędzy cząsteczkami wody w całej objętości materiału [22-28]. Możliwość adsorpcji cząsteczek wody posiadają jedynie obszary amorficzne [26-30]. Dlatego też zawartość wody potrzebna do zapełnienia jednej monowarstwy dla próbek posiadających różną krystaliczność może się różnić. Mikrokrystaliczna celuloza wykazuje stopień krystaliczności od 60-80%. W pracy użyto celulozy mikrokrystalicznej I $\beta$ , dla której stopień krystaliczności wynosi około 66%. Zawartość wagowa 3% wody w próbce celulozy o podobnym stopniu krystaliczności odpowiada pokryciu jednej monowarstwy [31]. Podczas sorpcji wody następuje zmiana struktury celulozy. Dochodzi do zrywania i tworzenia się nowych wiązań wodorowych pomiędzy łańcuchami polimeru [26]. Ze względu na siłę wiązania cząsteczek wody do łańcucha celulozy, można wyróżnić następujące rodzaje wody: wodę silnie związaną (ang. tighly bond water), słabo związaną (ang. less tighly bond water) oraz wodę objętościową, bardzo słabo związaną z polimerem (ang. bulk water) [27].

Proces sorpcji wody poprzez osuszoną próbkę czystej mikrokrystalicznej celulozy, do której dostarczamy wodę zwiększając jej koncentrację, zachodzi następującymi etapami:

- do 1.5% wagowych zawartości wody – każda cząsteczka wody łączy się z dwoma wiązaniami  $\text{CH}_2\text{OH}$ ; jest to woda silnie związana.
- Powyżej 1.5% – cząsteczki wody zrywają jedno z wiązań  $\text{CH}_2\text{OH}$ , udostępniając je dla adsorbowanych, kolejnych cząsteczek wody.
- Przy zawartości wody około 3% (dla celulozy mikrokrystalicznej o stopniu krystaliczności ok. 66%) wszystkie cząsteczki wody na powierzchni mikrokrystalitów są przyłączone do celulozy za pomocą jednego wiązania  $\text{CH}_2\text{OH}$  – tworzy się pojedyncza monowarstwa wody; jest to woda słabo związana.
- Powyżej 3-4% zawartości wody, wiązania wodorowe pomiędzy łańcuchami polimeru mogą ulegać zerwaniu – celuloza „pęcznieje” (ang. swelling), zmieniają się jej właściwości mechaniczne, gęstość, temperatura przejścia szklistego. Dochodzi

do stabilizacji sieci wiązań wodorowych celulozy na powierzchni celuloza-woda [26]. Woda zaczyna przyłączać się do wody już przyłączonej do celulozy.

- Powyżej 5-6% zawartości wilgoci – kolejne cząsteczki wody łączą się z wodą obecną w próbce, która nie jest już bezpośrednio związana z łańcuchem polimeru, jest to woda objętościowa. Tworzą się wielowarstwy wody, dochodzi do kondensacji kapilarnej. Faza ta jest również nazywana wodą nierównowagową (ang. nonequilibrium water).
- Około 10% zawartości wody w próbce – jedna cząsteczka wody przypada na każdą jednostkę glukozy znajdującą się w celulozie. Zawartość 10% oznacza maksymalną ilość cząsteczek wody, jaką może zaabsorbować celuloza w swej objętości, w atmosferze powietrza [22-38].

Woda powierzchniowa jest jedynie częścią absorbowanej wody przez celulozę [29]. Woda wnika również do środka mikrokrystalitów. Jest to woda strukturalna, która tkwi głęboko w strukturze wewnętrznej celulozy i jest bardzo trudna do usunięcia [38].

Mechanizm adsorpcji wody w czystej celulozie jest opisywany różnymi modelami dającymi podobne wyniki [36]. Modele te to: teoria Langmuira [28], teoria BET (Brunauer, Emmet i Teller), ESW (ang. excess surface work model) [28, 34, 36, 39], model GAB (Guggenheim, Anderson i de Boer), model Younga i Nelsona, model PEK (ang. parallel exponential kinetics) [36]. Różnice między tymi modelami wynikają z różnych założeń struktury mikrokrystalitów i wypełniania przestrzeni między nimi przez wodę, a także budowy samych warstw – monowarstwy, wielowarstwy, wyspy oraz struktury mieszane.

### **2.2.3. Otrzymywanie celulozy**

Celuloza jest biopolimerem i głównym materiałem budulcowym roślin, co sprawia, że jest najczęściej występującym odnawialnym materiałem w biosferze. Najwięcej celulozy posiadają włókna bawełniane (do 98%), ramii oraz lnu, natomiast w różnych gatunkach drewna jej zawartość zawiera się w przedziale od 41 do 53% [16]. W przybliżeniu, roczna produkcja celulozy wynosi około  $5 \times 10^{11}$  ton. Głównym jej źródłem dla przemysłu jest drewno. Budowa drewna jest bardzo złożona ze względu na występowanie trójwymiarowej sieci polimerowej złożonej z celulozy, hemicelulozy oraz ligniny tworzącej zwartą i sztywną strukturę (wytrzymałość porównywalna

z wytrzymałością żelazobetonu). Z tego powodu zaledwie 2% celulozy jest odzyskiwane w przemyśle [17, 21].

Zwarta struktura biomasy drzewnej jest szczególnym utrudnieniem ze względu na to, że nie można rozpuścić jej w konwencjonalnych rozpuszczalnikach. Tradycyjnie, celuloza jest uzyskiwana z drewna w procesie roztwarzania Krafta, który wiąże się z zastosowaniem toksycznych substancji chemicznych. Ostatnie badania naukowe koncentrują się na bardziej ekologicznych, „zielonych” procesach, w których wykorzystuje się ciecze jonowe (ang. ionic liquids) do rozpuszczania drewna. Wiele różnych materiałów roślinnych zostało przebadanych w celu ekstrakcji celulozy włączając w to bawełnę, bulwy ziemniaków, buraka cukrowego, miazgę z nasion soi, bananów. Ponadto mikrofibryle celulozy mogą być wytwarzane przez kilka gatunków alg, takich jak algi zielone, szare, czerwone oraz żółto-zielone. Różnice w procesach biosyntezy pomiędzy różnymi gatunkami alg pozwalają otrzymywać różniące się w konstrukcji mikrofibryle celulozowe [21]. Mikrofibryle celulozy mogą być również syntezowane przez bakterie za pomocą odpowiednich warunków uprawy. Bakterie wytwarzają gęsty żel składający się z mikrofibryli celulozowych i wody (ok. 97% zawartości wody). Główną korzyścią otrzymywanej w ten sposób celulozy bakteryjnej jest możliwość modyfikowania struktury mikrofibryli przez zmianę warunków hodowli [21].

#### **2.2.4. Właściwości celulozy**

Celuloza posiada istotne właściwości, które powodują rosnące zainteresowanie użyciem tego materiału w nowoczesnych urządzeniach. Jest ona bezbarwnym, bezwonny, oraz nietoksycznym polimerem, wykazującym dużą wytrzymałość mechaniczną, biodegradowalność, względną stabilność termiczną oraz wysoką pojemność sorpcyjną. Celulozę cechuje wysoka hydrofilowość, mała rozpuszczalność i odporność na hydrolizę [17].

Rozpuszczalność celulozy zależy od wielu czynników, a w szczególności od jej struktury, masy cząsteczkowej i pochodzenia. Polisacharydy przejawiają silną skłonność do agregacji lub niepełnej rozpuszczalności wynikającej z tworzenia wiązań wodorowych. Wiązanie wodorowe uważa się za jeden z najbardziej istotnych czynników, wpływających na właściwości fizyczne i chemiczne celulozy. Rozpuszczalność, krystaliczność i reaktywność grup hydroksylowych zależy od tworzenia wodorowych wiązań wewnątrz- i międzycząsteczkowych [21].



Wartość przewodności jonowej czystej, osuszonej celulozy w temperaturze pokojowej jest bardzo niska i wynosi ok.  $10^{-13}$  S/m [22]. Obserwując wzrost wartości przewodności protonowej dla nieosuszonej celulozy w funkcji temperatury zauważamy dwa przyczynki: związany z wodą znajdującą się w próbce, widoczny do temperatury jej parowania (do 100 °C), a następnie drugi, za który odpowiedzialne są ruchy segmentowe łańcuchów polimerowych w fazie amorficznej, występujące do momentu dekompozycji termicznej celulozy (ok. 300 °C). Ruchy segmentowe są spowodowane zrywaniem wiązań wodorowych pomiędzy łańcuchami celulozy w wyniku dostarczenia energii termicznej [32, 40]. Temperatury, w których łańcuchy celulozy zaczynają wykonywać wcześniej ograniczone siecią wiązań wodorowych, wolne ruchy, to dla celulozy I – 150 °C, a dla celulozy II – 80 °C [40].

Mechanizm opisujący przewodnictwo jonowe w czystej celulozie zawierającej cząsteczki wody nie jest do końca znany [22]. Do jego opisu wykorzystywane są m.in. modele: perkolacji, model elektrochemiczny, model nieuporządkowanego transportu ładunku (ang. disordered charge transport) [41]. Nie wyklucza się również tunelowania protonów pomiędzy przerwami w sieci, czyli pomiędzy nieciągłymi ścieżkami przewodzenia [23, 25].

### **2.2.5. Funkcjonalizacja celulozy**

Celuloza i jej pochodne są uniwersalnymi materiałami o unikalnej strukturze chemicznej, która zapewnia dobrą podstawę do budowy nowych biomateriałów i biourządzeń. Istotną zaletą tych materiałów jest wysoka gęstość wolnych grup hydroksylowych w strukturze, dająca możliwość łatwej funkcjonalizacji [21].

Sfunkcjonalizowanie celulozy odbywa się przez zmianę struktury sieci wiązań wodorowych i poprzez wprowadzenie różnych podstawników. Modyfikacja powierzchni celulozy jest najbardziej powszechnym podejściem do przekształcania polarnych grup hydroksylowych, znajdujących się na powierzchni celulozy, w ugrupowania zdolne do zwiększenia oddziaływania z matrycą. Właściwości pochodnych celulozy są określone przede wszystkim przez typ podstawników oraz stopień podstawienia. Podstawniki te mogą zapobiegać samorzutnemu tworzeniu się wiązań wodorowych lub tworzyć nowe oddziaływania między łańcuchami celulozy. Z tego względu, modyfikacje celulozy, umożliwią produkcję nowych, funkcjonalnych i trwałych materiałów [21].

Nowoczesne kompozyty celulozowe są wytwarzane na dwa sposoby: poprzez chemiczną modyfikację lub poprzez fizyczne łączenie, mieszanie. W procesach fizycznych celuloza i jej pochodne są stosowane jako matryca, wypełniacz bądź pokrycie (płaszcz, otoczka). Materiały te przyjmują formę kopolimerów, agregatów, cząsteczek, żeli, włókien, membran i filmów [17].

Modyfikacja chemiczna może natomiast być przeprowadzona w warunkach homo i heterogenicznych. Celuloza jest alkoholem wielowodorotlenowym, który posiada trzy hydroksylowe grupy alkoholowe przypadające na jedną jednostkę glukozową (Rys. 2.2.3.). Pierwsza grupa hydroksylowa –OH znajdująca się przy węglu C6 jest pierwszorzędowa, a dwie następne przy C2 oraz C3 są drugorzędowe. Mogą one brać udział w klasycznych reakcjach, jako grupy hydroksylowe, takich jak estryfikacja, eteryfikacja i reakcja utleniania. Pierwszorzędowe grupy wodorotlenowe w zależności od typu reakcji mogą być bardziej reaktywne niż grupy drugorzędowe [16, 17]. W warunkach homogenicznych oryginalna struktura nadcząsteczkowa próbki zostaje zniszczona i ograniczenie kompletności reakcji chemicznej może być zminimalizowane. Tym samym można uzyskać materiały celulozowe zmodyfikowane w całej objętości próbki. Ze względu na swoją krystaliczność, celuloza może być rozpuszczana tylko w niektórych rozpuszczalnikach, więc wiele modyfikacji jest przeprowadzanych w warunkach heterogenicznych. Ponieważ reakcje chemiczne w tych warunkach zachodzą jedynie w warstwie powierzchniowej, struktura próbki celulozy może być w dużej mierze utrzymana [16, 17]. Oprócz reakcji z udziałem grup wodorotlenkowych celuloza może ulegać reakcjom związanym ze zmianami w łańcuchu głównym makrocząsteczki, które są reakcjami degradacji [16]. Celuloza może być modyfikowana chemicznie w celu wytworzenia pochodnych celulozy. Przykłady pochodnych celulozy przedstawione są w Tabeli 2.2.3. [18].

Tabela 2.2.3. Przykładowe pochodne celulozy.

<b>Estry celulozy</b>	<b>Etery celulozy</b>
Azotan celulozy – Cell-ONO <sub>2</sub>	Karboksymetyloceluloza - Cell-OCH <sub>2</sub> COONa
Fosforan celulozy – Cell-OPO <sub>2</sub> Na <sub>2</sub>	Metyloceluloza – Cell-OCH <sub>3</sub>
Siarczan celulozy – Cell-OSO <sub>3</sub> Na	Etyloceluloza – Cell-OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>
Octan celulozy – Cell-OCOCH <sub>3</sub>	Hydroksypropyloceluloza – Cell-OCH <sub>2</sub> CH(OH)CH <sub>3</sub>

### 2.2.6. Zastosowania

Zaletami materiałów celulozowych są niskie koszty produkcji, dostępność i powszechność, odnawialność, niska waga oraz ich unikalna morfologia [17].

Bakteryjna celuloza jest wykorzystywana jako membrana w aktywnych warstwach do konstrukcji elektrod w ogniwach paliwowych. Urządzenia do magazynowania energii oparte na celulozie posiadają znaczące zalety w porównaniu z wieloma obecnie stosowanymi bateriami i superkondensatorami m.in. są bezpieczne dla środowiska, elastyczne i tanie. Rozwój urządzeń do magazynowania energii na bazie celulozy jest szczególnie interesujący ze względu na proste i tanie procedury wytwarzania celulozowych kompozytów. Na bazie celulozy wytwarza się różne rodzaje urządzeń, takie jak tranzystory cienkowarstwowe, aktywne wyświetlacze, czujniki, baterie oraz kondensatory [21].

Ze względu na sztywność łańcucha celulozy, niektóre jej pochodne mogą tworzyć termotropowe lub mezofazy liotropowe (w odpowiednich rozpuszczalnikach). Etery celulozy takie jak hydroksypropyloceluloza (HPC) są obiecującymi materiałami ze względu na tworzenie ciekłokrystalicznej fazy cholesterycznej w dużej koncentracji. Takie ciekłokrystaliczne fazy, z wewnętrzną okresową modulacją współczynnika załamania światła, wykazują liczne niezwykle właściwości optyczne. W wyniku fotonicznej struktury pasmowej, mogą mieć zastosowanie, w urządzeniach takich jak spolaryzowane źródła światła, ekrany informacyjne oraz urządzeniach pamięci masowej. Fazy te mogą naśladować strukturę organizacyjną kolagenu typu I i są dobrymi analogami pozakomórkowych matryc o strukturze zbliżonej do struktury tkanek biologicznych. Materiały te mogą być stosowane zarówno w naprawie tkanek lub jako modele do hodowli komórek w 3D, w badaniu ich migracji i aktywności, w warunkach bliskich warunkom fizjologicznym [21].

Zarówno celuloza jak i jej pochodne, takie jak azotan celulozy, octan celulozy i karboksymetyloceluloza, wykazują doskonałą biokompatybilność. Matryce celulozowe stosuje się do adsorpcji i unieruchamiania enzymów ze względu na ich właściwości: obojętność, stabilność i odporność mechaniczną [21].

Ze względu na trudną rozpuszczalność celulozy, materiały kompozytowe oparte na czystej matrycy, niesfunkcjonalizowanej chemicznie celulozy, wykazujące przewodnictwo protonowe, nie były dotąd syntezowane i badane.

## 2.3. Związki heterocykliczne

### 2.3.1. Wprowadzenie

Związkami heterocyklicznymi, czyli heterocyklami nazywamy takie związki cykliczne, które w przeciwieństwie do związków homocyklicznych (karbocyklicznych) oprócz atomów węgla posiadają przynajmniej jeden atom innego pierwiastka jako człon pierścienia. Atomy takie nazywamy heteroatomami i mogą one być atomami jednego lub kilku pierwiastków. Najczęściej heteroatomami są atomy azotu, tlenu lub siarki, ale także atomy boru, krzemu i fosforu. Wśród związków heterocyklicznych wyróżniamy między innymi posiadające pierścienie trójczłonowe, czteroczłonowe, pięcioczłonowe (w tym z jednym, dwoma lub trzema heteroatomami), sześcioczłonowe lub siedmioczłonowe [15, 42-44].

Związki heterocykliczne można podzielić na związki: nasycone, nienasycone oraz heteroaromatyczne [44]. W niniejszej pracy skupiono się na związkach heteroaromatycznych, ze względu na ich reaktywność i możliwość sfunkcjonalizowania nimi matrycy polimerowej. Według reguły Hückla wiadomo, że charakter aromatyczny wykazują związki, których liczba elektronów  $\pi$  w pierścieniowym układzie sprzężonych wiązań podwójnych jest równa  $4n + 2$ , dla  $n = 0, 1, 2..$  [42, 43, 45]. Związkami heteroaromatycznymi są heterocykle, które: a) posiadają pierścienie pięcio-, sześć- oraz siedmioczłonowe; b) ich atomy znajdują się w jednej płaszczyźnie i posiadają orbitale elektronowe  $p$ ; c) orbitale  $p$  są prostopadłe do tej płaszczyzny i nakładają się na siebie, tworząc w formie zamkniętej pętli pod i nad płaszczyznę pierścienia, zdelokalizowany system elektronów  $\pi$ . Każdy taki pierścień posiada sekstet aromatyczny, czyli 6 elektronów  $\pi$  [42, 46].

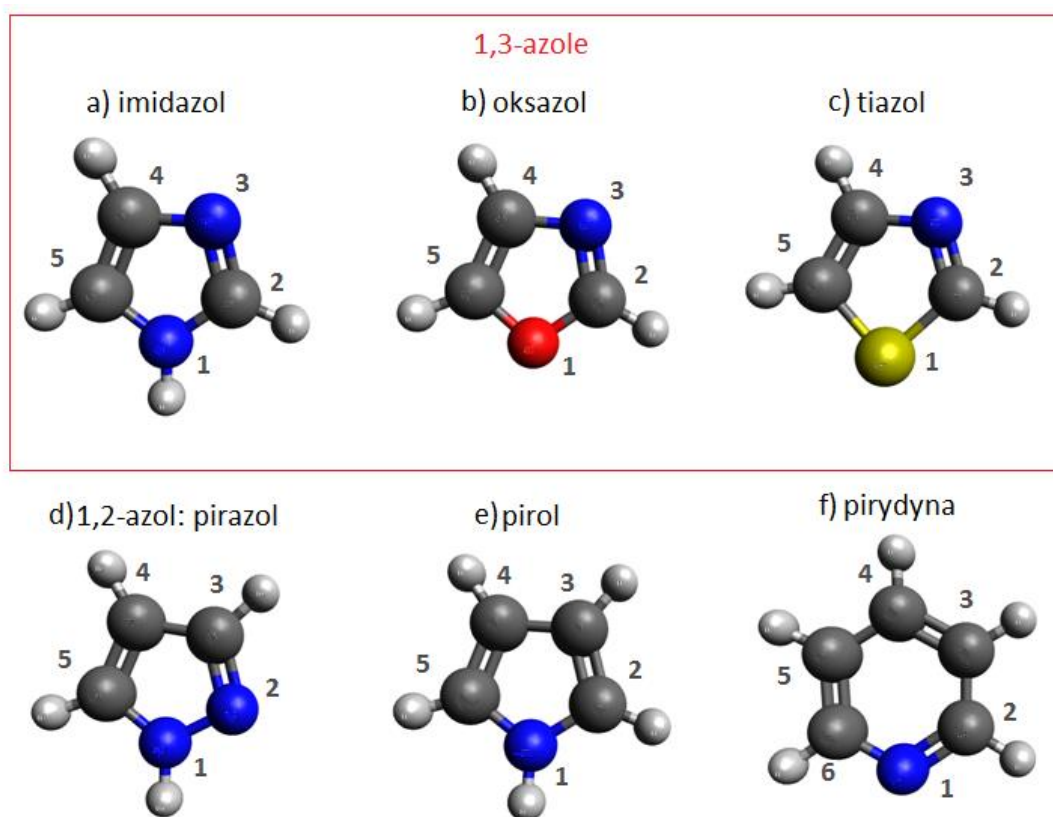
W dalszej części rozprawy doktorskiej omówione zostaną azole, czyli związki pięcioczłonowe, zawierające co najmniej dwa heteroatomy, z czego przynajmniej jeden to atom azotu [47]. W celu syntezy nowych przewodników protonowych wykorzystano związki heteroaromatyczne posiadające w swym pięcioczłonowym pierścieniu dwa atomy azotu – pirazol, imidazol oraz jego pochodną benzimidazol, zawierający trzy atomy azotu – 1,2,4-triazol, a także oksazol, posiadający atom azotu i tlenu. Związki te łączą: a) możliwość przesuwania się pary elektronów  $\pi$  w wiązaniu wielokrotnym między atomem azotu, a atomem węgla, w kierunku heteroatomu ułatwiając tym samym atak nukleofilowy na atom węgla; b) wolna para elektronowa atomu azotu, znajdującego się w położeniu sąsiednim do układu nienasyconego, może brać udział

w reakcjach chemicznych. Oznacza to, że początkowe położenie elektronów z punktu a) jest położeniem końcowym elektronów w punkcie b) i vice versa. Ponadto związki te posiadają możliwość zachowania swojej aromatyczności, czyli powrotu do wyjściowego stopnia nienasycenia, gdy został on naruszony [46].

Reaktywność cząsteczek heterocyklicznych jest uzależniona od rodzaju i liczby heteroatomów w pierścieniu i jego charakteru aromatycznego np. imidazol posiada wysoki stopień aromatyczności i wykazuje znaczną reaktywność. Ponadto jest powiązana z zachodzącą dla tych związków tautomerią annularną (pierścieniową) oraz równowagą kwasowo-zasadową [47]. Przedstawione w pracy związki heterocykliczne posiadają kwasowo-zasadowy charakter, czyli cechują się amfoterycznością. Podobnie jak cząsteczki wody są donorami i akceptorami protonów, jednakże ulegają one autoprotolizie znacznie silniej niż woda [48-51]. Ze względu na fakt wykazywania dwojakiego charakteru w stosunku do protonów są substancjami amfiprotycznymi, czyli amfolitami [52]. Najważniejsze właściwości wybranych związków heterocyklicznych zostały zestawione w Tabeli 4.1.1. Związki posiadają duży moment dipolowy, tworzą wiązania wodorowe i wykazują przewodnictwo jonowe. Powyższe właściwości czynią wybrane azole interesującymi materiałami do wykorzystania w układach przewodzących protony.

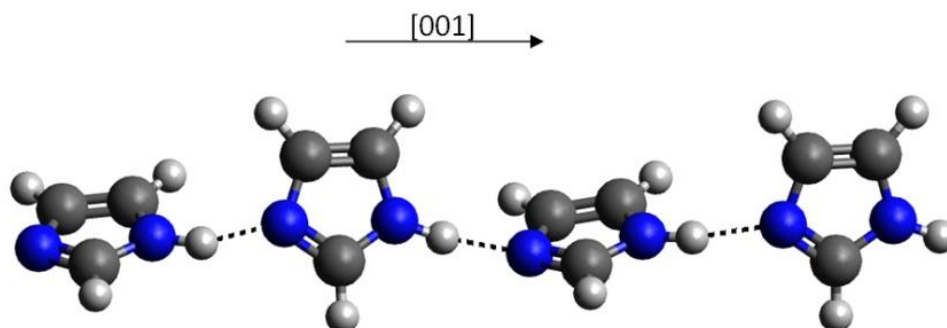
### 2.3.2. Imidazol

Przykładem związku heterocyklicznego pięciocłonowego, zawierającego dwa atomy azotu jest imidazol (Rys. 2.3.1. a), który należy do 1,3-azoli obok oksazolu, gdzie jednym z heteroatomów jest tlen, Rys. 2.3.1. b i tiazolu – siarka, Rys. 2.3.1. c [15, 43, 45]. Atomy w pierścieniu heterocyklicznym numeruje się od atomu typu pirolowego (grupa  $-NH$ ) w kierunku atomu pirydynowego (inaczej azometinowego). Nazwy te nawiązują do tego, że właściwości imidazolu przypominają właściwości zarówno pirolu jak i pirydyny (Rys. 2.3.1. a i b) [44, 53]. W temperaturze pokojowej odległość pomiędzy atomami azotu N1 oraz węgla C2 jest równa 0.134 nm, a pomiędzy węglem C2 i azotem N3 wynosi 0.131 nm [54]. Na rysunku 2.3.1. d, pokazana została cząsteczka pirazolu (1,2-diazol). Pirazol i imidazol są dwoma izomerycznymi diazolami, będącymi podstawowymi związkami jednopierścieniowymi z dwoma atomami azotu. Właściwości imidazolu, pirazolu oraz oksazolu zostały porównane w Tabeli 4.1.1.



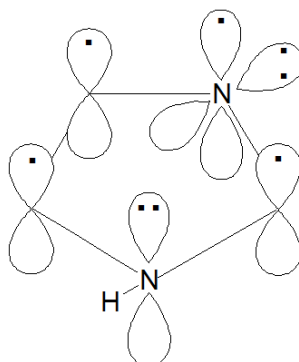
Rys. 2.3.1. Przykładowe związki heteroaromatyczne zawierające atomy azotu; kolor czarny – atomy węgla, niebieski – atomy azotu, szary – wodoru, czerwony – tlen, żółty – siarka.

Imidazol jest związkiem krystalicznym, trwałym, nieulegającym samoutlenianiu [45, 47]. Krystalizuje w postaci słupków w układzie krystalograficznym jednoskośnym [55]. Cząsteczki imidazolu połączone wiązaniami wodorowymi tworzą liniowy łańcuch wzdłuż osi krystalograficznej  $c$  – [001]. Sąsiadujące cząsteczki są w łańcuchu obrócone względem siebie o kąt  $62^\circ$  (Rys. 2.3.2). W temperaturze pokojowej odległość wiązania wodorowego  $N-H \cdots N$  wynosi 0.281 nm [54, 56].



Rys. 2.3.2. Cząsteczki imidazolu połączone w łańcuchach wiązaniami wodorowymi, widok wzdłuż osi krystalograficznej [001].

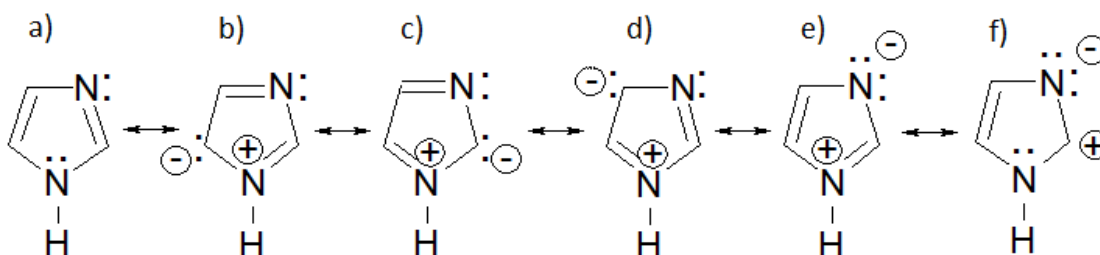
W przeważającej większości azoli, w tym w imidazolu, nadmiar elektronów  $\pi$  lokalizuje się na atomie azotu typu pirydynowego i atomach węgla [44, 45]. Imidazol posiada charakter aromatyczny, ze względu na występowanie zapełnionych elektronami, zdelokalizowanych orbitali molekularnych, które obejmują wszystkie atomy pierścienia. Od atomu azotu związanego z wodorem (N1) pochodzi para elektronów wymagana do powstania aromatycznego sekstetu elektronów  $\pi$  [44], oprócz tego każdy atom pierścienia oddaje do sekstetu po jednym elektronie [53]. Natomiast wolna para elektronów pochodząca od atomu N3 nie może należeć do sekstetu, gdyż zajmuje orbital  $sp^2$ , leżący w płaszczyźnie pierścienia; oddaje on do sekstetu jeden elektron z orbitalu  $p$  [47] – Rys. 2.3.3. Wolna para elektronów umożliwia przyłączanie się cząsteczek o charakterze elektrofilowym do pirydynowego atomu N3 [45]. Atom azometinowy wykazuje charakter zasadowy, natomiast atom pirolowy – kwasowy [45, 53].



Rys. 2.3.3. Struktura elektronowa imidazolu.

Na rysunku Rys. 2.3.4. przedstawione są główne struktury kanoniczne imidazolu. Energia rezonansu imidazolu wynosi 134.3 kJ/mol i jest porównywalna z energią rezonansu benzenu (150.2 kJ/mol). Oznacza to, że wykazuje on silniejszy charakter aromatyczny niż np. pirol (90.4 kJ/mol), furan (68.7 kJ/mol), tiofen (121.8 kJ/mol) [47]. Występowanie azometinowego atomu azotu powoduje, że struktury graniczne azoli opisujące hybrydę rezonansową są nierównoważne. A zatem struktura e) posiada większy udział w strukturze hybrydowej ze względu na tworzący się ładunek ujemny na atomie azotu, w wyniku czego układ jest trwalszy niż wtedy, kiedy ładunek ujemny znajduje się na atomie węgla. Podobnie, trwalsza jest struktura f) ze względu na stabilizowanie ładunku dodatniego na węglu C2 przez ujemny ładunek na N3. W pierścieniu imidazolu efekt indukcyjny od atomów azotu znacznie zmniejsza gęstość elektronową na atomach

węgla, szczególnie na atomie C2, który jest zubożony w elektrony również ze względu na efekt mezomeryczny [45].



Rys. 2.3.4. Struktury rezonansowe cząsteczki imidazolu.

Imidazol wykazuje  $\pi$ -amfoteryczność, a ponadto jest związkiem amfiprotycznym, co oznacza, że wykazuje on zarówno kwasowy jak i zasadowy charakter w stosunku do protonu [44, 52, 53].

Zasadowość dla zasad heterocyklicznych jest definiowana jako kwasowość  $pK_a$  sprzężonego kwasu zasady i określa ona podatność na działanie odczynników elektrofilowych na atom azometinowy [47, 52, 53]. Jego zasadowość jest uzależniona od wywieranych na niego przez atom pirolowy efektów elektronowych [47]. Wartość  $pK_a$  jest kwasowością związku i wyraża się wzorem:

$$pK_a = -\lg K_a, \quad 2.3.1$$

gdzie  $K_a$  jest stałą dysocjacji kwasowej:

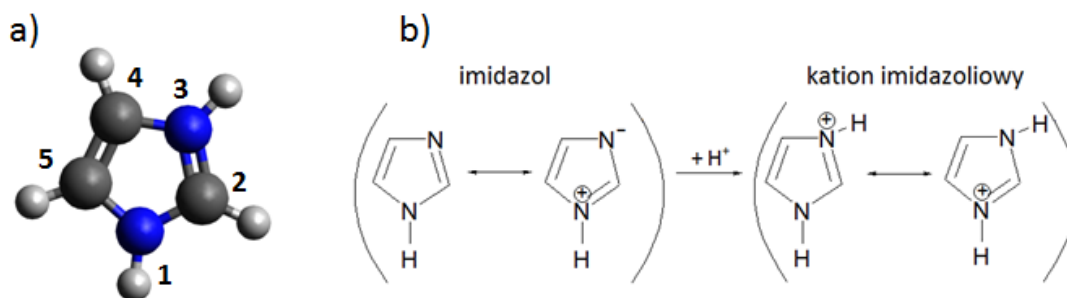
$$\frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = K_a, \quad 2.3.2$$

gdy kwas dysocjuje zgodnie z równaniem:  $HA \leftrightarrow H^+ + A^-$ . Im słabsza zasada tym mocniejszy kwas sprzężony. Wysokimi wartościami  $pK_a$  charakteryzują się słabe kwasy i mocne zasady, natomiast niskimi wartościami – mocne kwasy i słabe zasady [46, 52].

Przyłączenie protonu do atomu jednego z dwóch atomów azotu znajdujących się w pierścieniu imidazolu nie ingeruje w aromatyczny sekstet, ze względu na parę elektronów przypadającą na każdy atom azotu. W związku z tym imidazol jest znacznie silniejszą zasadą niż związki posiadające w swym pierścieniu jeden atom azotu (np. wartość  $pK_a$  sprzężonego kwasu dla pirolu wynosi -3.60), którego elektrony

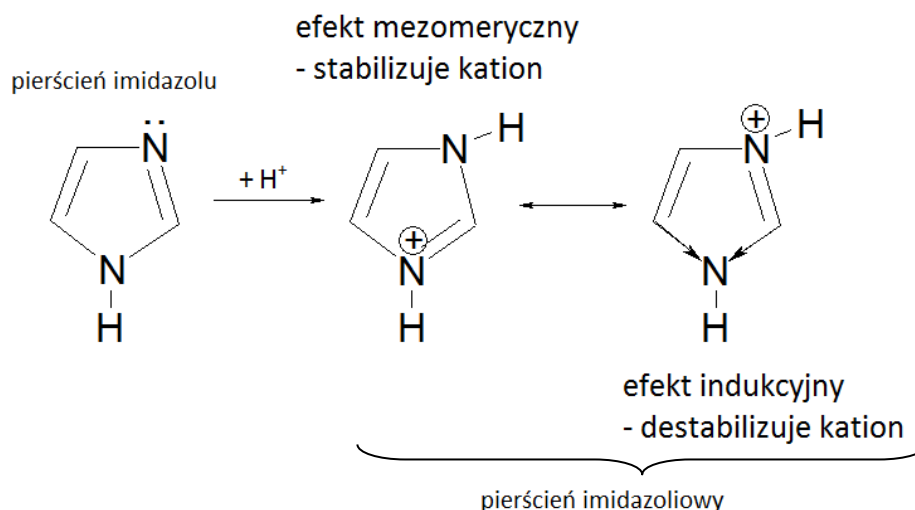


z niehybrydowanego orbitalu  $p$  są włączone do sekstetu aromaticznego i nie może on zachowywać się jak zasada bez utraty charakteru aromaticznego [42, 43, 47]. W obojętnych roztworach wodnych w formie protonowanej występuje połowa cząsteczek imidazolu, a kwasowość jego sprzężonego kwasu wynosi  $pK_a = 7.10$  [43, 45, 47, 53]. Kation imidazoliowy charakteryzuje się stabilizującym, wysoce symetrycznym rozkładem ładunku Rys. 2.3.5. [44].



Rys. 2.3.5. a) Kation imidazoliowy, b) schemat protonowania imidazolu.

Oddziaływanie drugiego heteroatomu ma wpływ na zasadowość azometinowego atomu azotu w 1,3-azolach. Atom pirolowy w pierścieniu imidazolu powoduje powstawanie dodatniego efektu mezomerycznego (rezonansowego) zwiększającego zasadowość atomu azometinowego – Rys. 2.3.6. [44, 47]. Efekt ten przeważa nad efektem indukcyjnym, odwrotnie niż dla oksazolu, w których dominuje efekt indukcyjny atomu tlenu, skierowany do tlenu oraz słaby, przeciwnie skierowany efekt mezomeryczny [44-46]. W porównaniu z 1,2-azolami, 1,3-imidazol będzie posiadał większą zasadowość, gdyż w przypadku występowania atomów azotu w pierścieniu w pozycjach 1 i 2 występuje silny ujemny efekt indukcyjny sąsiadującego heteroatomu, a rozproszenie ładunku jest mniejsze w powstałym kationie [44, 46].



Rys. 2.3.6. Efekt mezomeryczny oraz indukcyjny na przykładzie pierścienia imidazoliowego.

Wartość  $pK_a$  dla oddysocjowania protonu z pirolowej grupy  $-NH$  w imidazolu jest równa 14.52 co oznacza, że imidazol jest bardzo słabym kwasem, jednakże mocniejszym od pirolu ( $pK_a = 17.50$ ) [45-47, 53]. Związki wykazujące amfoteryczność są słabymi elektrolitami – jeśli cząsteczka w sprzyjających warunkach może wykazywać obie tendencje to żadna z nich nie będzie silniej wyrażana. Takie związki nie są ani mocnymi kwasami, ani mocnymi zasadami [52].

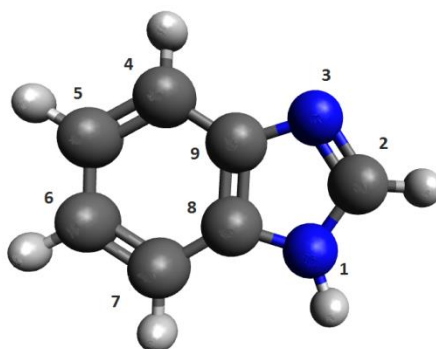
Cząsteczki imidazolu podlegają tautomerii annularnej wynikającej z przenoszenia wodoru z jednego atomu azotu w pierścieniu na drugi [45, 47]. W przypadku imidazolu, oba tautomery są równoważne ponieważ atom wodoru może znajdować się przy każdym z dwóch atomów azotu [44, 47, 53]. Tak więc mezomeryczny kation imidazoliowy, po odprotonowaniu przy N1, staje się obojętnym produktem. W przypadku, gdy odczynnikiem elektrofilowym był proton, powstaje równoważna tautomeryczna forma wyjściowego związku. Podobnie odczynniki elektrofilowe mogą atakować obydwie atomy azotu w mezomerycznym anionie imidazolu, który powstaje w wyniku odprotonowania grupy pirolowej  $-NH$  [47].

Moment dipolowy imidazolu,  $\mu$  wynosi  $18.6 \times 10^{-30}$  C·m i ma stosunkowo dużą wartość w porównaniu z innymi azolami, np. oksazolem i tiazolem [45, 47, 53]. Wysoki moment dipolowy azoli jest spowodowany przeważającym nad efektem indukcyjnym, efektem mezomerycznym, dużym udziałem struktur polarnych w ich hybrydach rezonansowych oraz rozkładem ładunków w pierścieniach [47]. Moment dipolowy imidazolu jest większy niż dla np. pirazolu – ze względu na większą polarność wynikającą

z rozdzielania atomów azotu (w pirazolu dwa atomy azotu znajdują się w bezpośrednim sąsiedztwie – Rys. 2.3.1. d) [47]. Im większy udział polarnych struktur granicznych w hybrydach rezonansowych i większa polarność cząsteczek, tym wyższa wartość momentów dipolowych [47]. Pierścień imidazolu posiada trwałe rozdzielenie ładunku pomiędzy dwoma atomami azotu. Cząsteczki imidazolu podobnie jak cząsteczki wody z łatwością tworzą wiązania wodorowe i mogą być zarówno donorami jak i akceptorami protonów [45, 48-52, 57, 58]. W wyniku łączenia cząsteczek imidazolu wiązaniami wodorowymi, powstają liniowe asocjaty (Rys. 2.3.2.) [47, 53]. Z tego powodu temperatury topnienia i wrzenia związku są stosunkowo wysokie i wynoszą odpowiednio 90 °C i 256 °C. Są to wartości znacznie wyższe niż dla pozostałych 1,2- oraz 1,3-azoli [47]. Imidazol wykazuje również dobrą rozpuszczalność w wodzie, alkoholu i chloroformie, natomiast słabszą się w eterze [44-47, 53, 55]. Związki będące rozpuszczalnikami imidazolu zostaną przedstawione w Tabeli 4.1.2.

### 2.3.3. Benzimidazol

Układy heterocykliczne bardzo często łączą się z innymi cząsteczkami pierścieniowymi, a w szczególności z benzenem tworząc benzopochodne. Przykładem może być pochodna imidazolu benzimidazol, gdzie pierścień imidazolu jest skondensowany z pierścieniem benzenowym, Rys. 2.3.7. [42, 47]. Benzimidazol jest związkiem bezbarwnym, krystalicznym, łatwo rozpuszczalnym w alkoholu, natomiast słabiej rozpuszcza się w eterze i trudniej od imidazolu rozpuszcza się w zimnej wodzie [44, 47, 55].



Rys. 2.3.7. Cząsteczka benzimidazolu.

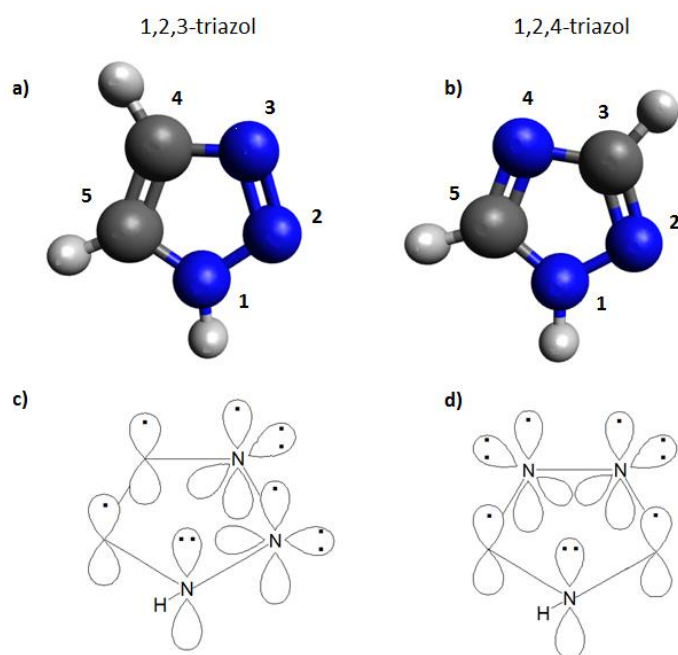
Występujący w benzimidazolu pierścień benzenowy, wywiera wpływ na właściwości aromatyczne związku. Uwspólnienie sprzężonych układów

$\pi$ -elektronowych pierścieni imidazolu i benzenu zwiększa trwałość układu. Efekt mezomeryczny od pierścienia benzenowego zmniejsza zasadowość pirydynowego atomu azotu w porównaniu z imidazolem. Podobnie zmniejsza się charakter kwasowy pirolowego ugrupowania –NH [47]. Kwasowość benzoazoli rośnie wraz ze wzrostem liczby azometinowych atomów azotu i dla benzimidazolu wynosi 13.05. Atak odczynników elektrofilowych może zachodzić w benzimidazolu na atomy azotu oraz atomy węgla pierścienia benzenowego [47].

Benzimidazol podobnie jak imidazol tworzy sieć wiązań wodorowych pomiędzy pirydynowym atomem azotu, a grupą NH, w wyniku czego zachodzi asocjacja cząsteczek podwyższająca temperatury topnienia i wrzenia związku. Temperatura topnienia benzimidazolu wynosi 170 °C [47]. Najważniejsze właściwości benzimidazolu zostały zestawione z wybranymi związkami heterocyklicznymi w Tabeli 4.1.1. Rozpuszczalniki benzimidazolu zostaną przedstawione w Tabeli 4.1.2.

#### 2.3.4. Triazol

Przykładem pięciocłonowych cząsteczek heterocyklicznych z trzema heteroatomami jest triazol. Triazol jest związkiem heteroaromatycznym posiadającym w swym pierścieniu 3 atomy azotu. Istnieją dwie odmiany izomeryczne triazolu: 1,2,3- oraz 1,2,4-triazol (Rys. 2.3.8.) [47].



Rys. 2.3.8. Struktura molekularna i elektronowa dwóch izomerycznych odmian triazolu.

W pracy został użyty 1,2,4-triazol jako bardziej reaktywny reprezentant triazoli. Jest to substancja stała o wyższej temperaturze topnienia (121 °C) i temperaturze wrzenia (260 °C) niż 1,2,3-triazol (odpowiednio: 23 °C i 204 °C), Tabela 4.1.1. Wysokie temperatury topnienia i wrzenia są dowodem powstawania wiązań wodorowych pomiędzy tymi cząsteczkami heterocyklicznymi i zachodzenia asocjacji triazoli. 1,2,4-triazol krystalizuje w postaci igieł. Triazol wykazuje dobrą rozpuszczalność w benzenie, a słabszą rozpuszczalność w wodzie i alkoholu [47]. Związki będące rozpuszczalnikami 1,2,4-triazolu zostaną przedstawione w Tabeli 4.1.2.

Reaktywność azoli maleje podczas gdy zwiększamy ilość azometinowych atomów azotu w pierścieniu heterocyklicznym. Wraz ze wzrostem ilości heteroatomów obniża się zasadowość związków. Dla 1,2,4-triazolu wartość  $pK_a$  sprzężonego kwasu wynosi 2.27, natomiast dla 1,2,3-triazolu jest równa 1.11. Ze wzrostem ilości atomów azotu w pierścieniu zwiększa się natomiast kwasowość związków:  $pK_a = 10.26$  dla 1,2,4-triazolu oraz  $pK_a = 9.42$  dla 1,2,3-triazolu. Podstawienie elektrofilowe w triazolach jest utrudnione przy atomach węgla z powodu dezaktywacyjnego wpływu atomów azotu [47]. Pochodne 1,2,3- oraz 1,2,4-triazoli tworzą mieszaninę form tautomerycznych podobnie jak w diazolah. Przeważnie nie jest znane położenie atomu wodoru przyłączonego do pirolowego atomu azotu [47].

Momenty dipolowe wynoszą dla 1,2,3-triazolu  $5.9 \times 10^{-30}$  C·m, natomiast dla 1,2,4-triazolu  $11.1 \times 10^{-30}$  C·m. Większy moment dipolowy 1,2,4-triazolu wynika z jego większej polarności w wyniku rozdzielania w strukturze atomów azotu, w przeciwieństwie do 1,2,3-triazolu gdzie atomy azotu bezpośrednio ze sobą sąsiadują [47].

### 2.3.5. Przewodnictwo elektryczne azoli

Wyżej opisane azole, ze względu na występowanie sieci wiązań wodorowych, cechują się dobrym przewodnictwem elektrycznym. Przewodnictwo ma tu charakter przewodnictwa jonowego, gdzie nośnikami ładunku są protony. Zjawisko przewodnictwa zostało obszernie zbadane dla imidazolu [48, 54, 56, 60-66], benzimidazolu [65] oraz triazolu [66-69].

Zjawisko transportu protonów w związkach heterocyklicznych można opisać za pomocą dyfuzji strukturalnej, nazywanej mechanizmem Grotthussa [49, 54, 56, 63, 66,

70-72], która zachodzi również dla cząsteczek wody [48, 57, 58]. Zjawisko przewodnictwa związków heterocyklicznych jest przedmiotem wielu prac teoretycznych dotyczących opisanego transportu protonów za pomocą dyfuzji strukturalnej w łańcuchu cząsteczek imidazolu [56, 60-63], w ciekłym imidazolu [70], a także w matrycach sfunkcjonalizowanych imidazolem [66, 73] oraz triazolem [66].

Mechanizm Grotthussa polega na przeniesieniu protonu w wiązaniu wodorowym pomiędzy cząsteczkami heterocyklicznymi znajdującymi się w łańcuchu stworzonym poprzez połączenie cząsteczek wiązaniami wodorowymi (N-H...N; Rys. 2.3.2.), a następnie na reorientacji tak zjonizowanych cząsteczek. Czynnikiem ograniczającym prędkość dyfuzji protonu jest, dla cząsteczek heterocyklicznych, czas reorientacji cząsteczki w łańcuchu wiązań wodorowych [48, 60-62, 73]. Natomiast sieć wiązań wodorowych umożliwia dalekozasięgową dyfuzję protonów [56, 63]. Molekularne przegrupowanie powinno zachodzić poprzez zrywanie wiązań wodorowych, a energia aktywacji procesu w zakresie temperatur od pokojowej do 100 °C wynosi ok. 164.0 kJ/mol [43, 56, 60, 61]. W temperaturze 90 °C przewodność imidazolu wynosi  $1.7 \times 10^{-1}$  S/m [43], a dla 1,2,4-triazolu w 120 °C wynosi  $1.2 \times 10^{-1}$  S/m [68] (są to temperatury topnienia tych związków). Zależność temperaturową przewodności dla azoli można opisać wzorem Arrheniusa (wzór 2.1.2.).

### 2.3.6. Cząsteczki heterocykliczne połączone z polimerami

Istnieje kilka możliwości podniesienia temperatury pracy przewodników protonowych. Jedną z nich jest włączenie do matrycy polimeru związków heterocyklicznych i ich pochodnych w stanie ciekłym, cieczy jonowych, a także unieruchomienie cząsteczek z pominięciem fazy ciekłej. Zjawisko przewodnictwa zostało obszernie zbadane dla polimerów sfunkcjonalizowanych cząsteczkami heterocyklicznymi: imidazolem [49-51, 65, 71-92] benzimidazolem [48, 65, 92-98] oraz triazolem [67, 68, 98-107]. Materiały te wykazują przewodnictwo w temperaturach wyższych niż związki zawierające cząsteczki wody – powyżej 100 °C.

Kreuer i inni w pracy [71], po raz pierwszy zaproponowali zamianę cząsteczek wody na cząsteczki heterocykliczne, potwierdzili dużą ruchliwość protonów w ciekłym imidazolu oraz wysoką wartość przewodności w związkach z użyciem polimerowej matrycy interkalowanej cząsteczkami imidazolu. Autorzy tej pracy wykazali również, że zastosowanie cząsteczek imidazolu ma istotny wpływ na wzrost temperatury pracy

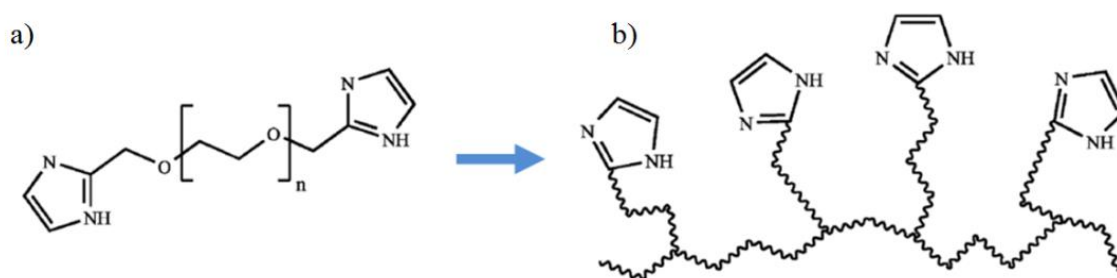
przewodników protonowych w porównaniu z cząsteczkami wody, dzięki wyższym temperaturom topnienia i wrzenia związku. Podkreślili atrakcyjność imidazolu ze względu na możliwość bycia zarówno donorem jak i akceptorem protonu, a także zwrócili uwagę na wyższe wartości przewodności uzyskanych związków w porównaniu do matryc polimerowych z dodatkiem pirazolu. Polimer interkalowany imidazolem wykazuje porównywalną wartość przewodności w 150 °C z uwodnioną matrycą polimerową w temperaturze 50 °C. Tworzy to możliwość podniesienia temperatury pracy przewodników protonowych w stosunku do przewodników, w których transport protonu jest uzależniony od występowania cząsteczek wody [71].

Szereg prac dotyczy zastąpienia cząsteczek wody w Nafionie związkami heterocyklicznymi, w tym ciekłym imidazolem [74-76], triazolem [99, 100] oraz cieczami jonowymi zawierającymi pochodne imidazolu [108], w celu podniesienia temperatury, w której możliwy jest transport protonów. Autorzy w pracy [100] otrzymali przewodnik protonowy na bazie Nafionu z dodatkiem 1,2,4-triazolu i kwasu metanosulfonowego, którego maksymalna przewodność wynosi 3.7 S/m w temperaturze 190 °C.

Kolejną możliwością jest unieruchomienie cząsteczek heterocyklicznych w matrycy polimerowej, bez uczestnictwa fazy ciekłej i stworzenie ciał stałych, polimerowych przewodników protonowych, w których transport protonów jest możliwy w warunkach bezwodnych. To podejście jest realizowane np. poprzez umieszczenie cząsteczek imidazolu w Nafionie [77] często z dodatkiem związków nieorganicznych [78, 79] lub z dodatkiem polimerów opartych na benzimidazolu [109]. Badane są również przewodniki protonowe z wykorzystaniem mieszanin Nafionu z benzimidazolem [93, 98], 1,2,3-triazolem [101] oraz 1,2,4-triazolem [98, 102] w celu otrzymania elastycznych, transparentnych membran.

Ze względu na skomplikowanie i wysokie koszty produkcji Nafionu najszerzej badane są układy wykorzystujące inne polimery, mogące zastąpić Nafion. W takich układach do łańcucha polimeru mogą być dołączane cząsteczki heterocykliczne: imidazol [49, 51, 65, 72, 80-92], benzimidazol [48, 65, 92, 94-97] triazol [67, 68, 103-107], bądź mogą one występować w łańcuchu głównym, jak w przypadku polibenzimidazolu [110]. Prowadzone badania koncentrują się na opisie zjawiska przewodnictwa w związkach polimerów z cząsteczkami heterocyklicznymi, za pomocą mechanizmu Grotthussa, ponieważ w takich układach mechanizm wehikułowy jest pomijalny [73, 94].

Jedną z pierwszych prac dotyczących umieszczenia cząsteczek imidazolu w matrycy polimerowej była praca Schustera i Kreuera [80], w której autorzy omawiają krótkie oligomery z imidazolem znajdującym się na końcu łańcucha polimeru, które można opisać wzorem Im-mer<sub>n</sub>-Im (Im – imidazol, mer – jednostka merowa, n = 1, 2, 3...) Rys. 2.3.9. a. Jednostką merową są tutaj tlenki etylenu. Cząsteczki heterocykliczne są unieruchomione w obrębie materiału, ale zachowują możliwość lokalnej dynamiki, np. reorientacji, której wynikiem jest przeniesienie ładunku. Przewodnictwo w takim układzie można opisać za pomocą dyfuzji strukturalnej, gdzie lokalna dynamika cząsteczek pozwala na szybki, dalekozasięgowy transport protonów. Autorzy otrzymali związki o różnej długości łańcucha polimerowego, z których najwyższą wartość przewodności wykazywał związek z najkrótszym łańcuchem ( $2.8 \times 10^{-3}$  S/m dla temperatury 120 °C). Wykazali również, że zwiększenie wartości przewodności można uzyskać za pomocą dodania kwasu triflatowego, co zwiększa ilość protonów w materiale. W kolejnej pracy Herz [65] opisuje zwiększenie unieruchomienia cząsteczek imidazolu (Rys. 1.4.9. b) oraz benzimidazolu poprzez kowalentne związanie uzyskanych oligomerów z imidazolem z polistyrenem (związek organiczny) oraz z benzimidazolem z nieorganicznym siloksanem, uzyskując materiał hybrydowy. Otrzymane bezwodne związki, pomimo zwiększenia sztywności cząsteczek heterocyklicznych, wykazują wysokie wartości przewodności –  $7.0 \times 10^{-2}$  S/m w 200 °C. Transport protonów w materiale polimerowych jest możliwy dzięki istnieniu agregatów cząsteczek heterocyklicznych i dynamicznej sieci wiązań wodorowych występującej pomiędzy cząsteczkami.

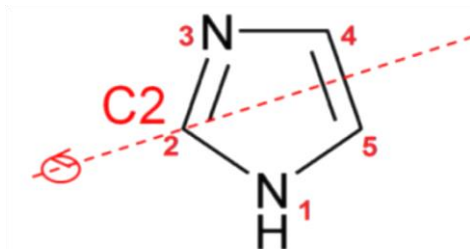


Rys. 2.3.9. a) Wzór strukturalny związku Im-mer<sub>n</sub>-Im oraz b) schemat zwiększenia sztywności cząsteczek imidazolu.

Badania wykonane za pomocą jądrowego rezonansu magnetycznego dużej zdolności rozdzielczej oligomerów zakończonych imidazolem były tematem prac Gowarda i Spiessa [85-88]. Rozróżnili oni dwie „fazy” (domeny) nierównoważne dynamicznie



w układach zawierających cząsteczki imidazolu, które występują poniżej temperatury zeszklenia oraz temperatury topnienia związków heterocyklicznych. Jest to faza sztywna, w której występuje stan uporządkowany, czyli cząsteczki są nieruchliwe oraz faza ruchliwa, zawierająca stan nieuporządkowany z ruchliwymi cząsteczkami, które mogą reorientować. Obydwie fazy nierównoważne dynamicznie, różnią się między sobą czasami relaksacji spin-sieć ( $T_1$ ) dla protonów nawet o dwa, trzy rzędy wielkości. W procesie transportu protonu główną rolę odgrywa dynamika pierścieni heterocyklicznych. Uczestniczą w nim cząsteczki fazy nieuporządkowanej, które mogą reorientować się wokół osi  $C_2$  (Rys. 2.3.10.) dzięki dynamicznej sieci wiązań wodorowych. Energia aktywacji tego procesu wynosi od 30.0 do 70.4 kJ/mol. Transport protonów można opisać za pomocą mechanizmu Grotthussa w nieuporządkowanych obszarach, podczas gdy cząsteczki w obszarach uporządkowanych nie uczestniczą w dalekozasięgowym przewodnictwie protonowym.



Rys. 2.3.10. Cząsteczka imidazolu z zaznaczoną osią reorientacji  $C_2$ .

W pracy [49] autorzy zwracają uwagę na konieczność zastosowania odpowiedniej ilości cząsteczek imidazolu w celu zapewnienia wysokiej zawartości nośników ładunku oraz stworzenia warunków, w których może zachodzić zjawisko perkolacji, czyli makroskopowy przepływ ładunku przez całą objętość przewodnika protonowego powyżej określonej zawartości krytycznej [111]. Ponadto zwracają uwagę, że podobnie jak w czystym imidazolu, transport protonów w materiale jest możliwy dzięki sieci dynamicznych wiązań wodorowych i reorientacji cząsteczek heterocyklicznych – dyfuzja strukturalna. Dynamiczna sieć wiązań wodorowych umożliwia łączenie się cząsteczek imidazolu w agregaty oraz szybkie zrywanie i powstawanie nowych wiązań wodorowych.

Autorzy pracy [67] zauważają, że cząsteczki 1,2,3-triazolu w matrycy polimerowej mogą bardziej wydajnie uczestniczyć w dalekozasięgowym transporcie protonów niż cząsteczki imidazolu (wartość przewodności dla polimeru z triazolem jest o pięć

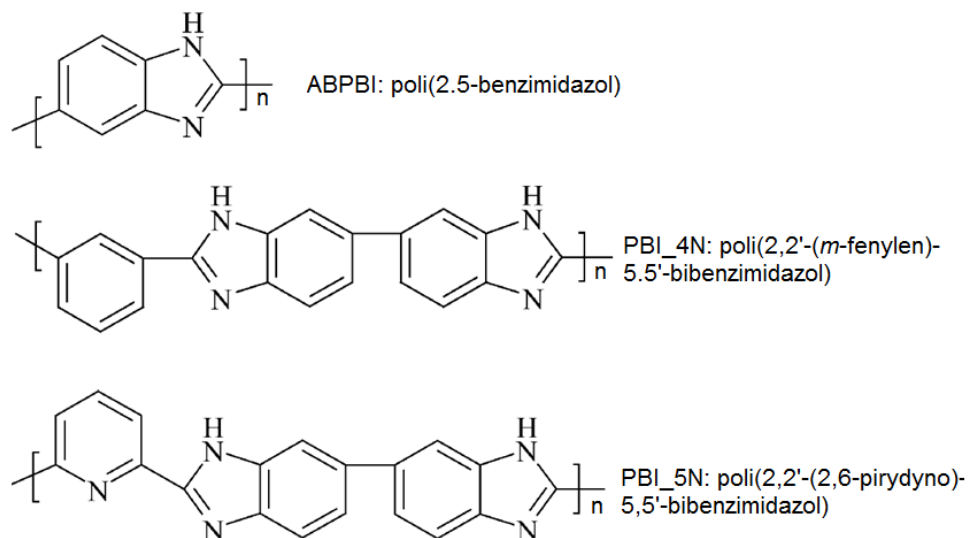
rzędów wyższa niż dla analogicznego związku z imidazolem). Jest to związane z większą kwasowością triazolu ( $pK_a = 10.26$ ) w porównaniu z imidazolem ( $pK_a = 14.52$ ), a także zmniejszeniem zmian konformacyjnych potrzebnych do procesu transportu protonów w triazolu [69].

Martwiset [103] stwierdza, że kopolimery oraz terpolimery zawierające akrylany 1,2,3-triazolu oraz poli(tlenku etylenu) (PEGMEA, ang. poli(ethylene glycol)metyl ether acrylate) wykazują większe wartości przewodności od swoich analogów z benzimidazolem [95]. Przyczyną tego jest fakt, że 1,2,3-triazol jest mniejszą cząsteczką (bardziej ruchliwą), a także posiada niższą zasadowość od benzimidazolu. W pracach wykorzystano polimery o niskich temperaturach zeszklenia, które pozwalają osiągnąć wyższe wartości przewodności [95], natomiast dodawanie kwasów (w tym przypadku kwasu trifluorooctowego) do otrzymanego materiału zwiększa koncentracje mobilnych protonów [72, 103].

Usztywnienie cząsteczek heterocyklicznych w matrycy polimerowej jest bardziej korzystne niż użycie fazy ciekłej z punktu widzenia zastosowań, gdyż zapobiega wyciekowi substancji przewodzącej z materiału. Wyciek taki powoduje nie tylko spadek przewodności materiału, ale także może uszkodzić urządzenia elektrochemiczne i spowodować zanieczyszczenie środowiska [80, 104]. Wprowadzenie cząsteczek do matrycy polimerowej powoduje, że otrzymana wartość przewodności jest zazwyczaj mniejsza niż dla czystych związków heterocyklicznych [104]. Jednakże umożliwia ona stworzenie nowych materiałów, które łączą w sobie możliwość transportu protonów temperaturach powyżej 100 °C z elastycznością.

Kolejną możliwością jest umieszczenie cząsteczek heterocyklicznych w łańcuchu głównym polimeru, co realizowane jest w szczególności dla cząsteczek benzimidazolu. Po raz pierwszy pierścieniowy polimer, poli-(benzimidazol) (PBI) został zsyntezowany przez Vogela w 1961 roku [110]. Czysty poli-(benzimidazol) jest amorficznym polimerem, jego temperatura przejścia szklistego wynosi 420 °C. Poli-(benzimidazol) wykazuje wysoką stabilność termiczną (do 200 °C) oraz charakter zasadowy w wyniku czego często jest łączony z mocnymi kwasami, np. kwasem fosforowym  $H_3PO_4$  [112-115], a także dodatkowo sulfonowany [116, 117]. Czysty poli-(benzimidazol), bez dodatku kwasów nieorganicznych, nie jest polimerem przewodzącym protony – wartość przewodności jest bardzo niska i wynosi ok.  $10^{-10}$  S/m [114, 115]. Dopiero dodanie kwasu zwiększa wartość przewodności [115]. Polimery na bazie benzimidazolu posiadają jednostki merowe składające się m.in.: z pojedynczego benzimidazolu,

z dwóch benzimidazoli z pierścieniem benzenowym, bądź pirydyną, a także wiele innych [113] – Rys. 2.3.11.



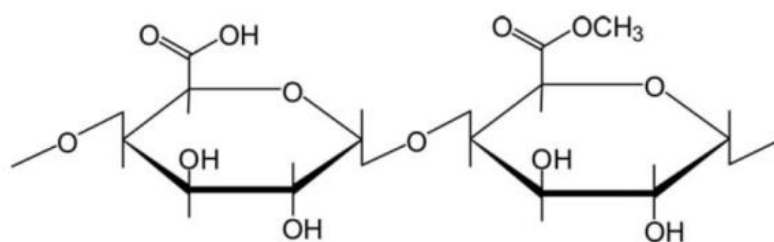
Rys. 2.3.11. Wzory strukturalne przykładowych poli-(benzimidazoli).

Przewodnictwo protonowe w poli-(benzimidazolu) jest tłumaczone za pomocą mechanizmu Grotthussa [113, 115]. Transfer protonu jest w tych związkach możliwy pomiędzy dwoma cząsteczkami kwasu, cząsteczką kwasu i pierścieniem benzimidazolu, a w warunkach uwodnionych mogą w nim brać również udział cząsteczki wody [115]. Oprócz kwasu fosforowego stosuje się również kwas siarkowy – H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [113], kwas solny – HCl, kwas azotowy – HNO<sub>3</sub>, kwas nadchlorowy – HClO<sub>4</sub> [115].

Ważnym aspektem w poszukiwaniu nowych materiałów przewodzących jest ich ekologiczność, biodegradowalność oraz małe koszty produkcji. Dlatego trwają poszukiwania przewodników protonowych, w których nie wykorzystuje się kwasów nieorganicznych, a cząsteczkami heterocyklicznymi funkcjonalizuje się polimery naturalne np.: chitynę z imidazolem [89], kwas alginowy z imidazolem [90], DNA z imidazolem [91], kwas alginowy z benzimidazolem [97], kwas alginowy z 1,2,4-triazolem [107] oraz pochodne imidazolu z karagenem [118]. Przewagą polimerów naturalnych jest powszechność ich występowania w przyrodzie, a przez to niskie koszty otrzymywania i ekologiczność. Jednakże, są to polimery, których przewodnictwo elektryczne jest prawie niemierzalne. Stopniowe zwiększanie koncentracji cząsteczek heterocyklicznych powoduje zwiększanie wartości przewodności, aż do pewnej wartości maksymalnej [89, 90, 107]. Dla kompozytów kwasu alginowego z imidazolem [90] zauważono, że powyżej koncentracji imidazolu wynoszącej 1:1 (stosunek ilości grup –COOH do ilości cząsteczek

imidazolu) wartości przewodności są zbliżone dla różnych koncentracji w szerokim zakresie temperatur, osiągając maksimum równe  $2.0 \times 10^{-1}$  S/m w temperaturze 130 °C [90]. Podobna sytuacja zachodzi dla kompozytu zbudowanego z DNA, jako naturalnego biopolimeru, z różną koncentracją cząsteczek imidazolu [91], dla którego maksimum przewodności wynosi  $5.2 \times 10^{-1}$  S/m w 160 °C. Dla związku 1,2,4-triazolu z kwasem alginowym maksimum przewodności wynosiło  $10^{-2}$  S/m w temperaturze 100 °C [107]. Temperatury dekompozycji otrzymanych materiałów przewodzących protony zależą od temperatury dekompozycji zastosowanej matrycy polimerowej. W przypadku kwasu alginowego funkcjonalizacja cząsteczkami heterocyklicznymi minimalnie obniża temperaturę dekompozycji [90, 107], natomiast w przypadku chityny i karagenu, stabilność termiczna kompozytu wrosła [89, 118]. Dla kompozytu chityny z imidazolem, wzrost ten wyniósł aż 40 stopni w porównaniu z czystą matrycą polimerową (160 °C) [89].

Yamada w pracy z 2015 roku [3] opisuje kompozyt otrzymany na bazie pektyny sfunkcjonalizowanej cząsteczkami imidazolu, z dodatkiem etanolanu tytanu w celu zmniejszenia rozpuszczalności w wodzie. Otrzymany materiał wykazuje stabilność termiczną do powyżej 200 °C, z maksimum przewodności w stanie bezwodnym w 180 °C równym  $5.6 \times 10^{-2}$  S/m. Energia aktywacji procesu transportu protonów przy nieobecności wody wynosi około 21.2-30.9 kJ/mol i jest tylko o jeden rząd wielkości wyższa niż dla typowej uwodnionej matrycy z Nafionu. Pektyna jest kwasowym biopolimerem występującym w ścianach komórkowych wielu roślin. Układ polimeru z imidazolem jest stabilny, dzięki występującym pomiędzy nimi oddziaływaniom elektrostatycznym. Grupy karboksylowe polimeru mogą wiązać cząsteczki. Wraz ze wzrostem koncentracji cząsteczek imidazolu wzrasta wartość przewodności, a dla koncentracji równej 1:8 (imidazol : monomer pektyny) i większych wartość przewodności osiąga maksimum [3]. Struktura monomeru pektyny została przedstawiona na rysunku Rys. 2.3.12.

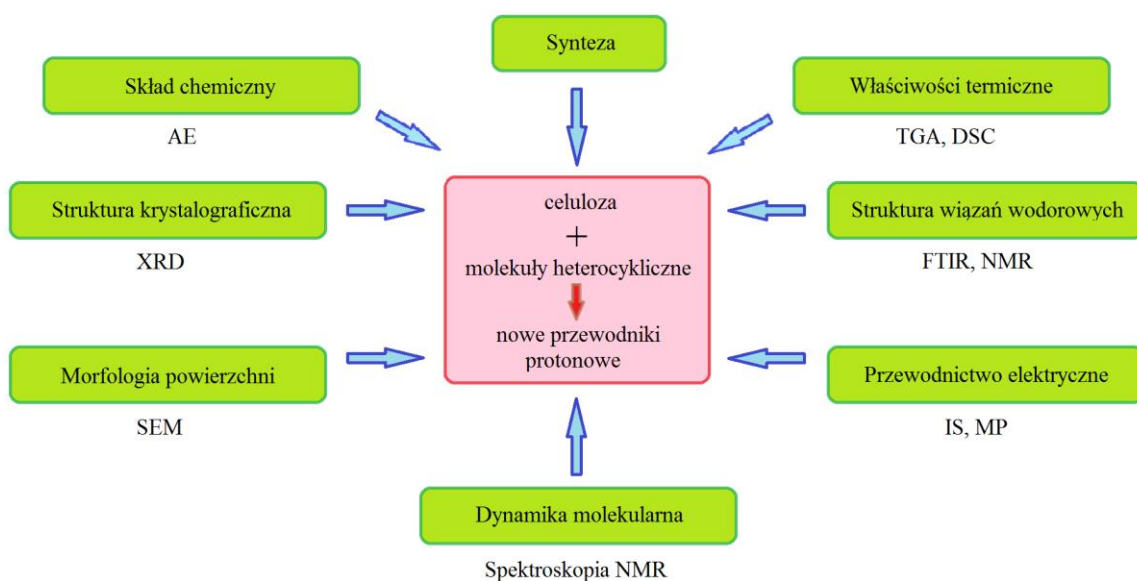


Rys. 2.3.12. Struktura molekularna monomeru pektyny.

### 3. METODY BADAWCZE

#### 3.1. Wstęp

Metody badawcze wykorzystane w pracy są przedstawione schematycznie na Rys. 3.1.1. Badania miały na celu poznanie struktury i właściwości nowo zsyntezowanych kompozytów polimerowych, na bazie mikrokrystalicznej celulozy sfunkcjonalizowanej związkami heterocyklicznymi. Otrzymano nowe materiały, które w zakresie temperatur powyżej temperatury wrzenia wody, wykazują przewodnictwo protonowe i posiadają wyższe wartości przewodności niż czysta matryca celulozowa.



Rys. 3.1.1. Schemat metod badawczych wykorzystanych w rozprawie doktorskiej, gdzie: AE – analiza elementarna, XRD – dyfraktometria rentgenowska, SEM – skaningowa mikroskopia elektronowa, DSC – skaningowa kalorymetria różnicowa, TGA – analiza termogravimetryczna, FTIR – spektroskopia fourierowska w poczerwieni, IS – spektroskopia impedancyjna, NMR – spektroskopia rezonansu magnetycznego, MP – model perkolacji.

W celu określenia składu chemicznego wykonano pomiary za pomocą analizy elementarnej. Właściwości termiczne materiałów, w tym ich stabilność termiczną oraz zawartość wody słabo i silnie związanej, badano metodami DSC oraz TGA. Stopień krystaliczności kompozytów oszacowano na podstawie badań XRD. Morfologię powierzchni zobrazowano przy użyciu mikroskopii elektronowej SEM. Zjawisko przewodnictwa badano za pomocą spektroskopii impedancyjnej. Skupiono się na zależnościach temperaturowych wartości przewodności badanych związków. Strukturę wiązań wodorowych charakteryzowano za pomocą metod FTIR oraz NMR. Spektroskopia rezonansu magnetycznego posłużyła jako narzędzie do badań dynamiki

molekularnej. Badania NMR oraz spektroskopii impedancyjnej umożliwiły określenie mechanizmu zjawiska przewodnictwa elektrycznego w zsyntezowanych kompozytach celulozowych.

### **3.2. Analiza elementarna**

Analiza elementarna umożliwia określenie zawartości procentowej pierwiastków występujących w badanym materiale. Badania przeprowadzone za pomocą tej metody miały na celu potwierdzenie obecności cząsteczek heterocyklicznych w nowo zsyntezowanych kompozytach i obliczenie ilości tych cząsteczek przyłączonych do reszt glukozy znajdujących się w łańcuchu celulozowym.

Pomiary zostały przeprowadzane na urządzeniu Vario EL III, firmy Elementar Analysensysteme GmbH Germany wyposażonym w standardowy detektor CHN, umożliwiający automatyczne, jednoczesne oznaczenie procentowej zawartości węgla, wodoru i azotu w badanej próbce. Masa próbek wynosiła 20 mg. Dla każdej badanej substancji pomiar powtarzano trzykrotnie, a uzyskane wyniki nie różniły się od siebie więcej niż 0.2%.

### **3.3. Dyfraktometria rentgenowska – XRD**

Podstawowym narzędziem dostarczającym informacji o strukturze krystalicznej oraz składzie fazowym badanych materiałów jest dyfraktometria rentgenowska XRD (ang. X-ray diffraction). Pozwala ona na identyfikację struktury krystalograficznej, przemian fazowych, wyznaczenie stopnia uporządkowania struktury lub pomiar wielkości ziaren krystalicznych. W badaniach polimerów metoda XRD umożliwia określanie stopnia ich krystaliczności oraz zmian w strukturze, które mogły zaistnieć na skutek modyfikacji, domieszkowania lub kontaktu z reagentami.

Uzyskane za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego wyniki są przedstawiane jako dyfraktogramy, czyli wykresy zależności intensywności refleksów dyfrakcyjnych od podwójnego kąta ugięcia wiązki promieniowania. Dyfraktogram powstaje na skutek dyfrakcji monochromatycznej wiązki promieniowania rentgenowskiego na płaszczyznach krystalograficznych i późniejszej jej interferencji. W wyniku interferencji dochodzi do wzmacniania lub wygaszania sygnałów. Wzmocnienie zachodzi, gdy spełnione jest równanie Bragga:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta, \quad 3.3.1$$

gdzie:  $n$  – liczba całkowita,  $\lambda$  – długość fali,  $d$  – odległość między płaszczyznami atomowymi,  $\theta$  – kąt między wiązką pierwotną, a wybraną płaszczyzną atomową (kąt Bragga).

Różnice obserwowane na dyfraktogramach dla substratów i produktów, dostarczają nam wielu cennych informacji o ewentualnej zmianie struktury zsyntezowanych kompozytów. Pojawienie się nowych refleksów w otrzymanym dyfraktogramie, wskazuje na powstanie nowej fazy krystalicznej. Natomiast pojawianie się bądź znikanie szerokich pasm, informuje o zmianie stopnia krystaliczności badanego kompozytu w porównaniu z czystym polimerem i udziale fazy amorficznej w jego strukturze [119].

Informacje o stopniu krystaliczności badanych związków uzyskano techniką proszkową na dyfraktometrze rentgenowskim TUR-M62 (goniometr HZG4), w geometrii Bragga-Brentano, wyposażonym w lampę rentgenowską o długości fali  $\lambda = 0.179$  nm (CoK $\alpha$ ). Zakres szerokokątowy obejmował rejon 10-110 $^{\circ}$  i był wykonywany z krokiem 0.05 $^{\circ}$ .

### **3.4. Skaningowa mikroskopia elektronowa – SEM**

Mikroskopy elektronowe, a wśród nich skaningowy mikroskop elektronowy SEM (ang. scanning electron microscopy) umożliwiają obrazowanie powierzchni i mikrostruktury przypowierzchniowej badanych próbek w skali od nanometrów do mikrometrów. Mikroskopia SEM jest bardziej czuła od mikroskopii optycznej ze względu na fakt, iż zasada działania mikroskopu SEM opiera się na oddziaływaniu elektronów z materią.

Głównymi elementami mikroskopu są kolumna, komora z detektorami i układ próżniowy. Powierzchnia próbki jest skanowana nanometryczną wiązką pierwotną elektronów, formowaną w kolumnie przez układ elektrooptyczny mikroskopu (układ soczewek elektronowych). Wiązka pada na powierzchnię, co skutkuje generowaniem sygnałów wtórnych: elektronów wtórnych, elektronów wstecznie rozproszonych, elektronów Augera i promieniowania rentgenowskiego. Wiązka elektronów bombarduje próbkę, skanując jej powierzchnię linia po linii. Na podstawie zebranych przez detektory sygnałów powstaje obraz przedstawiający topografię powierzchni próbki.

Źródłem elektronów jest działło elektronowe zbudowane z włókna wolframowego lub LaB<sub>6</sub>. Długość fali elektronów wykorzystywanych jako wiązka w mikroskopie SEM zależy od napięcia przyspieszającego działła elektronowego. Zmniejszenie długości fali w stosunku do długości fali światła (400-760 nm) pozwala na osiągnięcie lepszej zdolności rozdzielczej układu – długość fali elektronów wynosi 0.004 nm, przy napięciu przyspieszającym 10<sup>5</sup> eV. Dla porównania zdolność rozdzielczą układu dla mikroskopów optycznych określa równanie Abbego:

$$\delta = \frac{1.22\lambda}{n \sin\varphi}, \quad 3.4.2$$

gdzie:  $\lambda$  – długość fali padającego promieniowania,  $n \sin \varphi$  – apertura obiektywu.

Układ znajduje się w komorze próżniowej, która zapewnia odpowiednio niskie ciśnienie w kolumnie i komorze pomiarowej. Zastosowanie układu próżniowego umożliwia ograniczenie zakłóceń pochodzących z atmosfery. Zakłócenia wpływałyby na wiązkę pierwotną oraz sygnały zbierane przez detektory. Za pomocą mikroskopu SEM możliwa jest obserwacja powierzchni preparatów przewodzących elektrycznie. Natomiast izolatory pokrywa się cienką warstwą metalu w celu zmniejszenia elektryzowania się próbki i zwiększenia emisji elektronów wtórnych [119, 120].

W celu obrazowania powierzchni badanych kompozytów wykonano pomiary za pomocą mikroskopu FEI NovaNanoSEM 650.

### 3.5. Analiza termograwimetryczna – TGA

Pomiar TGA (ang. thermogravimetric analysis) polega na rejestracji zmiany masy badanej substancji w funkcji wzrastającej temperatury. Podczas pomiaru każda zmiana masy, spowodowana reakcjami fizycznymi bądź chemicznymi, jest mierzona przy użyciu mikrowagi. Wyniki analizy przedstawia się w postaci wykresu zależności masy próbki od temperatury lub czasu. Na podstawie wyników TGA można m.in. obliczyć wielkość ubytku masy, analizować zjawiska utleniania i redukcji, określać ilość wody zawartej w próbce, badać stabilność termiczną, obserwować rozkład i degradację termiczną badanych materiałów, czy określać czystość materiału [119].

Wyniki TGA otrzymano za pomocą urządzenia Q50 TA Instruments. Materiały były badane w zakresie temperatur od temperatury pokojowej do 400 °C z szybkością grzania 2.5 °C/min.



### 3.6. Skaningowa kalorymetria różnicowa – DSC

Skaningowa kalorymetria różnicowa DSC (ang. differential scanning calorimetry) pozwala badać substancje ulegające przemianom fizycznym oraz reakcjom chemicznym, wyznaczać temperatury reakcji oraz zmiany właściwości termicznych układu pod wpływem temperatury. Jest ona stosowana do badań układów polimerowych, preparatów biologicznych, różnych związków chemicznych (nieorganicznych i organicznych). Umożliwia identyfikację przemian fazowych, ich typ oraz rodzaj. Pozwala stwierdzać pojawiające się wraz z temperaturą modyfikacje organiczne i nieorganiczne, wykrywać odmiany polimorficzne. Za pomocą metody DSC możliwe jest badanie stopnia zanieczyszczenia związków [119].

Termogram DSC jest wykresem zależności przepływu ciepła od czasu lub temperatury. Na termogramach DSC obserwujemy piki związane z procesami endo i egzotermicznymi. W procesie egzotermicznym próbka wydziela energię. Natomiast proces endotermiczny to taki, w którym materiał pochłania energię, przykładem procesu endotermicznego jest np. parowanie wody. W niniejszej pracy analizie zostały poddane piki endotermiczne związane z parowaniem wody i dekompozycją omawianych związków [119, 121].

Dużą zaletą pomiarów DSC jest wykorzystywanie niewielkiej ilości badanej substancji do uzyskania wyników (dla próbek organicznych od 5 do 10 mg) oraz szybkość i dokładność aparatury DSC. W pomiarach DSC stosuje się niewielką ilość substancji w celu uniknięcia wystąpienia gradientu temperatury pomiędzy ścianą naczynka, a wnętrzem materiału badanego. Ilość materiału wykorzystanego w pomiarze nie może być jednak zbyt mała, gdyż powierzchnie pod pikami są w przybliżeniu proporcjonalne do ilości wydzielanego ciepła. Oznacza to, że wielkość pików zmniejsza się wraz ze zmniejszaniem się masy badanego materiału. Również szybkość zmiany temperatury ma wpływ na rozdzielczość uzyskanych wyników. Im szybkość jest wyższa tym piki na krzywych DSC stają się wyższe – substancja szybciej przereagowuje w jednostce czasu, a także ulegają one poszerzeniu ze względu na większy przestrzenny gradient temperatury.

Do pomiarów wykorzystuje się aluminiowe, zamykane tygielki z niewielkim punktowym otworem, umożliwiającym odparowanie wody z objętości próbki. Masa próbek była mierzona przed i po wykonaniu pomiaru. Technika DSC pozwala zwykle na pomiary w zakresie temperatury od temperatur ciekłego azotu do 900 °C.

Czułość pomiaru zależy m.in. od zakresu temperatur pomiarowych – im zakres jest szerszy tym mniejsza dokładność, zazwyczaj jest ona mniejsza niż  $20\mu\text{V/mW}$  [119].

Dla próbek celulozy i jej kompozytów z cząsteczkami heterocyklicznymi, ustalono w wyniku wielokrotnych pomiarów DSC, że optymalna masa badanej próbki powinna wynosić około 7 mg substancji, a szybkość grzania  $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ . Dla badanych próbek o jednakowej historii termicznej stosowano procedurę grzania i chłodzenia. Badania za pomocą różnicowego kalorymetru skaningowego NETZSCH DSC 200F3 wykonano w atmosferze helu, w zakresie temperatur od  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  z szybkością grzania/chłodzenia wynoszącą  $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$ .

### 3.7. Spektroskopia fourierowska w podczerwieni – FTIR

Spektroskopia w podczerwieni wykorzystuje zjawisko oddziaływania promieniowania elektromagnetycznego w zakresie podczerwieni ( $14300\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ ) z materiałem. W spektroskopii w podczerwieni największe znaczenie dla badań strukturalnych ma obszar podczerwieni właściwej znajdujący się w zakresie  $4000\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ . Warunkiem wystąpienia absorpcji promieniowania w spektroskopii jest dostarczenie do układu promieniowania, którego energia jest równa różnicy energii pomiędzy poziomami energetycznymi cząsteczki absorbującej. Absorpcja promieniowania w zakresie podczerwieni właściwej odpowiada przejściom oscylacyjno-rotacyjnym grup funkcyjnych [14, 119, 122].

Zastosowanie do spektroskopii w podczerwieni transformacji Fouriera (ang. FT-IR Fourier Transform Infrared Spectroscopy) pozwala na znacznie szybszą rejestrację widm, aniżeli w przypadku tradycyjnych spektrometrów. W metodzie wykorzystującej transformację Fouriera próbka jest naświetlana polichromatyczną wiązką promieniowania, zawierającą fotony wszystkich częstotliwości w widmie promieniowania podczerwonego. W czasie rzędu 1 sekundy komputer rejestruje całe widmo badanego materiału w domenie czasu. W celu zwiększenia intensywności sygnałów dokonuje się akumulacji widma. Następnie komputer dokonuje transformacji Fouriera w wyniku czego otrzymywane jest widmo w domenie częstotliwości. Stosunek sygnału do szumu S/N (ang. signal to noise ratio) jest proporcjonalny do pierwiastka z liczby uśrednionych widm, n:

$$S/N \sim n^{1/2}. \quad 3.7.3$$

Metoda ta pozwala na określenie rodzaju grup funkcyjnych występujących w badanym związku, bowiem każda grupa posiada ściśle określone zakresy częstotliwości, w jakich jest zdolna do absorpcji promieniowania podczerwonego. Pozwala to na dokładną identyfikację badanych związków. Spektroskopia FTIR pozwala na analizę ilościową na podstawie intensywności pasm. Intensywność pasma zależy jednak nie tylko od ilości ugrupowań danego typu, ale także od wielkości zmian momentu dipolowego [14, 119, 122].

Metoda FTIR pozwala ponadto na detekcję i badanie wiązań wodorowych występujących w związkach. Najczęściej wiązania wodorowe są tworzone przez grupy karboksylowe, hydroksylowe, aminowe bądź amidowe, które mogą być zarówno donorami jak i akceptorami protonów. Obszar, w którym widoczne są wiązania wodorowe znajduje się poniżej podczerwieni właściwej ( $< 400 \text{ cm}^{-1}$ ). Jednakże, o obecności wiązań wodorowych świadczą pośrednio charakterystyczne zmiany, uwidaczniające się w absorpcji grup, które biorą udział w tym rodzaju wiązania. Spektroskopia w podczerwieni, jest dzięki temu, jedną z najważniejszych metod badania wiązań wodorowych. Wiązania te zmieniają stałe siłowe w grupie będącej donorem protonu, a także tej występującej jako akceptor, przez co dochodzi do zmiany częstości drgań deformacyjnych i rozciągających dla tych grup. Pasma związane z drganiami rozciągającymi grupy donorowej przesuwają się w kierunku niższych liczb falowych, jednocześnie dochodzi do zwiększenia ich natężenia i poszerzenia linii. Natomiast pasma związane z drganiami deformacyjnymi ulegają przesunięciu w kierunku wyższych liczb falowych. Dla grupy akceptorowej częstość drgań rozciągających również się obniża, jednakże w znacznie mniejszym stopniu. Podczas podwyższania temperatury można zaobserwować zmiany parametrów pasm oscylacyjnych [14, 119, 122].

W celu zbadania wiązań, budowy, składu, stabilności termicznej i rozkładu uzyskanych materiałów wykorzystano spektroskopię FTIR, wykonując badania dla substratów i produktów w temperaturze pokojowej, a także pomiary temperaturowe w zakresie  $25\text{-}225 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Pomiary wykonano na Spektrometrze Bruker Equinox 55 FT-IR w zakresie liczb falowych  $400\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$  z rozdzielczością spektralną  $2 \text{ cm}^{-1}$ . Badany materiał był rozdyspergowany w tabletkę KBr.

### 3.8. Spektroskopia impedancyjna

W pracy przeprowadzone zostały badania przewodnictwa jonowego za pomocą spektroskopii impedancyjnej. Miały one na celu ustalenie wartości przewodności dla poszczególnych temperatur, stabilności termicznej oraz charakteru przewodnictwa badanych próbek.

Spektroskopia impedancyjna jest jedną z głównych zmiennoprądowych metod pomiarowych przewodników jonowych. Metody zmiennoprądowe są szczególnie przydatne, gdy badane materiały mają ziarnistą makrostrukturę. Struktura taka, ma istotny wpływ na właściwości przewodzenia związku, ze względu na inne właściwości wewnątrz ziaren, a inne w obszarach międzyziarnowych. Dzięki spektroskopii impedancyjnej można wyznaczyć parametry różnych procesów takich jak przewodnictwo ziaren, przewodnictwo obszarów międzyziarnowych oraz poszczególnych faz, kinetykę procesów elektrodowych, właściwości pojemnościowe warstwy podwójnej i granic ziaren. Pozwala ona wyeliminować niekorzystne zjawiska, które mają wpływ na wyniki w przypadku pomiarów stałoprądowych, np. zjawiska polaryzacyjne, w wyniku których dochodzi do zawyżenia wartości mierzonych oporności [8, 119].

W spektroskopii impedancyjnej dla możliwie szerokiego zakresu dyskretnych częstotliwości mierzy się wartość zespolonej impedancji elektrycznej. Otrzymane widmo impedancyjne jest zależnością wektora impedancji  $Z^*$  od częstotliwości  $\omega$ , która zależy od częstotliwości napięcia pobudzającego  $\nu$  ( $\omega = 2\pi\nu$ ) [8]. Do otrzymania funkcji impedancyjnej używa się sygnału sinusoidalnego o małej amplitudzie – do próbki przykładane jest zmienne napięcie o określonej częstotliwości jako sygnał wejściowy –  $U(\omega)$ , a mierzona jest amplituda i faza prądu w obwodzie jako sygnał wyjściowy –  $I(\omega)$ . Stosunek zespolonych sygnałów wejściowego i wyjściowego dla danej częstotliwości jest impedancją obwodu:

$$Z^*(\omega) = \frac{U(\omega)}{I(\omega)} = |Z| \exp(-i\varphi) = |Z| \cos\varphi - i|Z| \sin\varphi = Z' - iZ'', \quad 3.8.4$$

gdzie:  $Z'$  – rezystancja, czyli rzeczywista składowa impedancji,  $Z''$  – reaktancja, czyli urojona składowa impedancji,  $\varphi$  – kąt przesunięcia fazowego natężenia prądu względem przyłożonego napięcia ( $\tan\varphi = Z''/Z'$ ).

Impedancja jest cechą elektrycznego układu liniowego – przeważnie układ jest liniowy dla niewielkich napięć pobudzających, rzędu dziesięciu miliwoltów. Układem liniowym nazywamy układ, który w odpowiedzi na pobudzający sygnał

elektryczny  $u(t)$  generuje sygnał wyjściowy  $u'(t)$  (prądowy lub napięciowy) o takiej samej częstotliwości  $\omega$ . Dla układu liniowego pod wpływem sygnału sinusoidalnego (postać zespolona:  $u(t) = A \cdot e^{i\omega t}$ ) powstający sygnał jest zawsze sinusoidalny ( $u'(t) = E \cdot e^{i(\omega t + \varphi)}$ ), gdzie  $\varphi$  – przesunięcie fazowe sygnału wyjściowego w stosunku do sygnału wejściowego). Stała  $E$  oraz przesunięcie fazowe są zależne w charakterystyczny sposób od częstotliwości dla każdego obwodu lub materiału, kiedy amplituda sygnału pobudzającego jest niezależna od częstotliwości i stała [8].

Można rozróżnić następujące typy relaksacji dielektrycznej układów:

1. Relaksacja opisana wzorem Debye'a:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}, \quad 3.8.5$$

$$Z^*(\omega) = \frac{R_{DC}}{1 + i\omega\tau}. \quad 3.8.6$$

2. Relaksacja opisana wzorem Cole-Cole'a:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^\alpha}, \quad 3.8.7$$

$$Z^*(\omega) = \frac{R_{DC}}{1 + (i\omega\tau)^\alpha}. \quad 3.8.8$$

3. Relaksacja opisana wzorem Davidsona-Cole'a:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau)^\beta}, \quad 3.8.9$$

$$Z^*(\omega) = \frac{R_{DC}}{(1 + i\omega\tau)^\beta}. \quad 3.8.10$$

4. Relaksacja opisana wzorem Havriliaka-Negamięgo:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + (i\omega\tau)^\alpha)^\beta}, \quad 3.8.11$$

$$Z^*(\omega) = \frac{R_{DC}}{(1 + (i\omega\tau)^\alpha)^\beta}. \quad 3.8.12$$

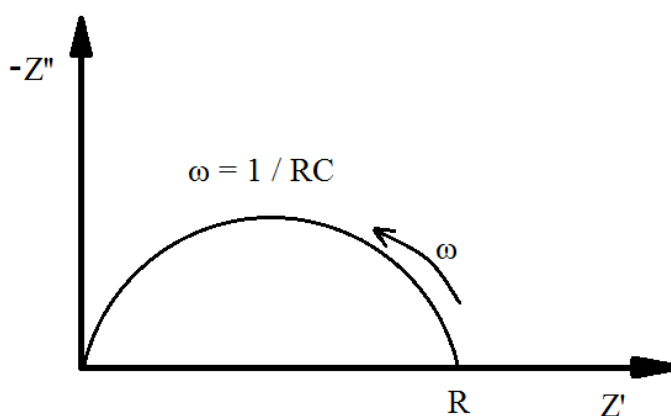
Gdzie:  $R_{DC}$  – opór stałoprądowy,  $\varepsilon^*$  – zespolona przenikalność elektryczna,  $\varepsilon_s$  – przenikalność elektryczna, gdy  $\omega \rightarrow 0$ ,  $\varepsilon_\infty$  – przenikalność elektryczna, gdy  $\omega \rightarrow \infty$ ,  $0 < \alpha < 1$  – kąt przesunięcia na płaszczyźnie zespolonej,  $0 < \beta < 1$  – parametr reprezentujący nieliniowość w rejonie wysokich częstotliwości,  $\tau$  – charakterystyczna stała, w przypadku modelu Debye'a jest czasem relaksacji, w innych modelach określa rozkład rzeczywistych czasów relaksacji,  $\tau = RC$ , gdzie  $C$  – pojemność elektryczna.

Podsumowanie powyższych zależności znajduje się w Tabeli 3.8.1. [123].

Tabela 3.8.1. Porównanie modeli relaksacji dielektrycznej ze względu na wartości parametrów  $\alpha$  i  $\beta$ .

Model	Wartość parametru $\alpha$	Wartość parametru $\beta$
Model Debye'a	$\alpha = 0$	$\beta = 1$
Model Cole-Cole'a	$0 < \alpha < 1$	$\beta = 0$
Model Davidsona-Cole'a	$\alpha = 0$	$0 < \beta < 1$
Model Havriliaka-Negamiego	$0 < \alpha < 1$	$0 < \beta < 1$

Otrzymane wartości impedancji można przedstawiać za pomocą charakterystyki amplitudowo-fazowej, czyli wykresów Nyquista. Są to wykresy na płaszczyźnie zespolonej, gdzie na osi rzędnych występują wartości urojone impedancji, a na osi odciętych wartości rzeczywiste. Przystawiają one dla idealnych elementów RC półokręgi (Rys. 3.8.2.). Wysokie częstotliwości znajdują się w początku układu współrzędnych. Wykresy Nyquista składają się z takiej samej liczby półokręgów jak ilość połączonych szeregowo układów równoległych RC w układzie zastępczym. Interpretacja fizyczna półokręgów wynika z wartości elementów R i C. Dla najwyższych częstotliwości mamy do czynienia z półokręgiem odpowiadającym za cechy objętościowe, dla średnich wartości – za warstwę pasywacyjną, a dla najniższych wartości częstotliwości – za polaryzację elektrod.



Rys. 3.8.2. Graficzne przedstawianie zależności urojonej składowej impedancji od składowej rzeczywistej na płaszczyźnie zespolonej za pomocą wykresu Nyquista.

Zazwyczaj otrzymywane są półokręgi nachodzące na siebie. Wynika to z wielkości stałych czasowych odpowiadających procesom relaksacji związanym z poszczególnymi półokręgami. Gdy odpowiadające procesom relaksacji stałe czasowe ( $\tau_i = R_i C_i$ ) są różne

od siebie o 2 rzędy wielkości obserwujemy wyraźnie rozseparowane półokręgi. Gdy różnica ta zmniejsza się – półokręgi coraz bardziej nakładają się na siebie.

Dzięki zastosowaniu modelu np. Debye'a lub Cole-Cole'a, poprzez dopasowanie do punktów eksperymentalnych, otrzymujemy wartość rzeczywistego oporu stałoprądowego (niskie, zerowe częstotliwości) trudnego do uzyskania z wyników otrzymanych metodą zmiennoprądową. Znając opór stałoprądowy oraz geometrie próbki można obliczyć przewodność elektryczną materiału dla poszczególnych temperatur:

$$\sigma_{DC} = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{R_{DC} S} l, \quad 3.8.13$$

gdzie:  $\sigma_{DC}$  – przewodnictwo stałoprądowe,  $\rho$  – opór właściwy,  $R_{DC}$  – opór stałoprądowy,  $l$  – grubość próbki,  $S$  – pole powierzchni elektrod próbki.

Wraz z rosnącą temperaturą przewodność przewodników jonowych wzrasta. Jest to związane z rosnącą koncentracją defektów oraz ich ruchliwością poprzez aktywację termiczną, co można opisać wzorem Vogela-Tammana-Fulchera lub Arrheniusa (wzory 2.1.1. lub 2.1.2.). Bariery potencjału oddzielające od siebie sąsiednie położenia sieciowe nośników ładunku są niewielkie i dlatego energie aktywacji procesów są stosunkowo nieduże. Można je wyznaczyć z nachylenia prostej na wykresie zależności przewodnictwa od temperatury. W elektrolitach polimerowych, które są niejednorodne i wielofazowe, w przewodnictwie biorą udział głównie obszary amorficzne. Wzrost przewodnictwa wraz z temperaturą, podobnie jak u półprzewodników, a odwrotnie niż u metali, wskazuje na jonowy charakter przewodzenia w badanej próbce [8].

Pomiary dotyczące badanych kompozytów celulozowych, były przeprowadzane za pomocą niskoczęstotliwościowego analizatora impedancji Alpha-A High Performance Frequency Analyzer Novocontrol GmbH ( $3 \times 10^{-5}$  Hz –  $2 \times 10^7$  Hz;  $10^{-2}$   $\Omega$  –  $10^{14}$   $\Omega$ ,  $10^{-15}$  F – 1 F) oraz Quatro Cryosystem, układu kontroli temperatury, składającego się z modułu grzania gazu, kriostatu, dewara, sprężarki ciekłego azotu, kontrolera z pomiarem temperatury i ciśnienia. Układ umożliwia pomiar w zakresie temperatur od -160 °C do 400 °C, z szybkością grzania/chłodzenia od 0.01 °C/min do 30 °C/min oraz dokładnością stabilizacji temperatury  $\pm 0.01$  °C. Próbkę mierzono w zakresie częstotliwościowym od 0.1 Hz do 10 MHz. Proszkowe próbki były prasowane w temperaturze pokojowej pod ciśnieniem 10 MPa w pastylki o średnicy 5.15 mm i grubości około 1.2 mm, a następnie na ich powierzchnię наносzono elektrody z pasty srebrnej Hans Wolbring GmbH.

### 3.9. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego wysokiej zdolności rozdzielczej

Spektroskopia rezonansu magnetycznego NMR (ang. nuclear magnetic resonance) jest jedną z najczęściej wykorzystywanych technik spektroskopowych używanych w celu uzyskania informacji dotyczących struktury i dynamiki związków chemicznych oraz materiałów biologicznych. Może być wykorzystywana do badania różnych materiałów, takich jak roztwory, kryształy, czy proszki. Pewne ograniczenia spektroskopii NMR związane są z koncentracją badanego materiału, którego ilość jest często rzędu milimoli, co powoduje niską czułość tej techniki w porównaniu do innych metod spektroskopowych, takich jak spektroskopia fluorescencyjna lub elektronowy rezonans paramagnetyczny (EPR) [124].

Ogólny hamiltonian oddziaływania spinów jądrowych, dla jąder  $I = \frac{1}{2}$  w polu magnetycznym, można zapisać jako sumę oddziaływań elementarnych występujących w układzie:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{Zee} + \mathcal{H}_{RF} + \mathcal{H}_{\delta} + \mathcal{H}_{A\delta} + \mathcal{H}_{Dip} + \mathcal{H}_{J-J}, \quad 3.9.14$$

gdzie:  $\mathcal{H}_{Zee}$  – hamiltonian oddziaływania Zeemana,  $\mathcal{H}_{RF}$  – hamiltonian oddziaływania spinu z polem o częstotliwości radiowej,  $\mathcal{H}_{\delta}$  – hamiltonian przesunięcia chemicznego,  $\mathcal{H}_{A\delta}$  – hamiltonian anizotropii przesunięcia chemicznego,  $\mathcal{H}_{Dip}$  – hamiltonian oddziaływań dipolowych,  $\mathcal{H}_{J-J}$  – hamiltonian sprzężenia spinowo-spinowego. Składowe hamiltonianu dotyczące oddziaływań dipolowych ( $\mathcal{H}_{Dip}$ ) oraz anizotropii przesunięcia chemicznego ( $\mathcal{H}_{A\delta}$ ) dla cieczy ulegają uśrednianiu do zera. Natomiast z powodu niezerowania się tych członów, widma NMR substancji stałych charakteryzują się bardzo szerokimi, niesymetrycznymi sygnałami, które są pozbawione struktury subtelnej. Zjawisko anizotropii przesunięć chemicznych (ang. chemical shift anisotropy) jest związane z różną orientacją w przestrzeni tych samych jąder względem pola magnetycznego, co powoduje zróżnicowanie wartości ich przesunięć chemicznych. W konsekwencji dla tych samych atomów występują różne wartości przesunięć chemicznych, a kształt linii rezonansowych jest niesymetryczny. Dodatkowo na widma dla substancji ciałostalowych mają wpływ anizotropowe oddziaływania dipolowe oraz kwadrupolowe, uśrednione w fazie ciekłej, dzięki chaotycznym ruchom cząsteczek (translacyjnym i reorientacyjnym). Składowa odpowiedzialna za oddziaływania spinowo-spinowe ma niewielki wpływ na obraz widm, gdyż naturalna szerokość sygnałów NMR jest w ciele stałym, rzędu co najmniej kilkudziesięciu Hz – sprzężenia spinowo-spinowe rzadko osiągają tak znaczne wartości.



Techniki spektroskopii NMR wysokiej zdolności rozdzielczej w ciele stałym – ssNMR (ang. solid state NMR) umożliwiają otrzymywanie widm NMR o wysokiej rozdzielczości [14, 122, 125]. Jedną z metod poprawiających rozdzielczość uzyskanych wyników jest technika MAS (ang. magic angle spinning), czyli szybkiego wirowania próbki ustawionej pod kątem magicznym do pola magnetycznego  $B_0$ . Wartość kąta magicznego wynosi  $54^{\circ}44.1'$  i jest warunkiem zerowania się wyrazu  $(3\cos^2\theta - 1)$  występującego w hamiltonianie przesunięcia chemicznego i oddziaływania dipolowego:

$$\mathcal{H}_{A\delta} = \delta_{A\delta}[(3\cos^2\theta - 1)/2]\gamma IB_0, \quad 3.9.15$$

$$\mathcal{H}_{Dip} = -d(3\cos^2\theta - 1) \left[ I_z S_z + \left( I_{1z} I_{2z} - \frac{1}{4} (I_1^+ I_2^- + I_1^- I_2^+) \right) \right], \quad 3.9.16$$

gdzie:  $\theta$  – kąt między wektorem łączącym dwa oddziałujące spiny jądrowe i polem magnetycznym  $B_0$ ,  $\delta_{A\delta}$  – anizotropia przesunięcia chemicznego,  $I$  – spin jądrowy,  $d$  – stała dipolowa,  $\gamma$  – współczynnik giromagnetyczny,  $I_z$  oraz  $S_z$  – spiny jądra  $I$  oraz jądra  $A$ , skierowane wzdłuż osi  $z$ ,  $I^+$  oraz  $I^-$  to operatory kreacji i anihilacji. Ciało stała próbka dzięki wirowaniu pod kątem magicznym staje się podobna do cieczy, a widma uzyskane za pomocą MAS NMR posiadają wysoką rozdzielczość zbliżoną do tych otrzymywanych dla roztworów [14, 122, 125].

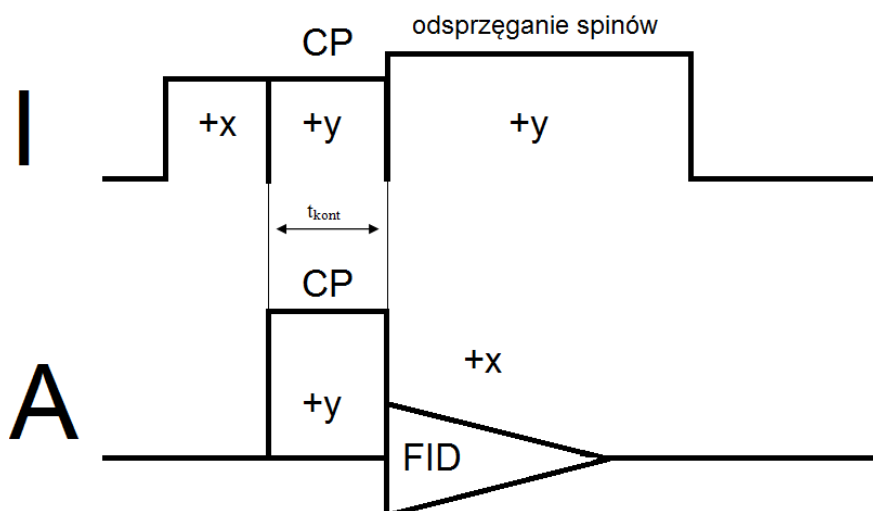
Wzmocnienie sygnałów jąder izotopów o niskiej naturalnej abundancji, takich jak np. węgiel  $^{13}\text{C}$  (1.10 %) lub azot  $^{15}\text{N}$  (0.03 %) jest możliwe za pomocą metody polaryzacji skrośnej CP (ang. cross-polarization). Jest to technika podwójnego rezonansu polegająca na transferze energii pomiędzy grupami spinów poprzez wprowadzenie odpowiedniej sekwencji impulsów. W metodzie CP NMR wykorzystuje się fakt przekazywania przez protony ( $^1\text{H}$ ) ich wysokiej polaryzacji na jądra badanego atomu ( $^{13}\text{C}$  lub  $^{15}\text{N}$ ). Wzrost stosunku sygnału do szumu, S/N, jest proporcjonalny do stosunku współczynników giromagnetycznych  $\gamma_I/\gamma_A$  i wynosi 4 dla izotopu  $^{13}\text{C}$ , a 10 dla  $^{15}\text{N}$  ( $\gamma_I$  – współczynnik giromagnetyczny protonu,  $\gamma_A$  – współczynnik giromagnetyczny badanego jądra). W rzeczywistości wielkości te są zawsze mniejsze niż teoretyczne. Technika CP NMR skraca znacznie czas eksperymentu, gdyż o czasie repetycji w tej metodzie decyduje krótki czas relaksacji  $T_{1I}$  jąder  $^1\text{H}$ , a nie długi czas relaksacji  $T_{1A}$  jąder o niskim współczynniku giromagnetycznym, np. dla jąder  $^{13}\text{C}$  wynosi on aż 10 sekund [126, 127].

Istotą polaryzacji skrośnej jest występowanie w sekwencji impulsów najpierw impulsu  $\gamma_H B_{1(I)}$ , który powoduje tzw. „ujarzmianie spinów” protonów (ang. spin locking).

W wyniku działania tego impulsu wektor namagnesowania protonów odchyła się od kierunku pola magnetycznego  $B_0$  do kierunku  $B_{1(I)}$  i jest na dłuższy czas ( $T_{1(I)}$ ) związany, czyli „ujarzmiony” z tym kierunkiem. Kolejny impuls  $\gamma_A B_{1(A)}$ , spełnia warunek Hartmanna-Hahna:

$$\gamma_I B_{1(I)} = \gamma_A B_{1(A)}. \quad 3.9.17$$

Impuls ten wyrównuje rozszczepienie poziomów energetycznych badanego atomu do rozszczepienia energetycznego protonów. W takim układzie zostaje naruszony boltzmanowski stosunek obsadzeń poziomów. Ze względu na znacznie większą naturalną abundancję  $^1\text{H}$  niż izotopów  $^{13}\text{C}$  czy  $^{15}\text{N}$ , protony zaczynają odbierać energię od tych jąder, zwiększając oddalenie ich od stanu równowagi boltzmannowskiej. Jest to przyczyną zwiększenia absorpcji, czyli jednocześnie intensywności sygnałów od badanych jąder, a także skrócenia ich czasu relaksacji  $T_1$  [14, 122]. Schematyczne przedstawienie podstawowej sekwencji impulsów w eksperymencie CP jest przedstawione na Rys. 3.9.3. Literą I została oznaczona sekwencja impulsów dla jąder  $^1\text{H}$ , natomiast literą A dla jąder badanych, np.  $^{13}\text{C}$  lub  $^{15}\text{N}$ . Podczas czasu przygotowania jądra  $^1\text{H}$  są polaryzowane za pomocą impulsu  $\pi/2$ , który porządkuje spiny wzdłuż osi  $x'$  (oś układu rotującego). Impuls ujarzmiający spiny o amplitudzie  $B_{1(I)}$  jest przykładany wzdłuż osi  $y'$ . W tym samym czasie przykładany jest również sygnał  $B_{1(A)}$ . Czas, w którym zachodzi transfer polaryzacji z jąder  $^1\text{H}$  na jądra badane nazywany jest czasem kontaktu,  $t_{\text{kont}}$ . Po czasie  $t_{\text{kont}}$  i zakończeniu trwania impulsów obserwowany jest sygnał FID (ang. free induction decay), czyli sygnał zaniku swobodnej precesji dla jąder badanych [127].



Rys. 3.9.3. Schemat podstawowej sekwencji impulsów dla eksperymentu CP NMR.

Odsprężanie oddziaływań spinowo-spinowych ukazane na Rys. 3.9.3. ma na celu uśrednienie wpływu protonów na badane jądra, które z nimi sąsiadują. Dzięki tej procedurze dochodzi do eliminacji wpływu sprzężeń spinowo-spinowych pomiędzy jądrami, np.  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  lub  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$ . Zabieg ten polega na naświetlaniu próbki podczas rejestracji sygnału FID dodatkowymi impulsami o częstotliwościach radiowych, których pasmo częstotliwości zawiera wszystkie częstotliwości rezonansowe protonów znajdujących się w próbce [122].

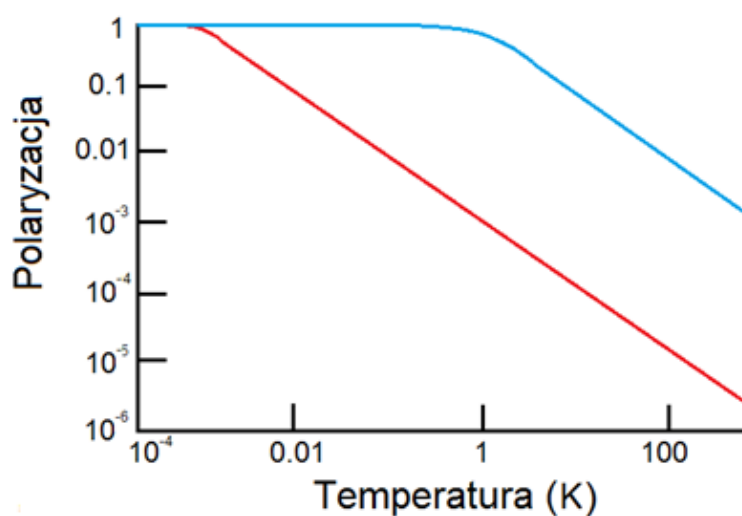
Połączenie technik CP i MAS (CP MAS NMR) jest rutynową metodą otrzymywania widm węglowych lub azotowych w ciałach stałych, również w polimerach [14, 122, 126]. Jednak w materiałach o małej koncentracji spinów jądrowych stosowanie metody CP MAS NMR jest bardzo utrudnione lub wręcz niemożliwe. Rozwiązaniem, w takim przypadku, jest wykorzystanie próbek wzbogaconych w izotop badanego jądra [124].

Inną metodą na zwiększenie czułości techniki NMR może być użycie metod hiperpolaryzacji w celu uzyskania znacznie większej populacji spinów niż ta, która wynikałaby z termicznego rozkładu Boltzmann. Przykładem takiej techniki jest metoda dynamicznej polaryzacji jąder (ang. dynamic nuclear polarization – DNP). Jest ona stosowana wszędzie tam gdzie próbka zawiera lub istnieje możliwość dodania do niej źródła niesparowanych elektronów [124]. Technika DNP umożliwia wzrost czułości spektroskopii NMR o kilka rzędów wielkości. Wykorzystuje ona transfer polaryzacji z niesparowanych elektronów do sąsiedniego jądra atomowego, co prowadzi do znacznego wzrostu stosunku sygnału do szumu. W konsekwencji, próbki biologiczne zawierające niską koncentrację materiału badanego mogą być badane w czasie wynoszącym godziny bądź dni w porównaniu z kilkoma tygodniami potrzebnymi do ich zbadania drogą konwencjonalną. Eksperyment DNP został zaproponowany po raz pierwszy przez Overhausera w 1953 roku i szybko przetestowany dla próbek ciała stałego przez Cartera i Slichtera oraz dla roztworów. Wzmocnienie DNP jest obecnie uzyskiwane poprzez użycie stałego, silnego promieniowania mikrofalowego, które jest w stanie wzbudzić spiny niesparowanych elektronów znajdujących się w stabilnych nitroksydowych wolnych rodnikach, takich jak TEMPO i TOTAPOL [124].

Hiperpolaryzację otrzymuje się w temperaturach kriogenicznych (od  $-173\text{ }^{\circ}\text{C}$  do ok.  $-272\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), gdyż obniżenie temperatury w znacznym stopniu zwiększa polaryzację spinów, podobnie jak zwiększenie pola magnetycznego:

$$P = \frac{\Delta N}{N} = \tanh\left(\frac{\gamma h B_0}{2k_B T}\right), \quad 3.9.18$$

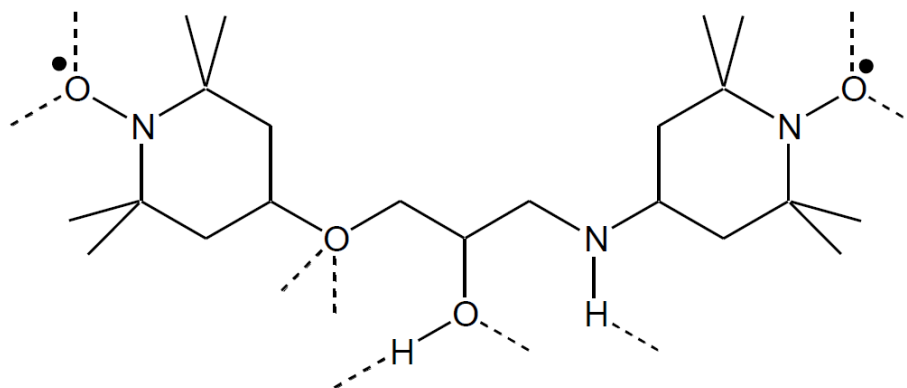
gdzie:  $\Delta N$  to różnica populacji spinów pomiędzy dwoma stanami spinowymi,  $N$  to całkowita liczba spinów,  $B_0$  – pole magnetyczne w temperaturze  $T$ ,  $\gamma$  – współczynnik giromagnetyczny,  $h$  – stała Plancka,  $k_B$  – stała Boltzmanna [128]. W warunkach równowagi termicznej ( $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $B_0 = 3.35\text{ T}$ ), polaryzacja spinowa protonów wynosi  $P_1 = 1.2 \times 10^{-5}$ . Natomiast ze względu na wysoki współczynnik giromagnetyczny elektronów  $\gamma_e$  polaryzacja spinów (spin elektronu  $S = 1/2$ ) jest  $\sim 660$  razy większa:  $P_e = 7.2 \times 10^{-3}$ . Ponadto, jeśli temperatura jest obniżona do ok.  $-272\text{ }^{\circ}\text{C}$ , polaryzacja spinowa elektronów zbliża się do teoretycznego maksimum wynoszącego  $\sim 1$ , a polaryzacja spinowa jąder wynosi tylko  $1.5 \times 10^{-3}$  (Rys. 3.9.4. na podstawie [128]). Uzyskiwane eksperymentalnie, dzięki metodzie DNP, wzmocnienia wynoszą:  $\varepsilon = 100$ - $200$  razy dla związków modelowych, natomiast około  $40$ - $50$  dla materiałów biologicznych [124]. Czas zbierania danych zależy od kwadratu wzmocnienia sygnału  $\varepsilon^2$ , co oznacza jego skrócenie od  $100$  do  $10000$  razy. Zastosowanie temperatur kriogenicznych wzmacnia uzyskiwany sygnał, około trzykrotnie. Całkowite wzmocnienie sygnału, jest zatem sumą wzmocnienia wynikającego ze zjawiska hiperpolaryzacji oraz z zastosowania niskich temperatur.



Rys. 3.9.4. Porównanie zależności polaryzacji od temperatury dla spinów równych  $\frac{1}{2}$ : elektronów (niebieska linia) oraz protonów (czerwona linia) w polu magnetycznym równym  $3.35\text{ T}$ .

Próbka w eksperymencie DNP musi być zamrożona i zawierać centra paramagnetyczne, takie jak wolne rodniki organiczne. Ich dodanie realizuje się poprzez impregnację badanego materiału roztworem wolnych rodników rozpuszczonych w rozpuszczalniku, którym może być np. mieszanina wody i glicerolu, wody i alkoholu etylowego, H<sub>2</sub>O i D<sub>2</sub>O. Roztwór taki szybko zamarza w niskich temperaturach tworząc szklaną matrycę (ang. glassy matrix), która tworzy homogeniczny ośrodek, umożliwiając w przeciwieństwie do krystalicznej matrycy, osiągnięcie wydajnej dyfuzji polaryzacji. Wysoka polaryzacja elektronowa jest transferowana do spinów jądrowych poprzez przyłożone promieniowanie mikrofalowe [128]. Transfer polaryzacji wymagany w technice DNP może realizować się poprzez różne mechanizmy, np. SE (ang. solid effect), CE (ang. cross effect) lub TM (ang. thermal mixing). Występowanie określonego mechanizmu jest uzależnione od rodzaju zastosowanego wolnego rodnika [129]. Eksperyment DNP jest swego rodzaju połączeniem spektroskopii NMR oraz spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego EPR (ang. electron paramagnetic resonance). Szczegółowy opis mechanizmów transferu polaryzacji wykracza poza tematykę niniejszej rozprawy. Teoretyczny opis omawianych zagadnień znajduje się m.in. w pracach Hovava [130-134].

W pracy wykorzystano wolny rodnik TOTAPOL (4-[2-hydroksy-3-[(2,2,6,6-tetrametylo-1-oksy-4-piperidyno)amino]pronoksy]-2,2,6,6-tetrametylo-1-piperidynoksy), posiadający dwa niesparowane elektrony i przedstawiony na Rys. 3.9.5. Ten dwurodnik jest powszechnie wykorzystywany w technice DNP, a transfer polaryzacji odbywa się poprzez efekt CE [129]. Za pomocą promieniowania mikrofalowego otrzymano dynamicznie spolaryzowane jądra <sup>1</sup>H, których polaryzacja była następnie, poprzez eksperyment CP, przekazywana jądrom <sup>13</sup>C lub <sup>15</sup>N.



Rys. 3.9.5. Wykorzystany do pomiarów DNP NMR dwurodnik TOTAPOL.

Metodą umożliwiającą powiązanie informacji uzyskanych z widm  $^{13}\text{C}$  bądź  $^{15}\text{N}$  NMR z informacjami uzyskanymi z widm  $^1\text{H}$  NMR jest dwuwymiarowy eksperyment HETCOR (ang. HETeronuclear CORrelation spectroscopy) za pomocą, którego otrzymuje się widma korelacyjne (np.  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$  COSY lub  $^{15}\text{N}$ ,  $^1\text{H}$  COSY). Eksperyment HETCOR został zaproponowany w 1982 roku przez Caravattiego. Jest on ważnym źródłem informacji o przesunięciach chemicznych protonów biorących udział w wiązaniach wodorowych [125]. Na widmie uzyskiwanym dzięki eksperymentowi HETCOR widoczne są sygnały od tych atomów węgla lub azotu, które są związane z protonami. Na jednej z osi tego dwuwymiarowego eksperymentu znajduje się widmo pochodzące od atomów węgla bądź azotu, natomiast na drugiej widmo protonowe. Prowadząc prostą przechodzącą przez sygnał na osi przesunięć chemicznych  $^{13}\text{C}$  lub  $^{15}\text{N}$  napotyka się punkt, w którym znajduje się sygnał pochodzący od tego atomu powiązanego z protonami. Dzięki takiej analizie można powiązać multiplety protonów z sygnałami atomów, które są związane z protonami. Niezwiązane z protonami atomy nie dają pików korelacyjnych. Istnieje również możliwość uzyskania informacji strukturalnych wykorzystując jedno ze znanych widm (protonowe lub azotowe) do interpretacji widma niezinterpretowanego [122]. Eksperyment HETCOR jest zazwyczaj tak optymalizowany względem stałych sprzężenia, aby istniała możliwość obserwacji korelacji między bezpośrednio związanymi atomami wodoru i np. azotu (stała sprzężenia  $^1J^{15}\text{N}-^1\text{H}$ ). Istnieje możliwość optymalizacji eksperymentu w celu wykrywania sąsiedztwa przez dwa lub więcej wiązań [122].

Dla kompozytów celulozowych stanowiących przedmiot badań rozprawy doktorskiej pomiary  $^{15}\text{N}$  CP MAS NMR wykonano na spektrometrze Bruker AVANCE III 14.1 T, z rotorem o średnicy 4 mm i z częstotliwością wirowania 7.5 kHz. Częstotliwość rezonansowa dla jąder  $^{15}\text{N}$  wynosiła 60.82 MHz. Czas repetycji oraz czas kontaktu były równe odpowiednio: 10 s oraz 3.5 ms. Widma akumulowano od 800 do 5616 razy. Badania prowadzono w zakresie temperatur od  $-168$  do  $80$  °C.

Eksperymenty  $^{13}\text{C}$  oraz  $^{15}\text{N}$  DNP CP MAS NMR, wykonano w temperaturze  $-168$  °C za pomocą spektrometru Bruker AVANCE III 9.4 T, wyposażonego w girotron 263 GHz, linie transmisyjną oraz głowicę niskotemperaturową 3.2 mm Bruker  $^1\text{H}/\text{X}/\text{Y}$ . Próbkę były umieszczane w 3.2 mm szafirowych rotorach i wirowane z częstotliwością 7.5 kHz. Częstotliwość rezonansowa dla jąder  $^{13}\text{C}$  wynosiła 100.59 MHz, a dla jąder  $^{15}\text{N}$  – 40.53 MHz. Pomiary czasu relaksacji  $T_1$  metodą odrostu magnetyzacji od nasycenia przeprowadzone w czasie napromieniowania próbki mikrofalami, pozwoliły określić

optymalny czas repetycji  $t_{\text{rep}} = 1.3 * T_1$  dla eksperymentu CP. Widma  $^{13}\text{C}$  DNP CP MAS NMR rejestrowano z czasem repetycji  $t_{\text{rep}} = 5\text{ s}$  i czasem kontaktu  $t_{\text{kont}} = 2\text{ ms}$ , natomiast dla widma  $^{15}\text{N}$  DNP CP MAS NMR  $t_{\text{rep}} = 5\text{ s}$  i  $t_{\text{kont}} = 3\text{ ms}$ . Widma akumulowano od 2000 do 3200 razy.

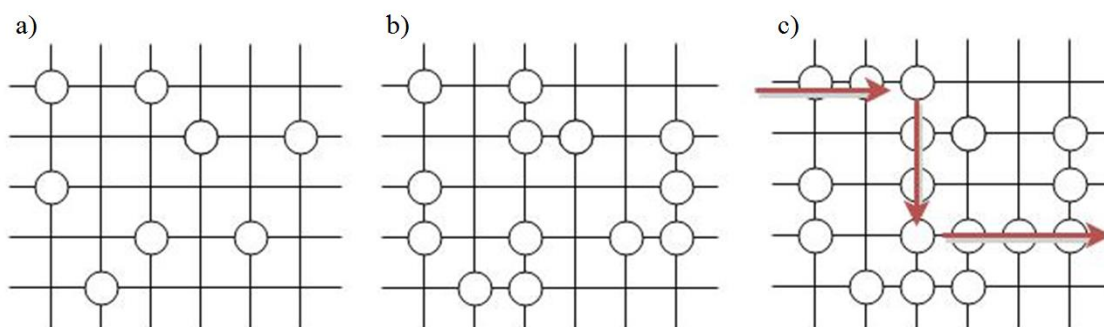
Dwuwymiarowy eksperyment  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HETCOR z wykorzystaniem odprężania spinów Lee-Goldburga (LG) dla badanych materiałów, został przeprowadzony na spektrometrze Bruker AVANCE III 14.1 T, z rotorem o średnicy 4 mm i z częstotliwością wirowania próbki wynoszącą 7.5 kHz. W pomiarach HETCOR wykorzystano dwa różne czasy kontaktu występujące w eksperymencie CP: krótki wynoszący 0.8 ms w celu eliminacji sprzężenia się odległych protonów oraz dłuższy z  $t_{\text{kont}} = 1.4\text{ ms}$  w celu zwiększenia czułości detekcji bardziej oddalonych protonów. Ze względu na brak różnic pomiędzy wynikami dla dwóch czasów kontaktu w pracy przedstawiono wyniki dla  $t_{\text{kont}} = 1.4\text{ ms}$ . Homojądrowego odprężania protonów dokonano przy użyciu sekwencji impulsów FSLG (ang. frequency switched Lee-Goldburg) o natężeniu pola 100 kHz [135]. Odsprężanie miało na celu zapobieganie dyfuzji spinów  $^1\text{H}$  i zwiększenie rozdzielczości spektralnej widma protonowego.

### 3.10. Model perkolacji

Teoria perkolacji jest potężnym narzędziem umożliwiającym badanie wysoce nieuporządkowanych układów [111, 136]. Perkolacja to zjawisko o charakterze krytycznym. Odgrywa ona rolę w wielu układach fizycznych [111]. W 1869 roku terminu „punkt krytyczny” użył po raz pierwszy Andrews. Badał on przejście fazowe ciec-zgaz dla dwutlenku węgla. Stwierdził on, że w tym punkcie dwie fazy występujące do tej pory oddzielnie, tworzą jedną o nowych właściwościach [137]. Pierwszy opis zjawiska perkolacji został podany przez Broadbent’a i Hammersley’a w 1956 roku [138].

Minimalna ilość miejsc w sąsiednich obszarach sieci, która umożliwia przepływ, jest określona przez pojęcie prawdopodobieństwa perkolacji  $P(p)$ . Występujące w sieci połączenia, wraz ze zwiększeniem ich ilości, ulegają agregacji tworząc klaster. W obrębie klasteru jest możliwy przepływ przez układ heterogeniczny, czyli perkolacja. Rys. 3.10.6. przedstawia obsadzenie dwuwymiarowej sieci: poniżej progu perkolacji, w progu perkolacji, a następnie powyżej progu perkolacji, gdzie istnieją ciągłe ścieżki przepływu. Zjawisko perkolacji opisuje przejście układu pomiędzy dwoma

makroskopowymi fazami „skończonych klasterów”, a „nieskończonych klasterów” [139]. Takich nieskończonych klasterów w układzie może być nieskończenie wiele [140].



Rys. 3.10.6. Obsadzenie sieci: a) poniżej progu perkolacji, b) w progu perkolacji, c) powyżej progu perkolacji.

Do opisu zjawiska perkolacji wprowadza się prawdopodobieństwo  $p$ , odpowiadające za występowanie miejsc wykazujących przewodzenie, natomiast miejsca, które przewodzenia nie wykazują, opisuje się jako  $1-p$  [141]. Zmiana mikroskopowego parametru  $p$ , pociąga za sobą zmianę makroskopowej funkcji  $P(p)$  [139]. Gdy współczynnik  $p$  ma małą wartość, oznacza to, że cząstki przewodzące są rozproszone w matrycy i odizolowane. Klaster powstający w wyniku ich połączeń są niewielkie, a prawdopodobieństwo perkolacji wynosi w przybliżeniu zero. Aby odnieść się do stężenia lub liczebności przewodzących cząstek w układzie, wprowadza się do opisu współczynnik  $x$ . Podczas zwiększania stężenia cząstek w matrycy, dochodzi do przekroczenia krytycznego prawdopodobieństwa  $p_c$  i odpowiadającego mu krytycznego stężenia  $x_c$ . Te krytyczne wartości wyznaczają próg perkolacji – moment, w którym tworzy się nieskończony klaster przenikający przez całą matrycę [139, 141, 142]. Prawdopodobieństwo zaistnienia perkolacji można wyrazić:

$$P(p) \sim (p-p_c)^s, \quad 3.10.19$$

lub:

$$P(x) \sim (x-x_c)^s, \quad 3.10.20$$

gdzie:  $p$  to prawdopodobieństwo występowania cząstek zdolnych do przewodzenia,  $p_c$  – prawdopodobieństwo krytyczne, wyrażające próg perkolacji;  $x$  wyraża stężenie lub ilość cząstek wykazujących przewodzenie,  $x_c$  – stężenie krytyczne, inaczej próg perkolacji,  $s$  – wykładnik krytyczny, zależny od wymiarowości układu [142, 143].

Zjawisko perkolacji dotyczy nie tylko możliwości przepływu cieczy bądź gazu, ale również jest stosowane w różnych dziedzinach takich jak matematyczne modele oparte



na teorii grafów, dla struktur biologicznych samoorganizujących się w złożone systemy, a nawet w konstruowaniu modeli, które można zastosować do opisu ludzkich zachowań – w socjologii i pokrewnych dziedzinach [139, 144]. Znajduje ono szczególne zastosowanie w opisie zjawiska przewodnictwa w układach heterogenicznych, składających się z dwóch faz, różniących się znacznie wartością osiągniętej przewodności [111]. Łączenie elementów w klastery, umożliwia tworzenie się ścieżek przewodzenia – ścieżek perkolacyjnych. Przewodność takiego układu dla  $x < x_c$ , czyli poniżej progu perkolacji wynosi:

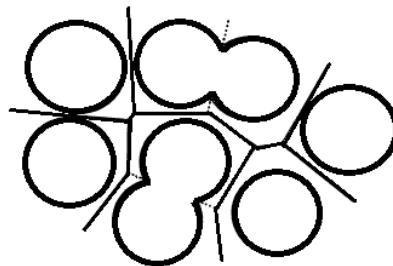
$$\sigma = \sigma_{01} (x_c - x)^{-s}, \quad 3.10.21$$

natomiast dla  $x > x_c$  – powyżej progu perkolacji:

$$\sigma = \sigma_{02} (x - x_c)^t, \quad 3.10.22$$

gdzie:  $t$  i  $s$  ( $t \neq s$ ), to wykładniki krytyczne, zależne od wymiarowości sieci,  $\sigma_{01}$  oraz  $\sigma_{02}$  to wartości przewodności poniżej progu perkolacji oraz powyżej progu perkolacji [111, 136, 142, 144-146]. Dla kompozytów przewodzących wartościami tym odpowiadają: dla zakresu  $x < x_c$  wartość przewodności matrycy polimerowej, natomiast dla stężenia powyżej punktu krytycznego,  $x > x_c$ , wartość przewodności wypełniacza. Te dwie funkcje definiują dwa obszary widoczne w zjawisku perkolacji i opisują jego skokowy, nieliniowy charakter, wynikający z pojawiania się w progu perkolacji ciągłych ścieżek przepływu [145]. Teoretyczne wartości wykładników krytycznych, obliczone dla układów trójwymiarowych wynoszą:  $0.5 \leq s \leq 0.8$  oraz  $1.5 \leq t \leq 2.0$  [145].

Jednym z typów zjawiska perkolacji jest model perkolacji ciągłej (ang. continuum percolation) – model określający ciągłe układy dwufazowe, nazywany również modelem sera szwajcarskiego [136]. W modelu tym przyjmuje się, że elementy przewodzące znajdują się nie w sieci, tylko są przypadkowo rozproszone w nieprzewodzącej matrycy. W tym przypadku istnieje możliwość, nakładania się elementów o różnych geometriach (Rys. 3.10.7.).



Rys. 3.10.7. Model perkolacji ciągłej w sieci dwuwymiarowej.

Zjawisko perkolacji można badać, np. poprzez pomiary przewodnictwa elektrycznego bądź przepuszczalności. Każdy układ charakteryzujący się spójnością, można opisać i zinterpretować za pomocą zjawiska perkolacji. Takie układy to układy dwufazowe, zbudowane z przewodników, oporników oraz kompozyty polimerowe, membrany [139]. Układy takie jak polimerowe membrany przewodzące mogą mieć różne struktury. Teorię perkolacji można zastosować zarówno dla membran porowatych jak i nie porowatych. W obecności porów ścieżka przewodzenia jest tworzona w wyniku łączenia się porów. Oznacza to, że bardzo ważną rolę odgrywa struktura porów – prawdopodobieństwo zajścia perkolacji wzrasta, gdy w materiale membrany rośnie ułamek objętościowy porów. Dla porów odizolowanych jest niewielkie i przepływ przez membranę nie zachodzi [147].

Teorią perkolacji został opisany kompozyt z trioctanu celulozy CTA, zmodyfikowanej dodatkiem chlorku trioctylometylamonowego, w którym zachodzi transport sacharydów [148]. Model perkolacji stosuje się do membran jonowymiennych składających się z mieszanin polimerów przewodzącego i nieprzewodzącego. Takimi układami są membrany szczepione PP-g-PAA – poli(propylen-ko-kwas akrylowy) [143] oraz perfluorowane membrany typu Nafion [146]. Dla membran polimerowych PP-g-PAA wyznaczono wykładnik krytyczny dla próbki anizotropowej, tj. takiej, w której dochodzi do penetracji i powierzchni i objętości matrycy polimerowej przez przewodzący wypełniacz. W przypadku próbki anizotropowej wykładnik krytyczny  $t$  przyjmuje niższe wartości: 1.2 niż wykładnik  $t$  dla próbki izotropowej – 1.5 [143].

W rozprawie doktorskiej model perkolacji został wykorzystany do wyjaśnienia zależności przewodności elektrycznej, w kompozytach celulozy z imidazolem, od koncentracji imidazolu.

## 4. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### 4.1. Synteza kompozytów

Celem pracy było zsyntezowanie polimerowych kompozytów na bazie mikrokrystalicznej celulozy, wykazujących przewodnictwo protonowe w temperaturach wyższych niż 100 °C. W związku z powyższym przeprowadzono szereg syntez materiałów składających się z mikrokrystalicznych ziaren celulozy sfunkcjonalizowanych cząsteczkami heterocyklicznymi.

Mikrokrystaliczna celuloza (dalej oznaczana jako: Cell) oraz wybrane związki heterocykliczne zostały zakupione w firmie Sigma-Aldrich. Średni stopień polimeryzacji mikrokrystalicznej celulozy jest równy 230, masa molowa monomeru celulozy wynosi 324 g/mol, co daje masę cząsteczkową wynoszącą około 74520 g/mol. Średni rozmiar mikrokrystalitów w zakupionym materiale wynosi ok. 20 μm. Komercyjna mikrokrystaliczna celuloza posiada strukturę krystalograficzną Iβ (pochodzenie: bawełna) i stopień krystaliczności wynoszący 66%. Celuloza jako materiał silnie hydrofilowy absorbuje wodę z otoczenia. Zawartość wody w celulozie podana przez producenta wynosi około 5 %, co potwierdziły pomiary wagi próbki Cell przed i po osuszaniu, a także pomiary TGA i DSC (Rozdział 4.2.2.).

W związku z obecnością wody w zakupionej mikrokrystalicznej celulozie podjęto próby osuszenia materiału, a następnie jego funkcjonalizacji w celu uzyskania bezwodnych kompozytów przewodzących protony. Próby te zakończyły się niepowodzeniem, nie udało się zsyntezować żadnego kompozytu na bazie osuszonej celulozy. Prawdopodobnie struktura wiązań pierwszorzędowych, które mogą wiązać cząsteczki na powierzchni mikrokrystalitów, po osuszeniu matrycy „zapada się” uniemożliwiając przyłączenie do nich większych cząsteczek niż cząsteczki wody. Fakt ten sugeruje również, że cząsteczki heterocykliczne wiążą się do celulozy poprzez wodę, co zostanie wykazane w dalszych rozdziałach niniejszej rozprawy doktorskiej.

W Tabeli 4.1.1. wyszczególniono związki heterocykliczne wykorzystane do otrzymania kompozytów oraz ich podstawowe właściwości: masę molową –  $M_m$ , temperaturę topnienia –  $T_{top}$ , temperaturę wrzenia –  $T_{wrtz}$ , kwasowość –  $pK_a$ , moment dipolowy –  $\mu$ . Wybrane związki heterocykliczne: imidazol (Im), triazol (Tr) i benzimidazol (benzi), posiadają korzystne właściwości pod kątem tworzenia wiązań wodorowych i przewodzenia protonów. Dodatkowo przeprowadzono syntezę kompozytów

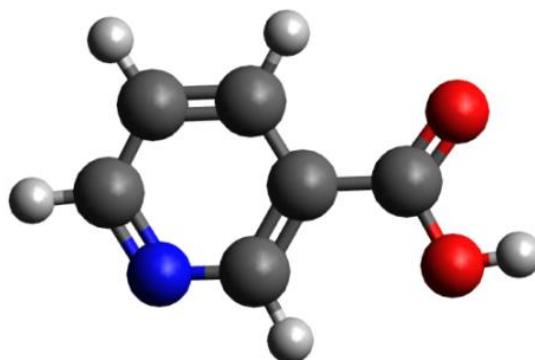
zawierających cząsteczki heterocykliczne: pirazol (Pir), oksazol (Ox), a także kwas nikotynowy (Nik).

Tabela 4.1.1. Porównanie właściwości wybranych związków heterocyklicznych [45, 47, 59].

Nazwa	M <sub>m</sub> (g/mol)	T <sub>top</sub> (°C)	T <sub>wrz</sub> (°C)	Wartość pK <sub>a</sub>	Wartość pK <sub>a</sub> sprzężonego kwasu zasady	μ (C · m)
<b>Imidazol</b> C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	68.07	90	257	14.52	7.10	18.6 × 10 <sup>-30</sup>
<b>Benzimidazol</b> C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	118.14	170	>360*	13.05	5.30	13.3 × 10 <sup>-30</sup>
<b>1,2,4-Triazol</b> C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N <sub>3</sub>	69.66	121	260	10.26	2.27	11.1 × 10 <sup>-30</sup>
<b>Pirazol</b> C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub>	68.07	70	187	14.00	2.52	4.9 × 10 <sup>-30</sup>
<b>Oksazol</b> C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> O	69.06	olej	95	—	0.8	4.7 × 10 <sup>-30</sup>

\* Karta charakterystyki substancji chemicznej firmy Sigma-Aldrich Sp. z o.o.

Kwas nikotynowy, C<sub>5</sub>H<sub>4</sub>NCOOH, czyli niacyna, jest związkiem zawierającym pirydynowy pierścień heterocykliczny (Rys. 4.1.1.). Jego masa molowa wynosi M<sub>m</sub> = 123.12 g/mol. Kwas nikotynowy, podobnie jak pirazol krystalizuje w postaci igieł. Kwasowość kwasu nikotynowego jest równa 2.07, natomiast kwasowość sprzężonego kwasu zasady – 4.75. Temperatura topnienia niacyny wynosi 237 °C, związek ulega sublimacji [15, 55, 149].



Rys. 4.1.1. Cząsteczka kwasu nikotynowego, czyli niacyny.

Tabela 4.1.2. przedstawia typowe rozpuszczalniki dla związków wykorzystanych w pracy. Wykonane syntezy przeprowadzono z użyciem wymienionych rozpuszczalników polarnych z wyjątkiem wody oraz niepolarnych. Niewykorzystanie wody wiąże się z silną hydrofilowością celulozy. Woda, jako rozpuszczalnik protonowy, mogłaby utrudnić

funkcjonalizację cząsteczkami heterocyklicznymi, ze względu na tworzenie wiązań wodorowych z celulozą i tym samym zajęcie dostępnych miejsc aktywnych. Rozpuszczalniki protonowe to związki, które posiadają w swej cząsteczce atom wodoru związany z atomem tlenu lub azotu. Dlatego, mają one możliwość tworzenia wiązań wodorowych. Mimo rozpuszczania reagentów, stabilizują one aniony, drastycznie zmniejszając ich reaktywność: zmniejsza się zasadowość anionu i jego nukleofilowość [15].

Tabela 4.1.2. Rozpuszczalniki związków wykorzystanych do syntezy kompozytów celulozowych.

Nazwa	Rozpuszczalniki
<b>Imidazol</b>	woda, chloroform, alkohol etylowy, eter etylowy, chlorek metylenu, aceton, benzen,
<b>Benzimidazol</b>	alkohol etylowy, zimna woda, eter etylowy
<b>1,2,4-Triazol</b>	woda, alkohol etylowy, eter etylowy, tetrahydrofuran, acetonitryl, benzen
<b>Pirazol</b>	woda, alkohol etylowy, alkohol metylowy, eter etylowy, chloroform, pirydyna, benzen
<b>Oksazol</b>	chloroform, pirydyna
<b>Niacyna</b>	woda, pirydyna, alkohol etylowy, eter etylowy

Syntezy przeprowadzano dla każdego rozpuszczalnika dla różnych stosunków molowych reszt glukozy do moli cząsteczek heterocyklicznych, w zakresie od 1:1 do 1:10. Na tej podstawie ustalono, że stosunek jednego mola reszt glukozy do dziesięciu moli cząsteczek heterocyklicznych (1:10) jest optymalnym stosunkiem molowym potrzebnym do otrzymania kompozytów celulozowych z największą ilością cząsteczek heterocyklicznych.

W Tabeli 4.1.3. przedstawione zostały właściwości rozpuszczalników użytych podczas syntez. Rozpuszczalniki wyróżnione kolorem niebieskim są rozpuszczalnikami polarnymi, kolorem czerwonym oznaczono niepolarny benzen, natomiast kolor czarny oznacza rozpuszczalniki słabo polarne [15, 55, 149]. Celuloza jest nierozpuszczalna w większości rozpuszczalników, w tym w chloroformie i tworzy w nim zawiesinę. Dlatego cząsteczki heterocykliczne mają możliwość przyłączania się jedynie do pierwszorzędowych grup funkcyjnych znajdujących się przy węglu C6 w łańcuchu polimerowym na powierzchni mikrokrystalicznych ziaren celulozy. Funkcjonalizacja jest możliwa jedynie w obszarach amorficznych na powierzchni mikrokrystalitów

celulozowych. Powody te ograniczają ilość cząsteczek heterocyklicznych, które mogą przyłączać się do matrycy celulozowej.

Tabela 4.1.3. Właściwości rozpuszczalników użytych do syntezy kompozytów celulozowych.

Nazwa rozpuszczalnika	M <sub>m</sub> (g/mol)	T <sub>top</sub> (°C)	T <sub>wrz</sub> (°C)	Rozpuszczalność w innych rozpuszczalnikach	μ (C · m)
Aceton CH <sub>3</sub> COOH <sub>3</sub>	58.08	-95	56	∞ w wodzie, alkoholu etylowym	9.2 × 10 <sup>-30</sup>
Acetonitryl CH <sub>3</sub> CN	41.05	-45	82	∞ w wodzie, alkoholu etylowym	13.1 × 10 <sup>-30</sup>
Alkohol etylowy C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	46.07	-115	78	∞ w wodzie, eterze etylowym, chloroformie	5.6 × 10 <sup>-30</sup>
Alkohol metylowy CH <sub>3</sub> OH	32.04	-98	65	∞ w wodzie, eterze etylowym, alkoholu etylowym	5.7 × 10 <sup>-30</sup>
Eter etylowy (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> O	74.12	-118	35	∞ alkoholu etylowym, chloroformie, s.r. w wodzie	3.8 × 10 <sup>-30</sup>
Benzen C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	78.12	6	80	∞ w alkoholu etylowym, eterze etylowym, acetonie, toluenie, b.s.r. w wodzie	0
Chlorek metylenu CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	84.93	-97	40	b.d.r. w alkoholu etylowym, eterze etylowym, s.r. w wodzie	5.2 × 10 <sup>-30</sup>
Chloroform CHCl <sub>3</sub>	119.37	-64	61	b.l.r. w alkoholu etylowym, eterze etylowym, s. r. w wodzie	3.8 × 10 <sup>-30</sup>
Pirydyna C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N	79.10	-42	116	∞ w wodzie, eterze etylowym, alkoholu etylowym	7.5 × 10 <sup>-30</sup>
Tetrahydrofuran C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O	72.11	-108	66	w alkoholu etylowym, acetonie, benzenie	5.8 × 10 <sup>-30</sup>

Oznaczenia do Tabeli 4.1.3.: r. – rozpuszczalny, b. – bardzo, ł. – łatwo, s. – słabo, ∞ – miesza się w każdym stosunku.

W Tabeli 4.1.4. zestawiono zsyntezowane kompozyty celulozowe z użytymi do ich syntezy rozpuszczalnikami. Przedstawiono rozpuszczalniki, których użycie umożliwiło funkcjonalizację powierzchni matrycy celulozowej. Próby syntez z pozostałymi rozpuszczalnikami, wymienionymi w Tabeli 4.1.2., nie przyniosły rezultatów. W Tabeli 4.1.4. n oznacza średnią ilość reszt glukozy, na jaką przypada jedna cząsteczka heterocykliczna w danym kompozycie. Można zauważyć, że kompozyty zawierające najwięcej cząsteczek heterocyklicznych uzyskano przy użyciu rozpuszczalników aprotowych (aprotycznych), czyli takich rozpuszczalników polarnych i słabo polarnych, które nie posiadają atomu wodoru związanego z azotem bądź tlenem. Rozpuszczalniki aprotowe silniej solwują kationy i nie tworzą wiązań wodorowych z celulozą. Odsłonięty anion jest bardziej zasadowy i silniej nukleofilowy [15]. Właściwości rozpuszczalników związane są ponadto ze stałą dielektryczną,

która w różnym stopniu wpływa na dysocjację rozpuszczonych związków. Można oceniać, że woda i etanol mają silniejszy charakter donorowy, w stosunku do protonu, niż pirydyna [52].

Tabela 4.1.4. Zestawienie zsyntezowanych kompozytów celulozowych wraz z użytymi rozpuszczalnikami i zawartością cząsteczek heterocyklicznych.

Związek heterocykliczny	L.p.	Nazwa kompozytu	Użyty rozpuszczalnik	n
imidazol	1.	5Cell-Im	chloroform	5.4
	2.	14Cell-Im	chlerek metylenu	14.6
	3.	38Cell-Im	aceton	38.4
triazol	4.	34Cell-Tr	tetrahydrofuran	34.6
	5.	76Cell-Tr	acetonitryl	76.1
benzimidazol	6.	Cell-benzi	alkohol etylowy	516.0
pirazol	7.	24Cell-Pir	chloroform	24.3
	8.	65Cell-Pir	pirydyna	65.3
	9.	162Cell-Pir	metanol	162.1
oksazol	10.	60Cell-Ox	pirydyna	60.0
	11.	166Cell-Ox	chloroform	166.7
niacyna	12.	6Cell-Nik	pirydyna	6.5

Każdy otrzymany związek był badany za pomocą analizy elementarnej w celu potwierdzenia przyłączenia się cząsteczek heterocyklicznych do matrycy celulozowej. W rozdziale 4.2.1. przedstawione są szczegółowe wyniki analizy elementarnej. Na ich podstawie oszacowano średnią ilość reszt glukozy, n. Nazwy zsyntezowanym próbkom nadano zgodnie z liczbą glukozy n, np. nazwa 5Cell-Im oznacza, że jedna cząsteczka imidazolu przypada średnio na 5 reszt glukozy z łańcucha celulozy.

Uzyskano kompozyty, w formie białych proszków, na bazie celulozy sfunkcjonalizowanej imidazolem (Cell-Im), triazolem (Cell-Tr), pirazolem (Cell-Pir), oksazolem (Cell-Ox) oraz niacyną (Cell-Nik). Ponadto otrzymano także związek zawierający benzimidazol (Cell-benzi). Niestety dla związku Cell-benzi uzyskano śladową zawartość benzimidazolu w materiale. Jedynie synteza z zastosowaniem alkoholu etylowego zakończyła się przyłączeniem cząsteczek benzimidazolu. Jednakże obliczona ilość reszt glukozy, na które przypada jedna cząsteczka benzimidazolu w związku, wynosiła zaledwie 516 reszt glukozy. Przyczyną braku funkcjonalizacji matrycy celulozowej i tak niskiej zawartości benzimidazolu w próbce może być zawada przestrzenna (steryczna). Oznacza to, że ze względu na rozmiar cząsteczki benzimidazolu, zawierającej pierścień benzenowy, nie ma ona dostępu do potencjalnego miejsca

aktywnego, czyli pierwszorzędowej grupy OH przy węglu C6 w łańcuchu celulozy. Należy również podkreślić fakt, że benzimidazol jest słabo rozpuszczalny w wymienionych rozpuszczalnikach. W związku z brakiem funkcjonalizacji matrycy celulozowej, materiał Cell-benzi nie podlegał dalszym badaniom.

Najwięcej cząsteczek heterocyklicznych zawierają kompozyty na bazie celulozy sfunkcjonalizowanej imidazolem. Dzięki zastosowaniu różnych rozpuszczalników do syntez, dla kompozytu Cell-Im uzyskano trzy próbki ze stosunkowo wysoką zawartością cząsteczek heterocyklicznych.

Procedura syntezy zostanie przedstawiona na przykładzie kompozytu zawierającego najwięcej cząsteczek heterocyklicznych w swojej objętości, czyli związku 5Cell-Im. Komercyjnie dostępny polikrystaliczny imidazol 1.904 g (28 mmol) został rozpuszczany w 50 mL chloroformu. Następnie, podczas mieszania, dodawano do roztworu 1.000 g (5.6 mmol) mikrokrystalicznej celulozy. Mieszanie roztworu w temperaturze pokojowej trwało 1 godzinę. Przez kolejną godzinę roztwór poddano mieszaniu w płuczce ultradźwiękowej w temperaturze 30 °C. Następnie zawiesinę odsączono pod zmniejszonym ciśnieniem. Pozostałość przemyto dużą ilością chloroformu, a następnie suszono przez 2 godziny w 40 °C. W wyniku tej procedury otrzymano około 1 g kompozytu w postaci białego proszku. Analogicznie przebiegała synteza pozostałych kompozytów z wykorzystaniem innych rozpuszczalników. Zsyntezowano również związek 5Cell-Im-<sup>15</sup>N zawierający imidazol z izotopem azotu <sup>15</sup>N, na potrzeby pomiarów za pomocą spektroskopii rezonansu magnetycznego <sup>15</sup>N NMR. Kompozyt 5Cell-Im-<sup>15</sup>N posiadał taki sam skład chemiczny jak jego odpowiednik niezawierający izotopu <sup>15</sup>N, 5Cell-Im.

## **4.2. Wyniki badań i ich interpretacja**

### **4.2.1. Budowa kompozytów celulozowych, określenie składu chemicznego i stopnia krystaliczności**

W celu określenia składu chemicznego oraz struktury zsyntezowanych kompozytów celulozowych wykonano pomiary za pomocą analizy elementarnej, dyfrakcji rentgenowskiej i obrazowania SEM.

Tabela 4.2.1. przedstawia skład chemiczny zsyntezowanych kompozytów celulozowych uzyskany za pomocą analizy elementarnej. Zawartość wagowa heterocykli



została obliczona na podstawie uzyskanych wyników zawartości procentowej pierwiastków chemicznych w badanych próbkach. Dla kompozytów zawierających imidazol otrzymano próbkę z największą zawartością cząsteczek heterocyklicznych, 7.72% wagowych. Jak zostanie wykazane w następnych rozdziałach, kompozyt ten posiada interesujące właściwości.

Tabela 4.2.1. Skład chemiczny zsyntezowanych kompozytów celulozowych otrzymany za pomocą analizy elementarnej oraz zawartość wagowa heterocykli w kompozytach.

<b>Próbka</b>	<b>Zawartość węgla (%)</b>	<b>Zawartość wodoru (%)</b>	<b>Zawartość azotu (%)</b>	<b>Zawartość tlenu (%)</b>	<b>Zawartość wagowa heterocykli (%)</b>
5Cell-Im	43.93	7.93	2.95	45.19	7.72
14Cell-Im	43.37	7.73	1.15	47.75	2.87
38Cell-Im	43.05	8.02	0.45	48.48	1.09
34Cell-Tr	43.08	7.28	0.74	48.91	1.22
76Cell-Tr	42.88	7.19	0.34	49.60	0.56
24Cell-Pir	42.94	5.77	0.70	50.59	1.70
65Cell-Pir	42.86	5.83	0.26	51.04	0.64
162Cell-Pir	42.40	5.93	0.11	51.55	0.26
60Cell-Ox	42.73	5.93	0.14	51.20	0.71
166Cell-Ox	42.41	5.93	0.05	51.61	0.26
6Cell-Nik	44.42	5.60	1.19	48.79	10.47

Nazwy otrzymanych kompozytów są oznaczone zgodnie z ilością reszt glukozy, na jakie przypada jedna cząsteczka heterocykliczna (Tabela 4.2.2.). Próbka 5Cell-Im, zawiera średnio jedną cząsteczkę imidazolu na 5.4 reszt glukozy znajdujących się w objętości badanego materiału. Średnia ilość reszt glukozy w mikrokryształicy celulozy o wielkości ziarna 20  $\mu\text{m}$ , została oszacowana na około  $5.94 \times 10^{13}$ , przy uwzględnieniu stopnia krystaliczności kompozytu na poziomie 66%, co jest potwierdzone przez dyfraktogramy XRD (Rys. 4.2.1.). Ta informacja, wraz z wynikami uzyskanymi z analizy elementarnej, pozwoliła oszacować liczbę cząsteczek heterocyklicznych przypadających średnio na jedno ziarno celulozy (Tabela 4.2.2.).

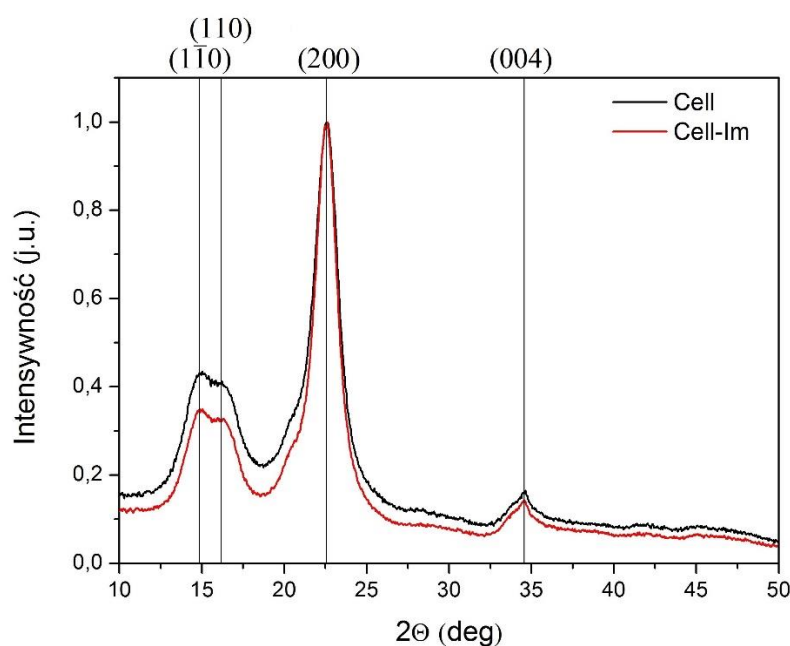
Tabela 4.2.2. Średnia ilość reszt glukozy przypadająca na jedną cząsteczkę heterocykliczną, ilość heterocykli przypadająca na ziarno celulozy o wymiarach ok. 20 μm, a także ilość utworzonych przez heterocykle monowarstw na powierzchni mikrokrystalitu.

L.p.	Próbka	n	Ilość heterocykli przypadająca na ziarno celulozy	Ilość monowarstw
1.	5Cell-Im	5.4	$1.09 \times 10^{13}$	0.91
2.	14Cell-Im	14.6	$4.06 \times 10^{12}$	0.34
3.	38Cell-Im	38.4	$1.55 \times 10^{12}$	0.13
4.	34Cell-Tr	34.6	$1.80 \times 10^{12}$	0.15
5.	76Cell-Tr	76.1	$8.25 \times 10^{11}$	0.07
6.	Cell-benzi	516	$1.15 \times 10^{11}$	0.01
7.	24Cell-Pir	24.3	$2.48 \times 10^{12}$	0.21
8.	65Cell-Pir	65.3	$9.14 \times 10^{11}$	0.08
9.	162Cell-Pir	162.1	$3.67 \times 10^{11}$	0.03
10.	60Cell-Ox	60.0	$9.90 \times 10^{11}$	0.08
11.	166Cell-Ox	166.7	$3.58 \times 10^{11}$	0.03
12.	6Cell-Nik	6.5	$0.99 \times 10^{13}$	0.83

Jak opisano w Rozdziale 2.2.2., dla czystej celulozy z zawartością 3% wagowych wody, każda cząsteczka wody tworzy na powierzchni mikrokrystalitu pojedyncze wiązanie do grupy hydroksylowej znajdującej się przy węglu C6. Takie pokrycie powierzchni odpowiada istnieniu pojedynczej monowarstwy wody na mikrokrystalicie celulozy, a oszacowana ilość miejsc aktywnych tzn. takich, do których istnieje możliwość związania cząsteczek wody lub heterocykli, wynosi wtedy około  $10^{21}$  miejsc na gram. Miejsce aktywne na powierzchni celulozy odpowiada grupie hydroksylowej przy węglu C6. Ilość miejsc aktywnych, przypadających średnio na pojedyncze ziarno, jest w przybliżeniu równa  $12 \times 10^{12}$ . W Tabeli 4.2.2. znajduje się wyznaczona na tej podstawie ilość monowarstw przypadających na określoną zawartość cząsteczek heterocyklicznych w kompozytach celulozowych. Można zauważyć, że dla próbki 5Cell-Im, sieć tworzona przez cząsteczki imidazolu związane z cząsteczkami wody znajdującymi się na powierzchni mikrokrystalitów celulozowych pokrywa tą powierzchnię w największym stopniu, tworząc 0.91 monowarstwy. Jak zostanie udowodnione w Rozdziale 4.2.3. pokrycie mikrokrystalitów celulozowych jest odpowiedzialne za właściwości przewodzące otrzymanych kompozytów.

W celu zbadania struktury kompozytów wykonano pomiary XRD czystej mikrokrystalicznej celulozy, a także kompozytu zawierającego największą ilość cząsteczek heterocyklicznych (5Cell-Im). Wyniki zestawiono na Rys. 4.2.1. Podobieństwo między otrzymanymi dyfraktogramami wskazuje, że stopień krystaliczności polimerowego

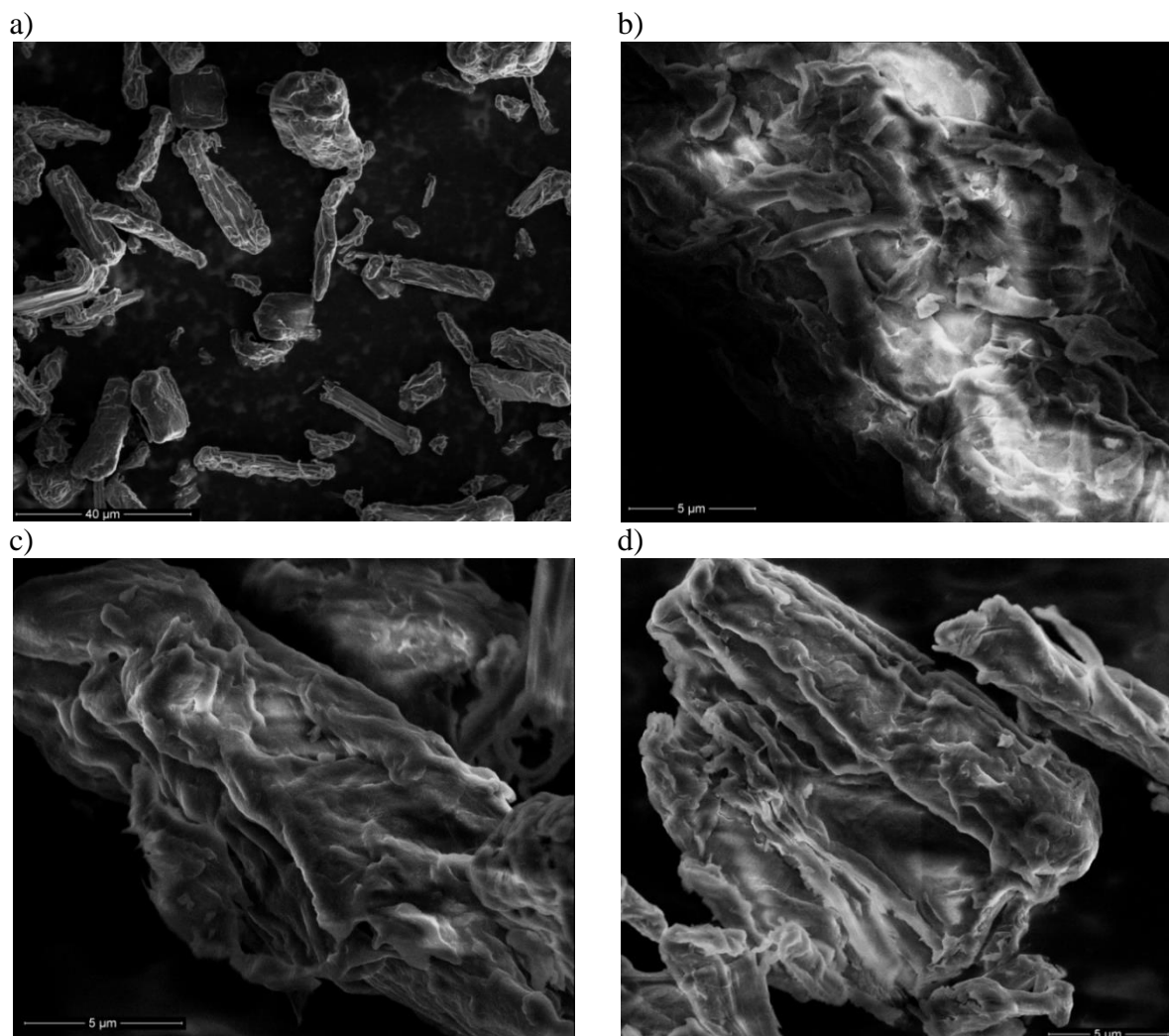
kompozytu nie różni się od stopnia krystaliczności czystej mikrokrystalicznej celulozy (około 66%). Brak zmian w stopniu krystaliczności dla próbki celulozy w porównaniu z kompozytem, świadczy o jej nierozpuszczalności w użytym podczas syntezy rozpuszczalniku. Heterocykle mogą przyłączać się do powierzchni mikrokrystalitów celulozy powlekając ją i nie penetrują objętości ziaren. Ponadto, brak widocznych nowych sygnałów na dyfraktogramie otrzymanym dla kompozytu 5Cell-Im, jest dowodem na to, że cząsteczki heterocykliczne są dobrze rozdyspergowane w matrycy polimerowej. Nie tworzą one krystalitów, które powodowałyby powstawanie nowych sygnałów na dyfraktogramie otrzymanym dla próbki kompozytu, pomimo faktu użycia do syntezy polikrystalicznego imidazolu. Oznacza to, że został on dobrze rozpuszczony i nie krystalizuje na powierzchni. Otrzymane dyfraktogramy potwierdzają również rodzaj użytej celulozy jako I $\beta$ , która reprezentuje grupę przestrzenną P2<sub>1</sub> (Tabela 2.2.2) [21, 150].



Rys. 4.2.1. Dyfraktogram rentgenowski dla próbek czystej celulozy i kompozytu 5Cell-Im.

W celu obrazowania powierzchni kompozytów i ziaren celulozy wykorzystano technikę SEM. Porównanie otrzymanych obrazów dla próbki czystej celulozy oraz kompozytu 5Cell-Im przedstawiono na Rys. 4.2.2. Próbki były badane z tym samym, niskim napięciem przyspieszającym elektrony wynoszącym 5.00 kV. Powierzchnia mikrokrystalicznej celulozy pod wpływem wiązki elektronowej ulegała topnieniu. Celuloza jest materiałem nieprzewodzącym, a obraz uzyskany za pomocą mikroskopii

SEM „pływie” na skutek ładowania jej powierzchni. Natomiast powierzchnia kompozytu wykazuje mniejsze ładowanie elektryczne. Oznacza to, że dzięki funkcjonalizacji cząsteczkami heterocyklicznymi dochodzi do zmian właściwości powierzchni. Jest to kolejny dowód na to, że cząsteczki heterocykliczne podczas syntezy powlekają powierzchnię matrycy polimerowej, nie wnikając w jej objętość.



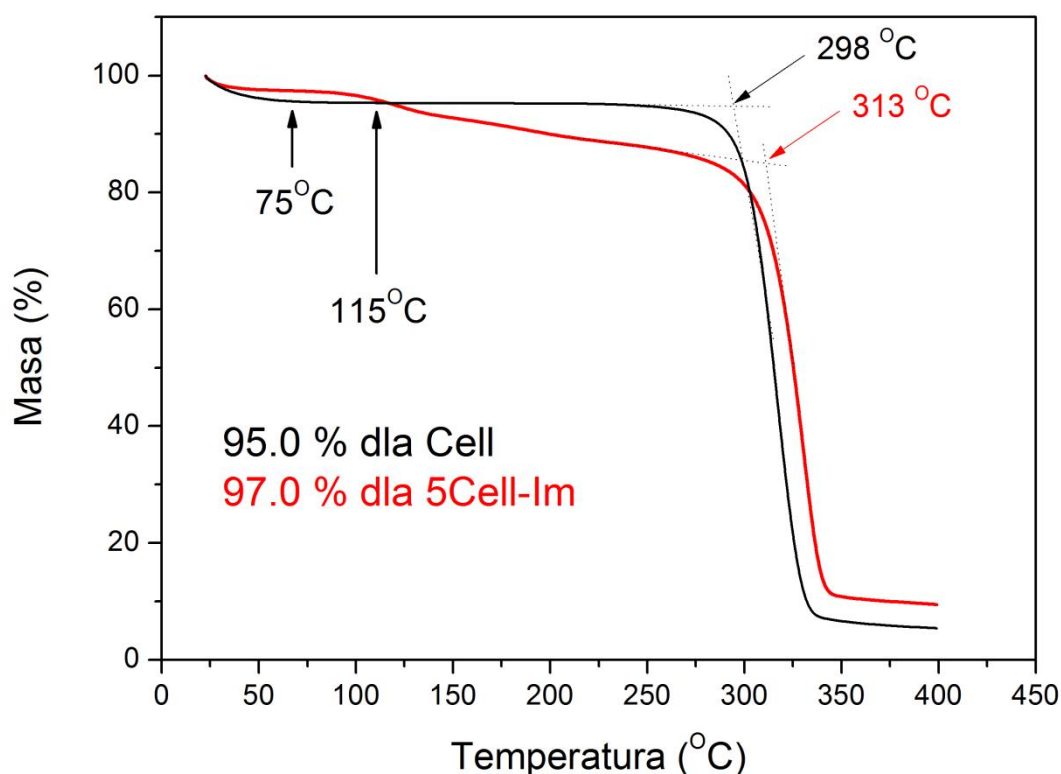
Rys. 4.2.2. Obrazy uzyskane za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej dla próbki: a) 5Cell-Im z powiększeniem 2000-krotnym, b) czystej mikrokrystalicznej celulozy z powiększeniem 11000-krotnym, a także kompozytu 5Cell-Im z powiększeniem c) 14000 oraz d) 11000-krotnym.

Zawartość wody w czystej celulozie oszacowano na poziomie 3-5%, poprzez pomiary wagi próbek osuszanych i nieosuszanych, a także dzięki pomiarom TGA i DSC, których wyniki są prezentowane w Rozdziale 4.2.2. Próby funkcjonalizacji osuszonej celulozy nie powiodły się. Oznacza to, że funkcjonalizacja powierzchni ziaren celulozy cząsteczkami heterocyklicznymi jest możliwa dzięki tworzeniu przez te cząsteczki wiązań wodorowych z wodą zlokalizowaną na powierzchni ziaren.

Ten fakt potwierdzają wyniki spektroskopii FTIR, a także wyniki uzyskane za pomocą eksperymentu HETCOR, które zostaną przedstawione w Rozdziałach 4.2.2. oraz 4.2.6.

#### 4.2.2. Właściwości termiczne

W celu zbadania właściwości termicznych zsyntezowanych kompozytów celulozowych wykonano pomiary TGA oraz DSC. Wyniki uzyskane dla kompozytów celulozowych zawierających imidazol zostały opublikowane w pracach [152, 153]. Rys. 4.2.3. przedstawia krzywe uzyskane za pomocą analizy termogravimetrycznej dla próbki kompozytu z największą ilością cząsteczek imidazolu, 5Cell-Im (czerwona linia) oraz czystej mikrokrystalicznej celulozy, Cell (czarna linia). Badania przeprowadzono w zakresie temperatur od temperatury pokojowej do temperatury 400 °C z szybkością grzania wynoszącą 2.5 °C/min. Wyniki przedstawione w tym rozdziale były prezentowane w publikacjach [152, 153].

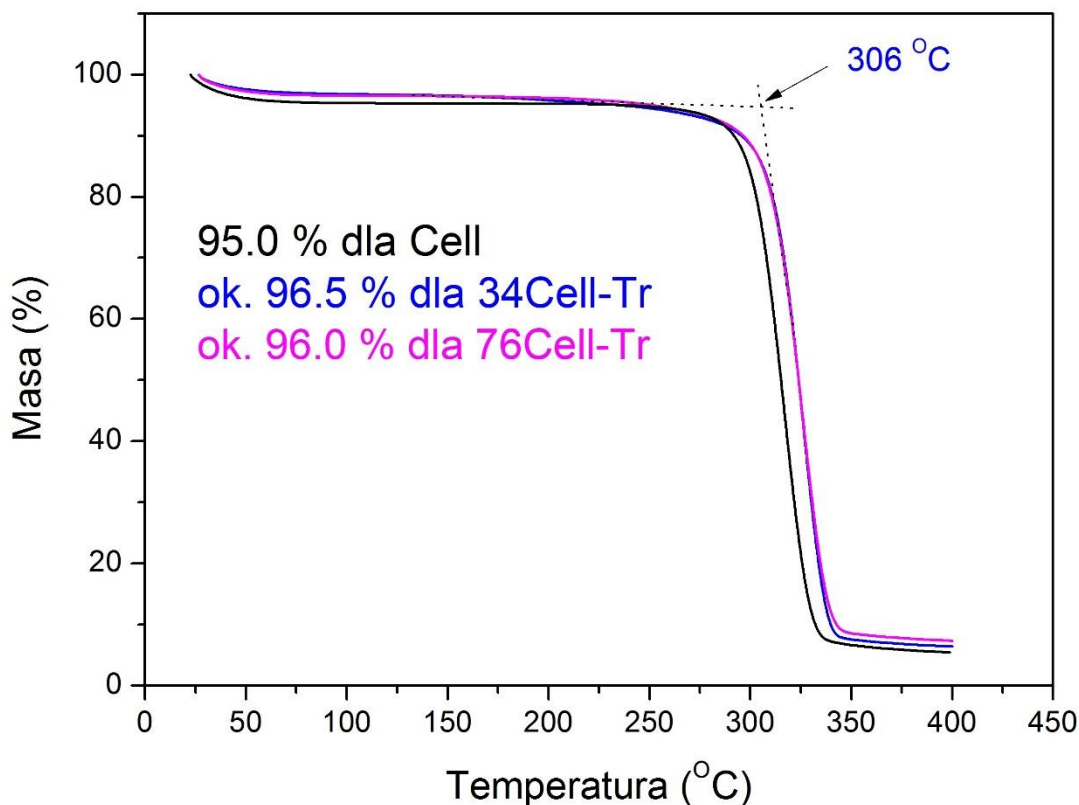


Rys. 4.2.3. Termogravy TGA dla próbek Cell oraz 5Cell-Im.

Zaadsorbowana na powierzchni mikrokrystalicznych ziaren celulozy wilgoć i woda słabo związana odparowuje z próbki czystej celulozy do temperatury około 75 °C. Jej zawartość wynosi około 5 % wagowych, co zgadza się z danymi przedstawianymi

przez producenta i wcześniejszymi pomiarami wagi próbki Cell osuszonej i nieosuszonej. Podobnie jak dla próbki Cell, pierwszy ubytek masy dla kompozytu 5Cell-Im jest związany z odparowywaniem wilgoci oraz słabo związanej wody z materiału. Początkowa utrata masy dla próbki 5Cell-Im wynosząca około 3 %, obserwowana jest wraz ze wzrostem temperatury od temperatury pokojowej do około 115 °C. Zawartość wagowa wody w materiale kompozytu zmniejszyła się w porównaniu do zawartości wody dla matrycy celulozowej. Powyżej temperatury 115 °C następuje dwuetapowy proces degradacji termicznej związku 5Cell-Im. Pierwszy etap polega na odparowywaniu z badanego materiału wody silnie związanej oraz termicznej, częściowej dekompozycji kompozytu. Dochodzi do zrywania sieci wiązań wodorowych utworzonej pomiędzy łańcuchami celulozy, a cząsteczkami wody i heterocyklami. W rezultacie następuje powolny ubytek cząsteczek imidazolu z kompozytu. Drugi etap procesu degradacji, jest związany z dekompozycją pozostałej matrycy celulozowej. Ekstrapolowana temperatura, w której rozpoczyna się ten proces (zdefiniowana w sposób pokazany na Rys. 4.2.3.) wynosi 313 °C i jest o 15 °C wyższa niż dla czystej celulozy (298 °C). Wzrost stabilności termicznej kompozytu 5Cell-Im, w porównaniu z czystą celulozą, wiążemy z formowaniem się sieci wiązań wodorowych między cząsteczkami imidazolu a grupami OH celulozy znajdującymi się na powierzchni mikrokryształicznych ziaren.

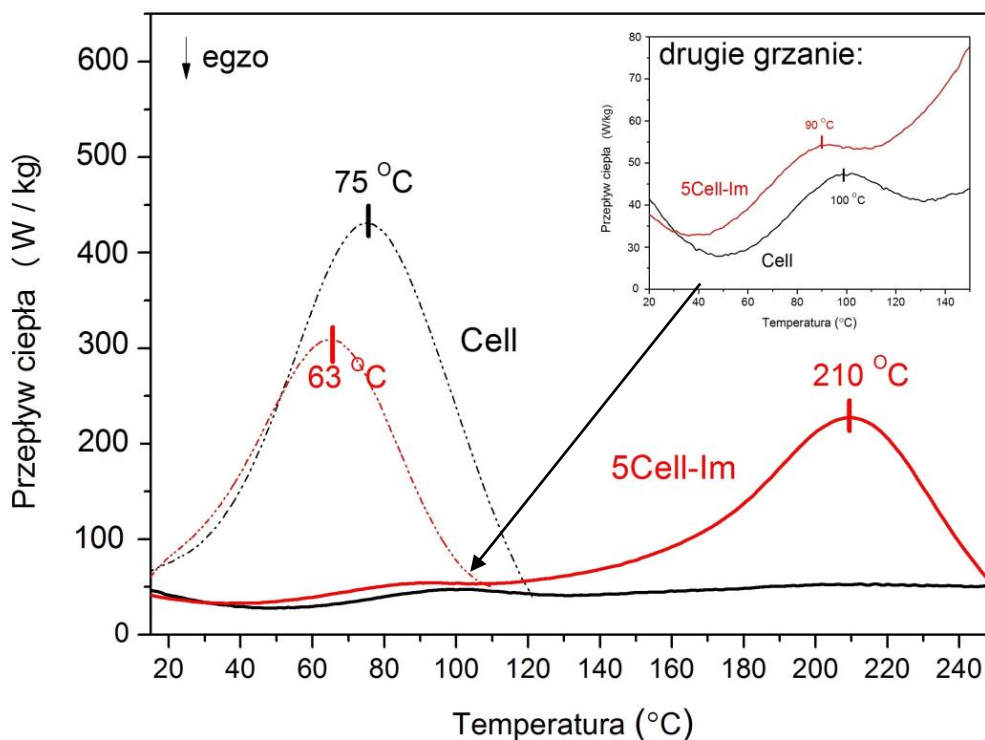
Na Rys. 4.2.4. pokazano porównanie wyników TGA dla kompozytów z różną zawartością cząsteczek triazolu dla próbek 34Cell-Tr (niebieska linia), 76Cell-Tr (różowa linia) oraz dla próbki Cell (czarna linia). Zawartość wody słabo związanej dla próbek Cell-Tr jest większa niż dla kompozytu zawierającego imidazol, co jest związane z mniejszą ilością cząsteczek triazolu w kompozytach i wynosi dla próbki 34-Cell-Tr około 3.5 %, a dla próbki 76Cell-Tr około 4 %. Można zauważyć, że zawartość wody słabo związanej maleje wraz ze wzrostem liczby cząsteczek heterocyklicznych w kompozycie. Funkcjonalizacja powierzchni mikrokryształicznej celulozy podnosi również temperaturę dekompozycji związków. Temperatura ta jest zależna od rodzaju i ilości domieszki cząsteczek heterocyklicznych. Dla obydwu kompozytów Cell-Tr, temperatura degradacji matrycy wzrosła o 8 °C i wynosi około 306 °C. Zatem już niewielka domieszka cząsteczek heterocyklicznych umożliwia podwyższenie temperatury degradacji kompozytów celulozowych w porównaniu z czystą matrycą Cell.



Rys. 4.2.4. Porównanie wyników TGA dla próbek Cell oraz kompozytów Cell-Tr.

Pomiary za pomocą skaningowej kalorymetrii różnicowej były wykonywane według dwóch procedur. Pierwsza procedura zawierała dwa cykle grzania. Pierwszy cykl grzania (linie przerywane na rysunkach poniżej) odbywał się od temperatury 5 °C do 130 °C. Następnie próbkę wygrzewano przez 30 minut i chłodzono do temperatury 5 °C. Drugi cykl grzania (linie ciągłe na rysunkach) obejmował zakres temperatur od temperatury 5 °C do 250 °C. Wartości entalpii ( $\Delta H$ ) obserwowanych procesów dla badanych próbek oraz odpowiadające im temperatury (T), obliczone z wykresów DSC uzyskanych za pomocą pierwszej procedury są przedstawione w Tabeli. 4.2.3. Druga procedura odbywała się poprzez grzanie badanego materiału od temperatury 5 °C do 250 °C, następnie jego chłodzenie do 5 °C i ponowne grzanie do 250 °C. Porównanie wyników uzyskanych za pomocą tych dwóch procedur są przedstawione w Tabeli 4.2.4. Przeprowadzono co najmniej dwukrotne pomiary dla każdej próbki za pomocą obydwu procedur. Szybkości grzania i chłodzenia wynosiły 10 °C/min.

Termogramy DSC dla próbki 5Cell-Im oraz czystej Cell, zostały przedstawione na Rys. 4.2.5. Dla obydwu próbek, pomiary były przeprowadzane za pomocą pierwszej procedury grzania i chłodzenia.



Rys. 4.2.5. Porównanie termogramów DSC otrzymanych dla próbek Cell (czarne linie) i 5Cell-Im (czerwone linie), otrzymanych za pomocą pierwszej procedury obejmującej cykl pierwszego grzania (linie przerywane) oraz drugiego grzania (linie ciągłe).

Podczas pierwszego cyklu grzania występuje szeroki, endotermiczny pik, którego maksimum dla próbki Cell znajduje się w temperaturze 75 °C, natomiast dla próbki kompozytu 5Cell-Im w temperaturze 63 °C. Piki te są związane z procesem odparowywania zaadsorbowanej wilgoci i słabo związanej wody z powierzchni mikrokrystalitów. Entalpia tego procesu,  $\Delta H$ , obliczona z intensywności integralnej odpowiednich pików, jest równa 45.0 J/g dla próbki kompozytu i 100.0 J/g dla celulozy (Tabela 4.2.3.). Mniejsza wartość entalpii może świadczyć o mniejszej zawartości wody w Cell-Im w porównaniu z Cell lub/i o sposobie wiązania cząsteczek imidazolu do matrycy polimerowej poprzez cząsteczki wody. Badania wykonane za pomocą spektroskopii FTIR potwierdziły fakt, że wodę przyłączoną do celulozy i związaną z imidazolem trudniej odparować z materiału (Rozdział 4.2.3.).

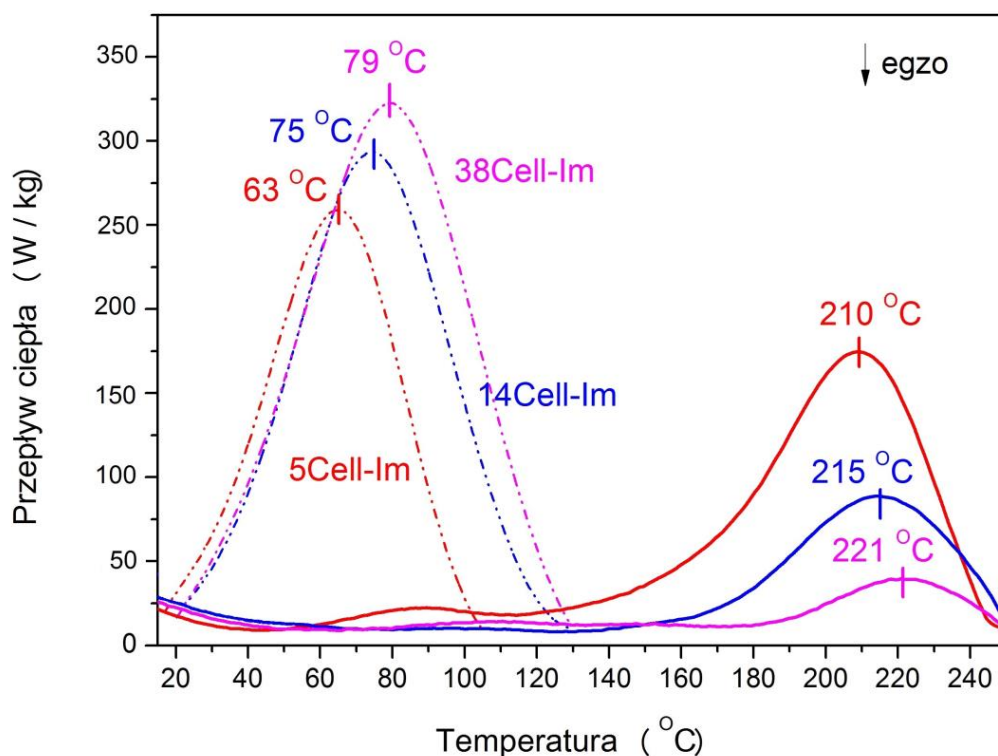
Podczas drugiego cyklu grzania dla próbki Cell (ciągła, czarna linia) uwidacznia się szeroki endotermiczny pik w zakresie temperatur 50-130 °C z maksimum znajdującym się w 100 °C (Rys. 4.2.5.). Pik ten odpowiada za odparowywanie wody silnie związanej z łańcuchami celulozy. Woda silnie związana odparowuje w wyższej temperaturze niż słabo związana, gdyż do jej odparowania potrzebne jest dostarczenie do próbki większej energii termicznej. Intensywność integralna piku, czyli entalpia zachodzącego



procesu proporcjonalna do zawartości silnie związanej wody, jest dużo mniejsza niż dla wody słabo związanej i równa się 1.7 J/g. Uzyskane wyniki pokazują, że ogrzewanie czystej mikrokryształicznej celulozy do temperatury 130 °C podczas pierwszego cyklu grzania, nie powoduje odparowania całej wody znajdującej się w próbce, z powodu występowania różnic w sile wiązania wody w tym hydrofilowym polimerze. Zawartość wody w czystej celulozie oszacowano na poziomie 5%. Wyniki pomiaru wagi próbki, przed i po osuszaniu pokrywają się z uzyskanymi za pomocą metody TGA, a także z wynikami warzenia próbek przed i po pomiarze DSC, wykonywanym dla pierwszego cyklu grzania.

Na wstawionym rysunku (Rys. 4.2.5.), dla kompozytu 5Cell-Im (ciągła czerwona linia) podczas drugiego grzania również obserwujemy szeroki, endotermiczny pik odpowiadający odparowaniu silnie związanej wody. Maksimum tego piku znajduje się w temperaturze 90 °C, a obliczona entalpia jest równa 1.5 J/g. Obniżenie temperatury parowania silnie związanej wody w porównaniu z czystą matrycą celulozową, może świadczyć o przegrupowaniu sieci wiązań wodorowych pod wpływem funkcjonalizacji polimeru cząsteczkami heterocyklicznymi. Podczas drugiego cyklu grzania dla próbki kompozytu uwidacznia się dodatkowo, szeroki endotermiczny pik w zakresie temperatur 110-250 °C, niewystępujący dla próbki czystej celulozy. Pik ten jest związany z ubytkiem cząsteczek imidazolu z kompozytu 5Cell-Im. Odpowiadająca temu procesowi wartość entalpii wynosi 58 J/g. Badania DSC potwierdzają fakt przyłączania się cząsteczek heterocyklicznych do matrycy polimerowej.

Na Rys. 4.2.6. przedstawione zostało porównanie termogramów DSC otrzymanych za pomocą takiej samej procedury, dla próbek trzech kompozytów celulozowych zawierających imidazol: 5Cell-Im (linie czerwone), 14Cell-Im (linie niebieskie) oraz 38Cell-Im (linie różowe). Linie przerywane przedstawiają pierwszy cykl grzania, a linie ciągłe drugi cykl grzania. Entalpie procesu parowania słabo związanej wody podczas pierwszego cyklu grzania są proporcjonalne do jej zawartości i przedstawione w Tabeli 4.2.3. Podczas drugiego cyklu grzania można również zaobserwować szerokie piki endotermiczne znajdujące się w przedziale temperatur od 60 °C do 130 °C, związane z odparowywaniem z próbek silnie związanej wody. Natomiast dla drugiego cyklu grzania i pików związanych z dekompozycją związków, polegającą na ubytku cząsteczek imidazolu, entalpia procesu maleje wraz z zawartością heterocykli w kompozytach. Maksima tych pików znajdują się powyżej 200 °C. Parametry procesów zostały zestawione w Tabeli 4.2.3.

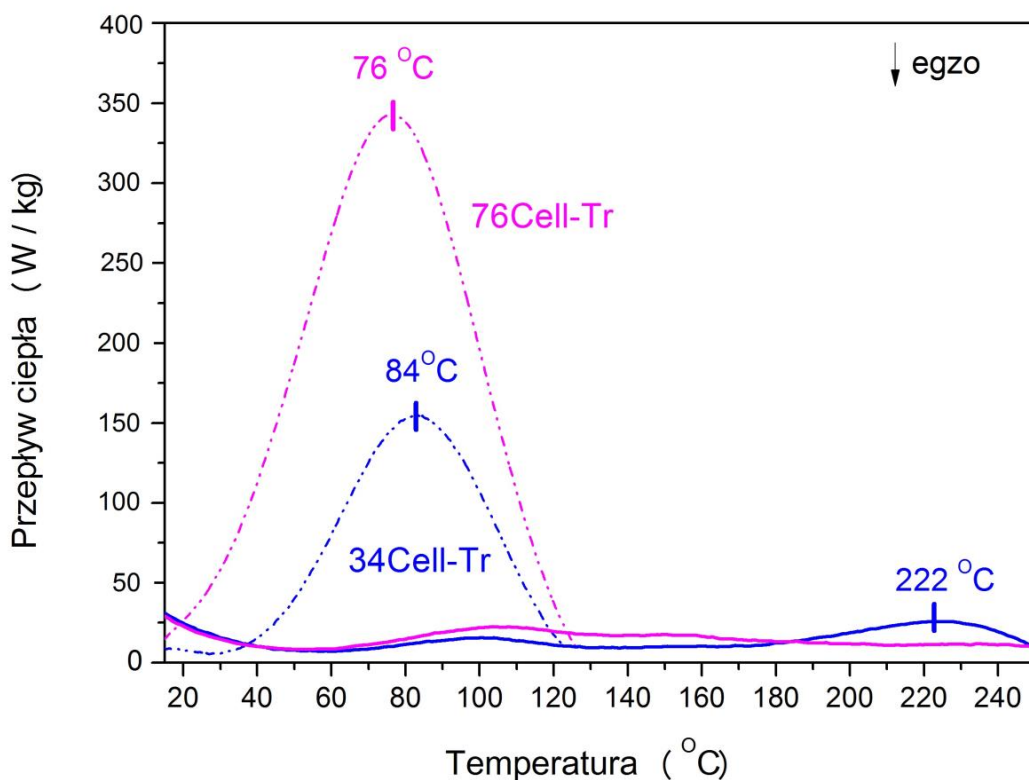


Rys. 4.2.6. Porównanie wyników DSC otrzymanych dla zsyntezowanych kompozytów celulozowych Cell-Im za pomocą pierwszej procedury: liniami przerywanymi oznaczono pierwsze cykle grzania kompozytów, natomiast liniami ciągłymi drugie cykle grzania. Próbkę została oznaczona kolorami: 5Cell-Im kolorem czerwonym, 14Cell-Im kolorem niebieskim oraz 38Cell-Im kolorem różowym.

Tabela 4.2.3. Wyniki uzyskane za pomocą pierwszej procedury pomiarów DSC.

Opis	Wielkość fizyczna	Cell	5Cell-Im	14Cell-Im	38Cell-Im	34Cell-Tr	76Cell-Tr
Pierwszy cykl grzania: <b>słabo związana woda</b>	T (°C)	75	63	75	79	84	76
	$\Delta H$ (J / g)	100.0	45.0	70.2	100.3	50.1	81.1
Drugi cykl grzania: <b>silnie związana woda</b>	T (°C)	100	90	96	112	97	107
	$\Delta H$ (J / g)	1.7	1.5	ok. 0.2	0.5	1.1	1.3
Drugi cykl grzania: <b>heterocykle</b>	T (°C)	brak	210	215	221	222	brak
	$\Delta H$ (J / g)	brak	58.4	24.1	7.3	4.1	brak
Początkowa zawartość wody		5.0 %	3.0 %	3.5 %	4.0 %	3.5 %	4.0 %

Na Rys. 4.2.7. przedstawiono termogramy uzyskane dla dwóch zsyntezowanych próbek kompozytów Cell-Tr podczas pierwszego cyklu grzania (linie przerywane) oraz drugiego cyklu grzania (linie ciągłe). Podobnie jak dla wyników uzyskanych dla kompozytów Cell-Im, zawartość słabo związanej wody maleje wraz ze wzrostem ilości cząsteczek heterocyklicznych. Termogram uzyskany dla próbki 76Cell-Tr zawierającej mniejszą zawartość triazolu, jest zbliżony do termogramów uzyskanych dla próbki mikrokrystalicznej celulozy. W pierwszym cyklu grzania temperatura, w której występuje maksimum pik odpowiadającego odparowaniu słabo związanej wody jest tylko o 1 stopień większa od wartości uzyskanej dla czystej matrycy Cell i wynosi 76 °C. Podczas drugiego cyklu grzania obserwujemy natomiast szerszy niż dla próbki Cell pik endotermiczny w przedziale od 60 do 180 °C, który jest odpowiedzialny, za odparowywanie silnie związanej wody, ale także prawdopodobnie cząsteczek triazolu. Dla próbki 76Cell-Tr, przeciwnie niż dla kompozytu 34Cell-Tr i wcześniej prezentowanych wyników dla kompozytów Cell-Im, na termogramie nie uwidacznia się pik powyżej 200 °C, odpowiadający ubytkowi cząsteczek heterocyklicznych.

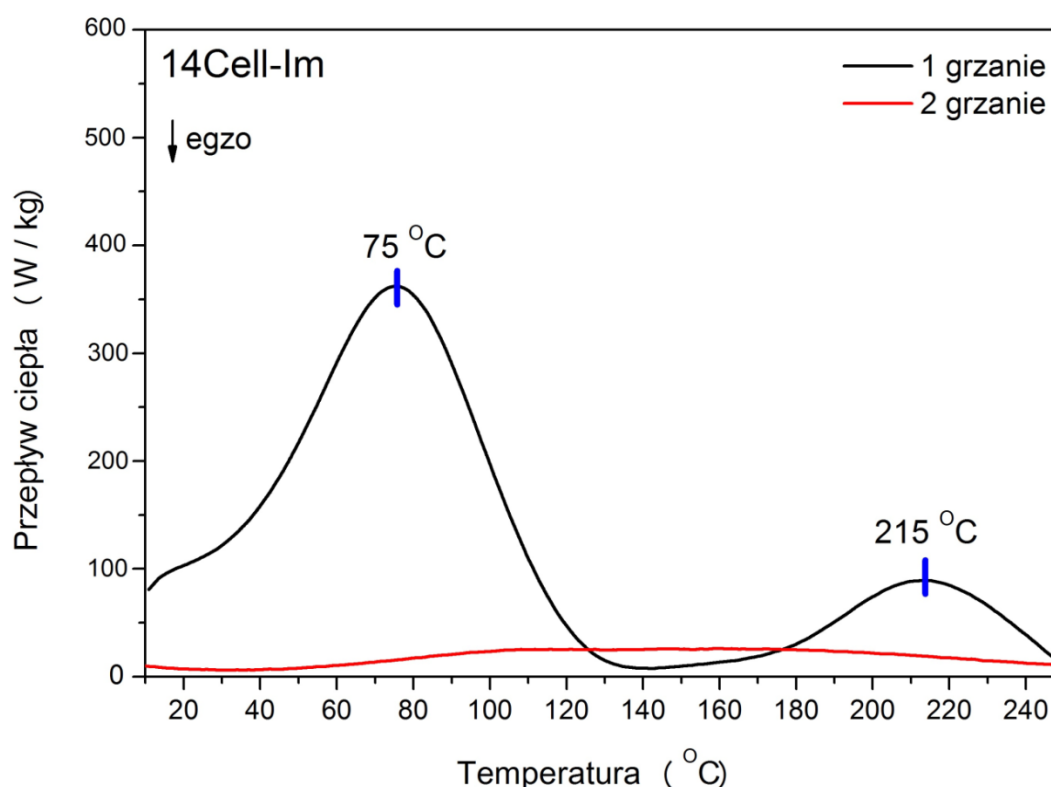


Rys. 4.2.7. Termogramy DSC dla próbek kompozytów 34Cell-Tr (granatowe linie) oraz 76Cell-Tr (różowe linie) uzyskane za pomocą pierwszej procedury pomiarowej. Przedstawiono pierwsze cykle grzania (linie przerywane) oraz drugie cykle grzania (linie ciągłe).

Podobieństwo wyników DSC uzyskanych dla próbki czystej matrycy celulozowej i próbki 76Cell-Tr, świadczy o niewielkim stopniu funkcjonalizacji powierzchni ziaren mikrokrystalicznych.

Wyniki DSC otrzymane dla pozostałych zsyntezowanych kompozytów zawierających związki heterocykliczne (oksazol, pirazol), nie zostały przedstawione w rozprawie doktorskiej z uwagi na ich duże podobieństwo z termogramem DSC czystej celulozy. Wynika to z faktu niskiego stopnia funkcjonalizacji matrycy polimerowej w tych kompozytach.

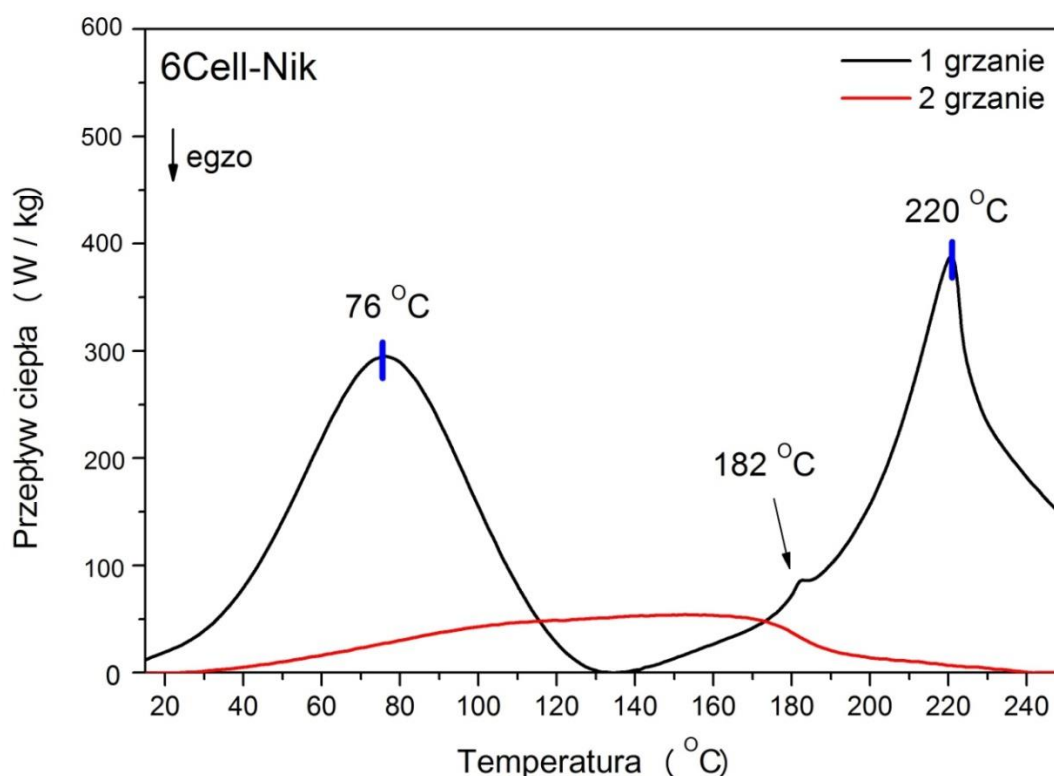
Poniżej, na Rys. 4.2.8. oraz 4.2.9. pokazano termogramy DSC uzyskane dla próbek 14Cell-Im oraz kompozytu celulozy z kwasem nikotynowym, Cell-Nik, dla drugiej procedury grzania/chłodzenia. Linie czarne na wykresach oznaczają pierwszy cykl grzania, natomiast czerwone drugi cykl grzania.



Rys. 4.2.8. Termogram DSC uzyskany dla próbki kompozytu 14Cell-Im za pomocą drugiej procedury pomiarowej. Linia czarna oznacza pierwszy cykl grzania, natomiast linia czerwona to drugi cykl grzania próbki.

Wyniki uzyskane za pomocą drugiego sposobu grzania i chłodzenia dla próbki 14Cell-Im jak i pozostałych kompozytów są podobne do otrzymanych przy użyciu pierwszej procedury. Temperatury  $T$  i entalpie procesów  $\Delta H$  zestawiono w Tabeli 4.2.4. dla obydwu procedur pomiarowych, wraz z zawartością wagową słabo związaną wodą,

zawartością wagową cząsteczek heterocyklicznych uzyskaną z pomiarów analizy elementarnej, a także średnim procentowym ubytkiem masy badanych próbek po pomiarach DSC. Z przedstawionych danych wynika, że ubytek wody słabo związanej i cząsteczek heterocyklicznych jest jedynie częścią całkowitego ubytku masy. Pozostałą jego część stanowi masa odparowanej silnie związanej wody, przyłączonej do łańcucha celulozowego, tworzącej także wiązania wodorowe z cząsteczkami heterocyklicznymi. Wartości uzyskanych entalpii dla pików związanych z odparowywaniem heterocykli dla obydwu procedur są do siebie zbliżone.



Rys. 4.2.9. Termogram DSC dla kompozytu 6Cell-Nik zawierającego kwas nikotynowy otrzymany za pomocą drugiej procedury pomiarowej: czarna linia – pierwszy cykl grzania, czerwona linia drugi cykl grzania.

Rys. 4.2.9. przedstawia termogram DSC dla próbki kompozytu 6Cell-Nik, w którym matryca celulozowa była sfunkcjonalizowana kwasem nikotynowym. Dla tego kompozytu, podobnie jak dla próbki 5Cell-Im, uzyskano wysoki stopień funkcjonalizacji. Pierwszy szeroki pik pojawiający się podczas pierwszego cyklu grzania, jest odpowiedzialny za odparowanie wody słabo związanej. Jego maksimum przypada na 76 °C, a entalpia procesu wynosi 70.0 J/g (Tabela 4.2.4.). Wysoka zawartość kwasu nikotynowego w kompozycie jest widoczna w dużej intensywności integralnej drugiego pików podczas pierwszego cyklu grzania. Entalpia procesu dekompozycji związku

6Cell-Nik zależy od zawartości domieszki i wynosi ok. 35.0 J/g, z maksimum w temperaturze 220 °C. Ze względu na sublimację kwasu nikotynowego obserwowane powyżej ok. 180 °C piki endotermiczne są wyraźnie ostre. Podczas drugiego cyklu grzania widoczny jest pojedynczy bardzo szeroki pik endotermiczny, odpowiedzialny za odparowywanie silnie związanej wody wraz z pozostałościami kwasu nikotynowego. Entalpia tych procesów wynosi około 20.0 J/g.

Tabela 4.2.4. Porównanie parametrów procesów dla dwóch sposobów grzania i chłodzenia eksperymentu DSC.

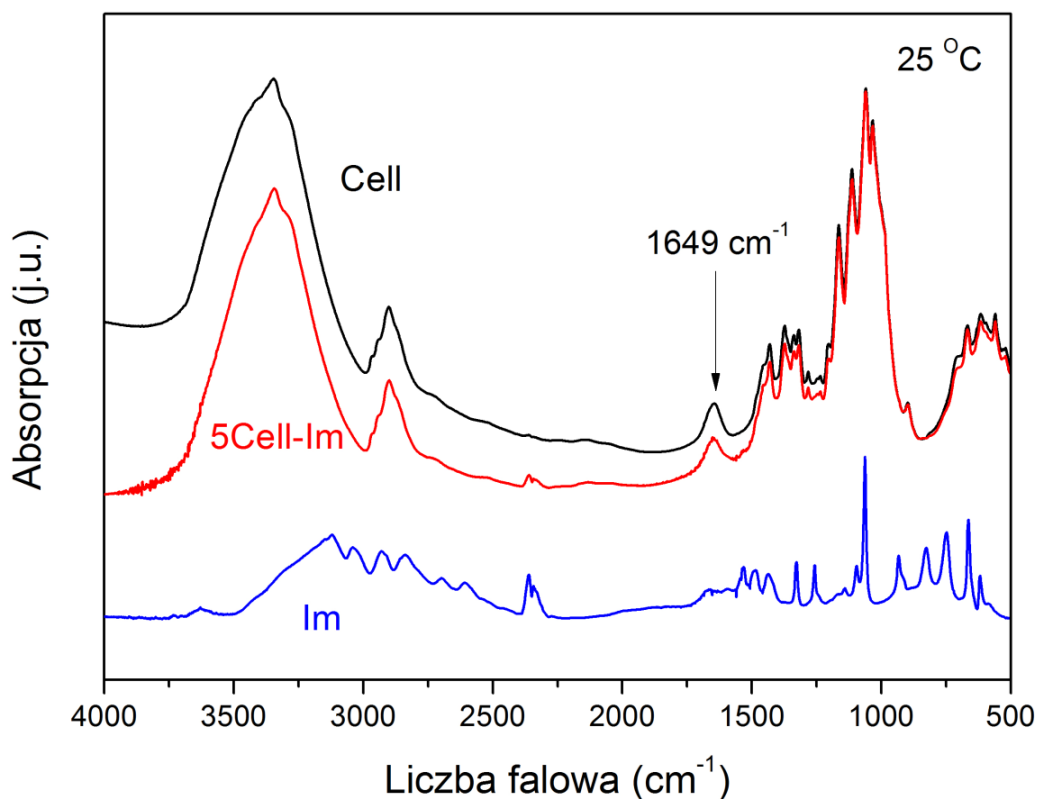
Nazwa próbki	I procedura T – ΔH (°C) – (J / g)	II procedura T – ΔH (°C) – (J / g)	Zawartość heterocykli (%)	Zawartość wody* (%)	Średni ubytek masy (%)
<b>Cell</b>	75 – 100.0 100 – 1.7	75 – 90.0 98 – 1.7	0.0	5.0	6.0
<b>5Cell-Im</b>	63 – 45.0 90 – 1.5 210 – 58.4	60 – 70.1 brak 205 – 45	7.7	3.0	13.9
<b>14Cell-Im</b>	75 – 70.2 96 – 0.2 215 – 24.1	75 – 75.3 brak 215 – 23.0	2.9	4.0	9.4
<b>38Cell-Im</b>	79 – 100.3 112 – 0.5 221 – 7.3	75 – 100.1 brak 217 – 8.0	1.1	5.0	7.4
<b>34Cell-Tr</b>	84 – 50.1 97 – 1.1 222 – 4.1	80 – 60.5 98 – 0.5 223 – 4.9	1.2	3.5	6.1
<b>76Cell-Tr</b>	76 – 81.1 107 – 1.3 brak	71 – 90.2 105 – 1.2 brak	0.6	4.0	5.9
<b>6Cell-Nik</b>	78 – 70.0 221 – 40.0	76 – 70.0 220 – 35.0	10.5	3.0	14.5

\*zawartość wody słabo związanej

Wszystkie badane próbki posiadały taką samą historię termiczną. Różnice w wartościach entalpii procesów oraz temperatury wynikają z różnych warunków zewnętrznych w dniach pomiarowych, takich jak wilgotność i temperatura otoczenia. Jest to związane z silną hydrofilowością matrycy celulozowej, zdolnej do adsorpcji wilgoci z otoczenia.

### 4.2.3. Wiązania wodorowe

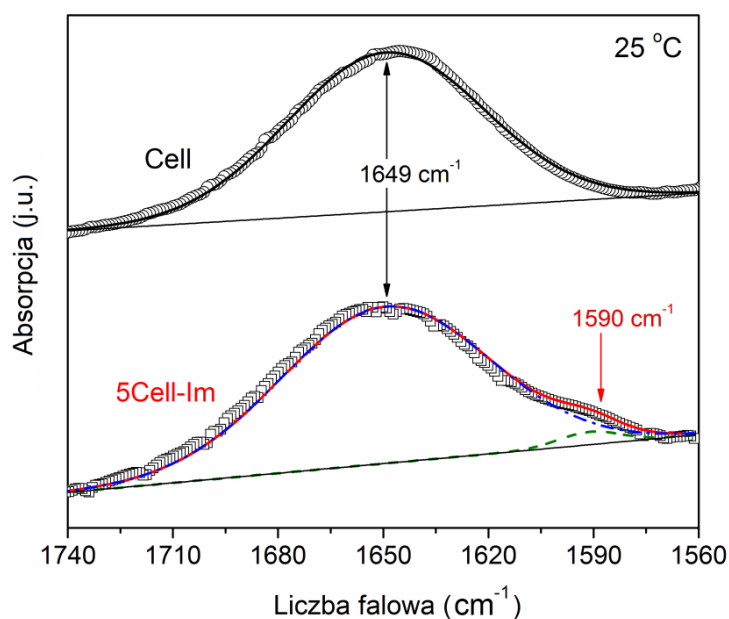
Grupy funkcyjne O–H łańcuchów celulozy tworzą złożoną sieć wewnątrz i międzycząsteczkowych wiązań wodorowych. Spektroskopia fourierowska w podczerwieni pozwala na ich wykrycie i charakterystykę, gdyż wpływają one znacząco na drgania rozciągające  $\nu_{OH}$  wzdłuż wiązań łączących atomy lub grupy atomów. W cukrach, do których należy również celuloza, pasmo związane z  $\nu_{OH}$  grupy hydroksylowej, która nie bierze udziału w wiązaniu wodorowym występuje ok. liczby falowej  $3600\text{ cm}^{-1}$ . Zaangażowanie grupy O–H w wiązanie wodorowe powoduje przesunięcie  $\nu_{OH}$  w kierunku niższej liczby falowej. Zarejestrowane absorpcyjne widma FTIR w zakresie liczby falowej  $500\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$  dla kompozytu 5Cell-Im przedstawia Rys. 4.2.10. Dla porównania, na rysunku pokazano również widma otrzymane dla czystej mikrokryształicznej celulozy oraz polikryształicznego imidazolu.



Rys. 4.2.10. Widmo FTIR uzyskane dla próbek czystej celulozy (czarna linia), imidazolu (niebieska linia) oraz kompozytu 5Cell-Im (czerwona linia) w temperaturze pokojowej.

W widmach Cell i 5Cell-Im zidentyfikowano drgania rozciągające grup O–H widoczne w zakresie od  $3750$  do  $3000\text{ cm}^{-1}$ , drgania rozciągające grup C–H około  $2900\text{ cm}^{-1}$  i szerokie pasmo w zakresie około  $900\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$  związane z innymi grupami funkcyjnymi, takimi jak C–O, C–N, i C–O–C [151]. Ponadto, dla obu próbek w widmach

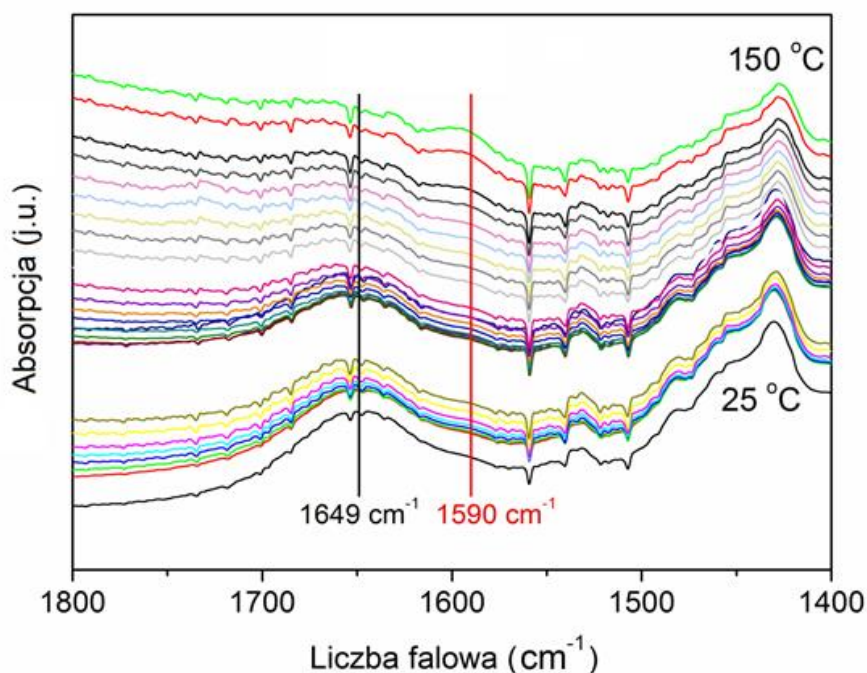
IR zaobserwowano pasmo pochodzące od wody w zakresie  $1649\text{ cm}^{-1}$ , związane z drganiami zginającymi (nożycowymi) cząsteczek wody. Widmo w podczerwieni dla polikrystalicznego imidazolu zawiera charakterystyczne pasma związane z drganiami rozciągającymi grup O–H i grup C–H pierścienia w zakresie około  $3000\text{ cm}^{-1}$  oraz grup C=N i C=C ok.  $1500\text{ cm}^{-1}$ . Pasma w zakresie  $700\text{ do }900\text{ cm}^{-1}$  związane są z drganiami zginającymi grup C–H w płaszczyźnie pierścienia imidazoliowego, natomiast w zakresie  $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$  poza płaszczyznę. Zakres drgań charakterystycznych w widmie IR imidazolu pokrywa się z zakresem drgań grup funkcyjnych w widmie IR kompozytu 5Cell-Im i dlatego porównanie obu widm nie potwierdza przyłączenia imidazolu do celulozy w kompozycie. Taką informację daje porównanie widm IR dla czystej mikrokrystalicznej celulozy i dla kompozytu 5Cell-Im. Choć oba widma wydają się identyczne, to jednak dokładna analiza pasma w zakresie  $1649\text{ cm}^{-1}$  pozwala zaobserwować istotną różnicę. Pasma to identyfikujemy z wodą związaną z łańcuchami polimeru na powierzchni ziaren. Porównanie pasma dla obu próbek pokazuje, że dla Cell jest ono symetryczne, natomiast w przypadku 5Cell-Im pasmo to wykazuje charakterystyczną asymetrię od strony mniejszych liczb falowych (Rys. 4.2.11.). Pasma te zostały dopasowane jedną (Cell) oraz dwiema krzywymi (5Cell-Im) typu Gaussa, dla pokazano na Rys. 4.2.11. Jak widać, dla kompozytu pik o większej intensywności występuje w zakresie tej samej liczby falowej ( $1649\text{ cm}^{-1}$ ) jak dla czystej celulozy, natomiast pik o mniejszej intensywności osiąga maksimum w zakresie  $1590\text{ cm}^{-1}$ .



Rys. 4.2.11. Pasma odpowiadające wodzie bezpośrednio związanej z powierzchnią ziaren celulozy ( $1649\text{ cm}^{-1}$ ) oraz z cząsteczkami wody powierzchniowej zaangażowanej w wiązanie z cząsteczkami imidazolu i celulozy ( $1590\text{ cm}^{-1}$ ).



W celu zbadania zachowania temperaturowego obydwu pików zostały wykonane badania widm IR w zakresie temperatur od 25 do 225 °C co 5 stopni. Na Rys. 4.2.12. przedstawiono uzyskane wyniki do temperatury 150 °C. Pasma w zakresie innych liczb falowych, pojawiające się w otrzymanych widmach, nie wykazują zmian temperaturowych. Interesujące nas piki wraz ze wzrostem temperatury nie zmieniają swojej pozycji, natomiast zmianie ulega ich amplituda oraz intensywność integralna. Intensywność pasma przy 1649 cm<sup>-1</sup> maleje wraz ze wzrostem temperatury, na skutek stopniowego odparowywania wody związanej z powierzchnią materiału. Wskutek tego silnie maskowane pasmo obserwowane przy 1590 cm<sup>-1</sup> staje się coraz lepiej widoczne w zakresie wyższych temperatur. Zmiana intensywności integralnej obydwu pasm w funkcji temperatury jest przedstawiona na Rys. 4.2.13.

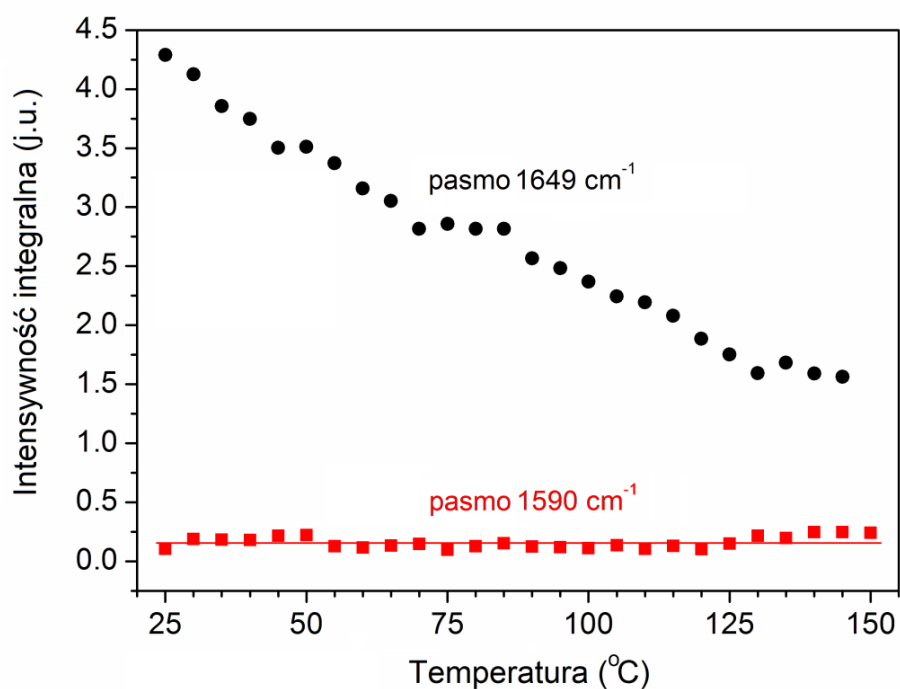


Rys. 4.2.12. Zależność temperaturowa widm FTIR dla próbki 5Cell-Im w zakresie od 25 °C do 150 °C.

Dla obydwu próbek (Cell oraz 5Cell-Im) pasmo w zakresie 1649 cm<sup>-1</sup> jest identyfikowane z wodą zaangażowaną tylko w wiązanie wodorowe z łańcuchami polimerowymi. Pochodzenie drugiego nowego pasma pojawiającego się w widmach IR dla próbki kompozytu jest natomiast związane z cząsteczkami wody, które są przyłączone do łańcucha celulozy, ale jednocześnie tworzą wiązanie wodorowe z cząsteczkami imidazolu. Silniejsze wiązanie cząsteczek wody skutkuje rozszczepieniem

pasma przy  $1649\text{ cm}^{-1}$  i przesunięciem nowopowstałego pasma aż o  $59\text{ cm}^{-1}$ . Jak wynika z Rys. 4.2.13., woda zaangażowana w wiązanie z celulozą i imidazolem jest termicznie bardziej stabilna niż woda związana tylko z polimerem. Woda silnie związana z próbek celulozy, a także z próbek kompozytów odparowuje poniżej temperatury  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , jednakże jej część związana również z cząsteczkami heterocyklicznymi pozostaje w kompozycie również powyżej tej temperatury. Małą intensywność pasma pochodzącego od cząsteczek wody związanych wiązaniami wodorowymi z heterocyklami, można wyjaśnić małą zawartością cząsteczek heterocyklicznych w otrzymanych kompozytach.

Weryfikacja sposobu łączenia cząsteczek heterocyklicznych z powierzchnią ziaren celulozy była również przedmiotem badań metodą spektroskopii NMR (Rozdział 4.2.5.). Jak zostanie pokazane, cząsteczki imidazolu łączą się z powierzchnią mikrokrystalicznych ziaren głównie przez cząsteczki wody, ale równocześnie pewna ich część wiąże się bezpośrednio do grup O-H łańcuchów celulozy.



Rys. 4.2.13. Zależność intensywności integralnej pasm odpowiadających wodzie związanej tylko z celulożą ( $1649\text{ cm}^{-1}$ ) oraz wodzie związanej również z cząsteczkami imidazolu ( $1590\text{ cm}^{-1}$ ).

Wyniki prezentowane w tym rozdziale były przedstawione w publikacji [152].

#### 4.2.4. Przewodnictwo elektryczne

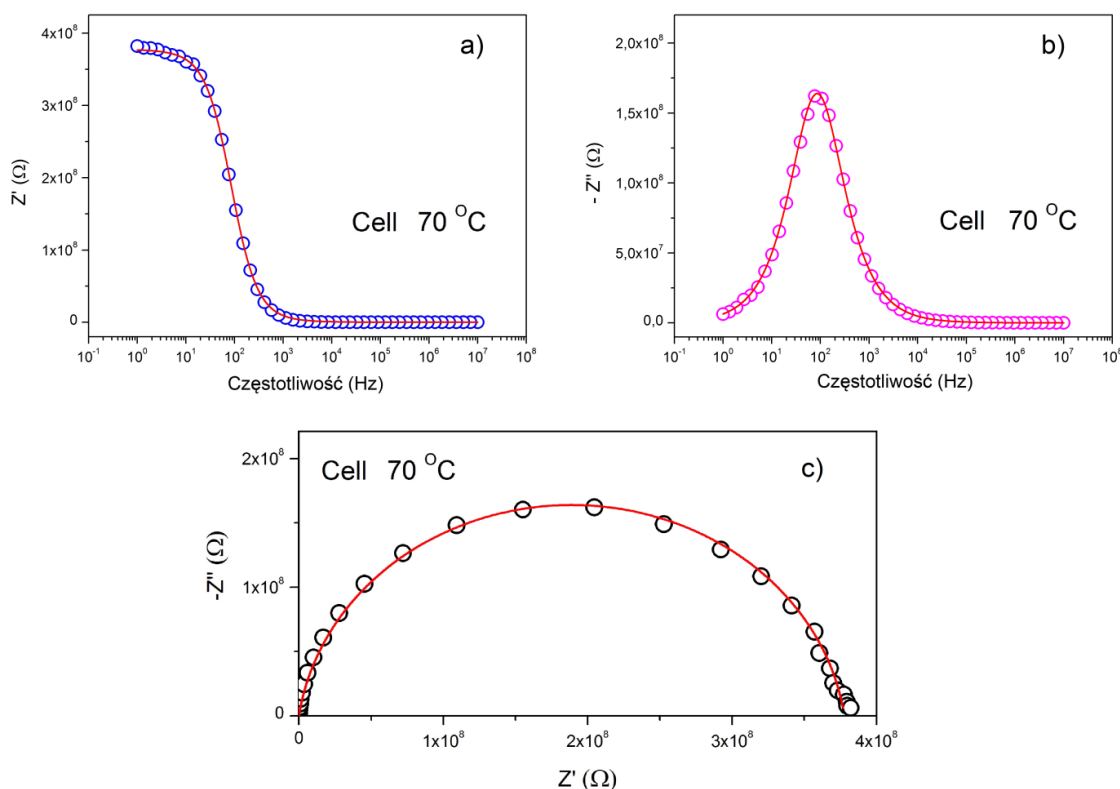
W celu określenia właściwości elektrycznych zsyntezowanych kompozytów, a w szczególności wyznaczenia temperaturowej zależności przewodności elektrycznej  $\log\sigma_{DC}(1/T)$ , przeprowadzono temperaturowe badania za pomocą spektroskopii impedancyjnej. W przedstawionych w pracy badaniach, skoncentrowano się na próbkach: czystej mikrokryształicznej celulozy z różną historią termiczną, a także kompozytów zawierających imidazol, triazol oraz kwas nikotynowy. Wyniki uzyskane dla nowych materiałów porównano z wynikami dla czystej matrycy celulozowej. Szczególnie interesujące zależności przewodności elektrycznej spodziewano się otrzymać dla próbek kompozytów o najwyższym stopniu funkcjonalizacji, zawierających cząsteczki imidazolu (5Cell-Im) i kwasu nikotynowego (6Cell-Nik). W rozdziale przedstawiono również wyniki dla kompozytów zawierających triazol (Cell-Tr) jako przykład związków, w których koncentracja heterocykli jest niewielka. Pozostałe wyniki dla kompozytów zawierających małe koncentracje cząsteczek heterocyklicznych (oksazolu oraz pirazolu) nie są prezentowane, gdyż podobnie jak dla próbek Cell-Tr, pokrywają się one z wynikami dla czystej matrycy celulozowej. Kompozyt zawierający benzimidazol nie był badany ze względu na śladowe ilości cząsteczek, które przyłączyły się do matrycy polimerowej.

Proszkowe próbki były prasowane w formie pastylek, następnie nanoszono na nie elektrody ze srebrnej pasty. Przedział częstotliwościowy badań zawierał się w zakresie

od 0.1 Hz do 10 MHz. Badania prowadzono według następującej procedury: pierwszy cykl grzania od temperatury  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ , następnie cykl chłodzenia do  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  i ponowny cykl grzania od  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Pomiar impedancji układu był wykonywany co  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Na przedstawionych w niniejszym rozdziale wykresach zależności przewodności od odwrotności temperatury pomijano czasem, niektóre punkty eksperymentalne, w celu osiągnięcia przejrzystości prezentowanych danych. Nie oznacza to jednak innej procedury pomiarowej. W celu potwierdzenia otrzymanych wyników pomiary powtarzano dla każdego materiału dwa razy.

Każda wartość przewodności na wykresie zależności  $\log\sigma_{DC}(1/T)$  jest otrzymywana poprzez dopasowanie odpowiedniego modelu relaksacji dielektrycznej do punktów eksperymentalnych widma impedancyjnego uzyskanego dla każdej z mierzonych temperatur. Dopasowania wykonywano w programie Origin funkcją zespoloną, która umożliwia jednoczesne dopasowanie do obydwu składowych impedancji

– rzeczywistej (Rys. 4.2.14. a) oraz urojonej (Rys. 4.2.14. b). Przykładowe widmo impedancyjne dla nieosuszonej celulozy w temperaturze 70 °C jest przedstawione w formie wykresu Nyquista na Rys. 4.2.14. c. Punkty eksperymentalne zaznaczono na rysunku kółeczkami, a czerwona linia ciągła jest najlepszym dopasowaniem modelem Cole-Cole'a. Parametry uzyskane z dopasowania wyników eksperymentalnych w temperaturze 70 °C wzorem 3.8.8., wynoszą:  $R_{DC} = 378 \text{ M}\Omega$ ,  $C = 3 \text{ pF}$ ,  $\alpha = 0.91$ .



Rys. 4.2.14. Przykładowe częstotliwościowe zależności a) rzeczywistej i b) urojonej składowej impedancji oraz c) wykres Nyquista, otrzymane dla próbki nieosuszonej celulozy w temperaturze 70 °C. Czerwona linia przedstawia najlepsze możliwe dopasowanie pojedynczym półokręgiem modelu Cole-Cole'a do punktów eksperymentalnych, oznaczonych na wykresach jako okręgi.

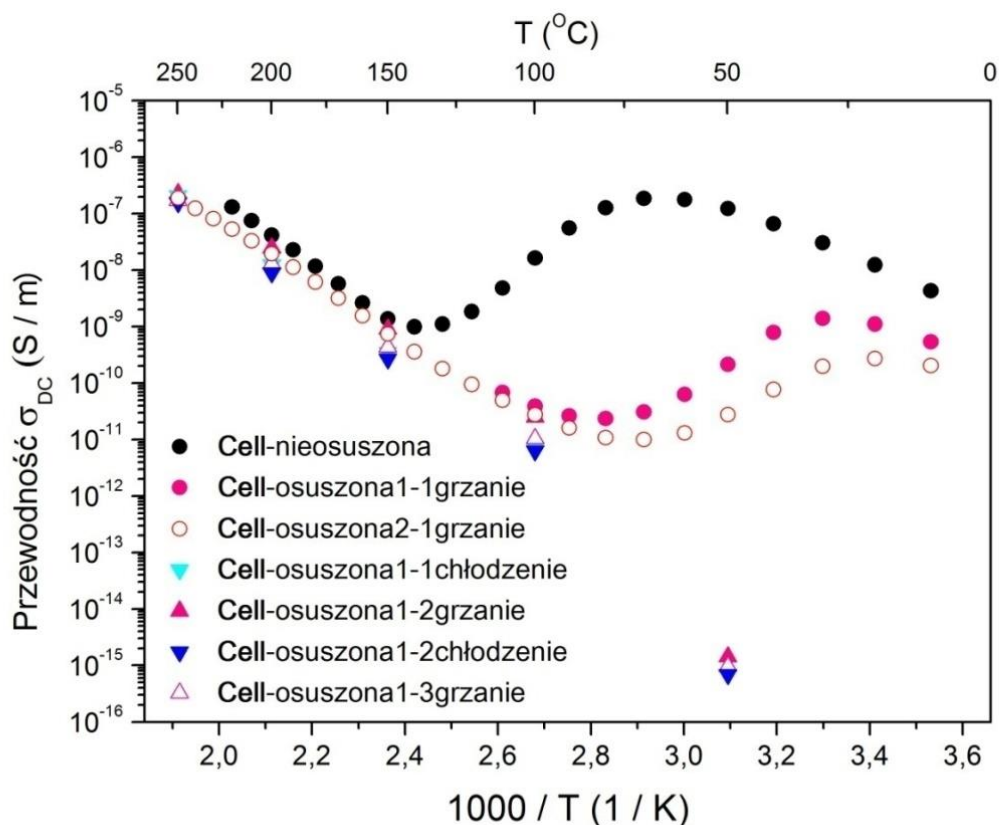
Poniżej przedstawiona została procedura otrzymania wartości przewodności stałoprądowej. Za pomocą spektroskopii impedancyjnej, która jest metodą pomiaru zmiennoprądowego uzyskuje się widma impedancyjne przedstawiane na płaszczyźnie zespolonej tak jak na Rys. 4.2.14. c. Aby obliczyć wartość przewodności stałoprądowej konieczne jest dopasowanie do wartości eksperymentalnych jednego z modeli relaksacji dielektrycznej. Dopasowania wykonano w programie Origin 8, który umożliwia użycie funkcji zespolonej, za pomocą wzorów Debye'a (wzór 3.8.6.), Cole-Cole'a (wzór 3.8.8.), Davidsona-Cole'a (wzór 3.8.10.). Następnie sprawdzano poprawność otrzymanych

wyników. Model Cole-Cole'a umożliwił najlepsze możliwe dopasowanie wyników eksperymentalnych dla wszystkich badanych materiałów. Dzięki dopasowaniu otrzymuje się przybliżoną wartość oporu stałoprądowego, czyli dla zerowej częstotliwości pomiarowej, nieosiągalnej do otrzymania poprzez pomiar zmiennoprądowy. Znając wartość  $R_{DC}$  oraz geometrię przygotowanej próbki, oblicza się wartość przewodności elektrycznej materiału w danej temperaturze pomiaru zgodnie ze wzorem (3.8.13.). Uzyskane tą procedurą, dla każdej z temperatur, wartości przewodności są nanoszone na wykres zależności  $\log\sigma_{DC}(1/T)$ .

Ze względu na dużą ilość wyników uzyskanych za pomocą spektroskopii impedancyjnej, gdzie pomiary były wykonywane co 5 °C, podczas wielokrotnych cykli grzania i chłodzenia w szerokim zakresie temperaturowym dla wielu próbek, stworzono skrypty do programu Origin 8. Dzięki ich zastosowaniu możliwe było skrócenie czasu importu wyników eksperymentalnych z plików ASCII. Dokonywały one również podstawowych manipulacji na danych. Skróciło to czas pracy poświęcony na obróbkę wyników dla każdego badanego materiału z siedmiu do trzech dni. Import dużej ilości danych był możliwy dzięki zastosowaniu skryptu (Dodatek A) napisanego w języku zbliżonym do C dedykowanemu dla programu Origin, na podstawie dokumentacji. Dopasowań modelami teoretycznymi dokonywano manualnie dla każdego wykresu Nyquista, który odpowiadał pomiarowi w określonej temperaturze. Następnie drugi stworzony dla potrzeb pracy skrypt (Dodatek B) eksportował uzyskane ze wszystkich dopasowań wartości oporu stałoprądowego dla każdej temperatury w osobnym pliku. Na podstawie wyeksportowanych danych, dotyczących oporu stałoprądowego, znając wymiary próbki (jej powierzchnię  $S$  oraz grubość  $l$ ) ze wzoru 3.7.13., obliczano przewodność stałoprądową badanego materiału w danej temperaturze. Wartości przewodności otrzymane podczas tej procedury z każdego wykresu Nyquista odpowiadającego określonej temperaturze przedstawiano na wykresie  $\log\sigma(1/T)$ .

Wartość przewodności badanych materiałów silnie zależy od temperatury. Rys. 4.2.15. przedstawia wyniki uzyskane za pomocą spektroskopii impedancyjnej dla trzech próbek mikrokrystalicznej celulozy z różną historią termiczną: nieosuszona próbka Cell, Cell-osuszona1 – suszona w 50 °C przez godzinę oraz próbka Cell-osuszona2 – suszona w tej samej temperaturze przez sześć godzin. Okrągłe punkty na wykresie zależności  $\log\sigma_{DC}(1/T)$  przedstawiają pomiar pierwszego cyklu grzania: czarne punkty to pierwszy cykl grzania próbki nieosuszonej Cell, różowe punkty odpowiadają próbce

suszonej przez godzinę, a różowe okręgi próbce suszonej przez sześć godzin. Na Rys. 4.2.15. naniesiono również dla porównania wybrane punkty eksperymentalne uzyskane dla próbki Cell-osuszona1 podczas kolejnych cykli grzania (różowe trójkąty) i chłodzenia (niebieskie trójkąty). Wyniki dla pozostałych próbek celulozy w kolejnych cyklach grzania/chłodzenia pokrywały się ze sobą.



Rys. 4.2.15. Zależności temperaturowe przewodności nieosuszonej oraz osuszonej matrycy celulozowej.

Dla próbki nieosuszonej mikrokrystalicznej celulozy początkowy wzrost wartości przewodności związany jest z obecnością zaadsorbowanej wody na powierzchni krystalitów. Maksimum przewodności znajduje się w  $70^{\circ}\text{C}$  i wynosi około  $2.0 \times 10^{-7}$  S/m. Przewodnictwo elektryczne w czystej celulozie jest związane z obecnością wody i wzrostem jej mobilności pod wpływem wzrostu temperatury. Jednocześnie woda odparowuje z próbki, co jest potwierdzone wynikami uzyskanymi ze skaningowej kalorymetrii różnicowej. Powyżej  $70^{\circ}\text{C}$ , w miarę jak wilgoć i woda słabo związana odparowują z próbki, wartość przewodności zaczyna gwałtownie maleć. Dla porównania, dla próbek Cell, które zostały poddane procedurze suszenia, zawartość wody zmniejsza

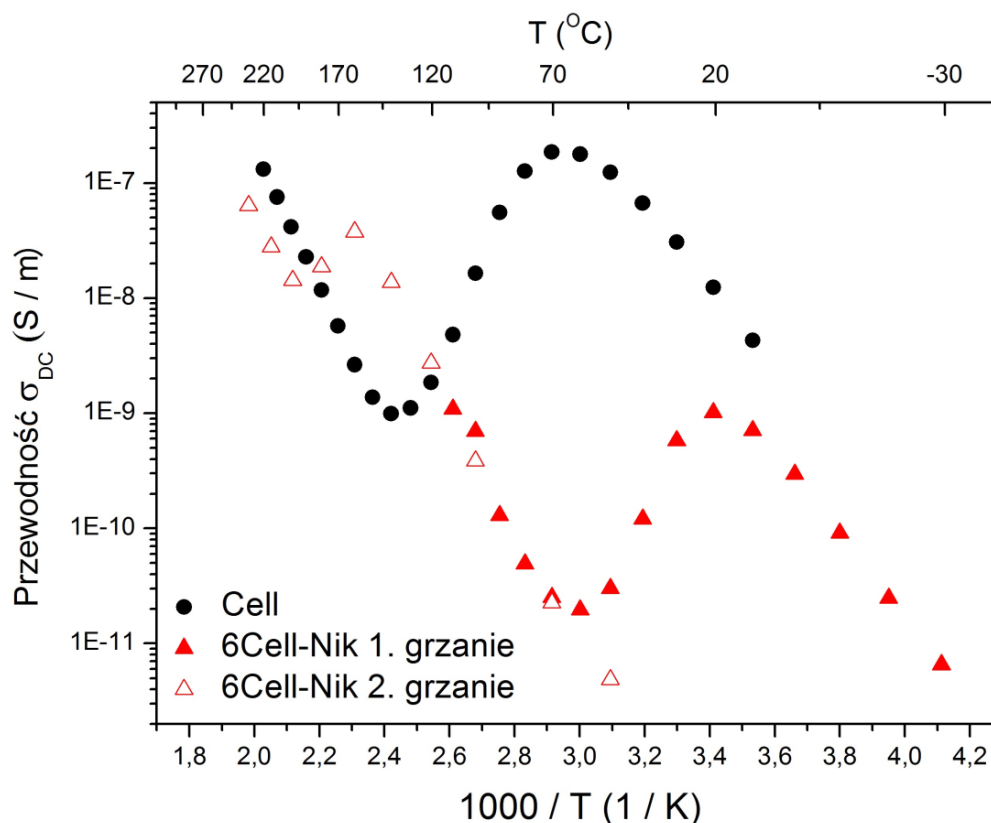
się w porównaniu z próbką niesuszoną, co widoczne jest na wykresie zależności  $\log\sigma_{DC}(1/T)$  poprzez zmniejszenie wartości przewodności i przesunięcie się jej maksimum w stronę niższych temperatur.

Dla próbki Cell-nieosuszona podczas pierwszego cyklu grzania powyżej temperatury ok. 150 °C wartość przewodności zaczyna ponownie rosnąć wraz ze wzrostem temperatury. Wzrost ten jest prawdopodobnie związany z ruchami segmentowymi łańcuchów celulozy, które w tej temperaturze pojawiają się dla celulozy I. Dla próbek osuszonych obserwujemy stopniowy powolny wzrost wartości przewodności po odparowaniu wody z próbki do temperatury około 120 °C. Do tej temperatury w celulozie jest obecna silnie związana woda, która może dawać wkład do przewodności protonowej. Powyżej 120 °C można zaobserwować szybszy wzrost przewodności, związany prawdopodobnie z pojawianiem się ruchów segmentowych. Próbki mikrokrystalicznej celulozy posiadają stopień krystaliczności około 66% i oprócz fazy krystalicznej zawierają również fazę amorficzną, w której ruchy segmentowe polimeru są możliwe w niższych temperaturach niż 150 °C [40]. Obszary amorficzne przeplatają się z obszarami krystalicznymi, co zaburza porządek w ułożeniu łańcuchów i międzycząsteczkowej sieci wiązań wodorowych. Podczas kolejnych cykli grzania i chłodzenia, opisanych w legendzie na Rys. 4.2.15. obserwujemy dla temperatur powyżej 150 °C pokrywanie się wyników uzyskanych podczas pierwszego cyklu grzania. Poniżej tej temperatury wartości przewodności są mniejsze niż dla pierwszego cyklu grzania próbek, co oznacza, że woda silnie związana została odparowana z objętości próbki. Uzyskane podczas kolejnych cykli grzania i chłodzenia wartości  $\sigma_{DC}$  są powtarzalne, punkty na wykresie przykrywają się, a odpowiedź dielektryczna pochodzi od nieuwodnionej matrycy celulozowej.

Na Rys. 4.2.15. pokazano punkty eksperymentalne w temperaturze 50 °C dla kolejnych cykli grzania i chłodzenia próbki Cell-osuszona1. Odpowiadające im wartości przewodności są bardzo niskie, rzędu  $10^{-15}$  S/m. W przypadku bezwodnej celulozy, nie można w tych temperaturach mówić o przewodnictwie elektrycznym, gdyż wartości przewodności są ledwie mierzalne. Nawet w temperaturze 100 °C wartość przewodności rzędu  $10^{-11}$  S/m oznacza brak wydajnego transportu protonów. Osuszona matryca celulozowa nie wykazuje więc przewodnictwa protonowego. Przedstawiane w dalszej części pracy wyniki otrzymane dla próbek kompozytów będą porównywane z wynikami nieosuszonej próbki Cell, ze względu na brak suszenia próbek kompozytów przed pomiarem.

Na Rys. 4.2.16. przedstawiono porównanie wyników dla nieosuszonych próbek czystej matrycy Cell oraz kompozytu sfunkcjonalizowanego niacyną, 6Cell-Nik. Czarne punkty na wykresie, podobnie jak wcześniej, oznaczają pomiar pierwszego cyklu grzania celulozy, czerwone trójkąty to pierwszy cykl grzania próbki 6Cell-Nik, a czerwone „puste” trójkąty to drugi cykl grzania 6Cell-Nik. Podczas pierwszego cyklu grzania realizowanego od temperatury  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  obserwujemy maksimum przewodności związane z obecnością cząsteczek wody w próbce kompozytu w temperaturze pokojowej. W porównaniu z czystą matrycą Cell próbka kompozytu wykazuje niższą przewodność podczas pierwszego cyklu grzania w zakresie temperatur do  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Może być to spowodowane niższą zawartością wody słabo związanej w próbce 6Cell-Nik, ze względu na wysoki stopień funkcjonalizacji matrycy cząsteczkami niacyny. Podczas drugiego cyklu grzania do temperatury około  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  związek celulozy z kwasem nikotynowym wykazuje wartość przewodności wyższą od wartości dla czystej matrycy celulozowej o około jeden rząd wielkości. Niewielki wzrost wartości  $\sigma_{\text{DC}}$  w stosunku do czystej matrycy Cell, świadczy o niewielkim przewodnictwie protonowym kwasu nikotynowego. Powyżej temperatury  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  wartość przewodności maleje dla 6Cell-Nik i pozostaje zbliżona do wartości przewodności dla czystego polimeru. Oznacza to, że nastąpiła termiczna dekompozycja kompozytu celulozy z kwasem nikotynowym. Od tej temperatury cząsteczki niacyny nie mają już udziału w transporcie protonów. Wyniki te pokrywają się z wynikami uzyskanymi za pomocą DSC, gdzie dekompozycja próbki 6Cell-Nik, związana z sublimacją kwasu nikotynowego rozpoczyna się w temperaturze około  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

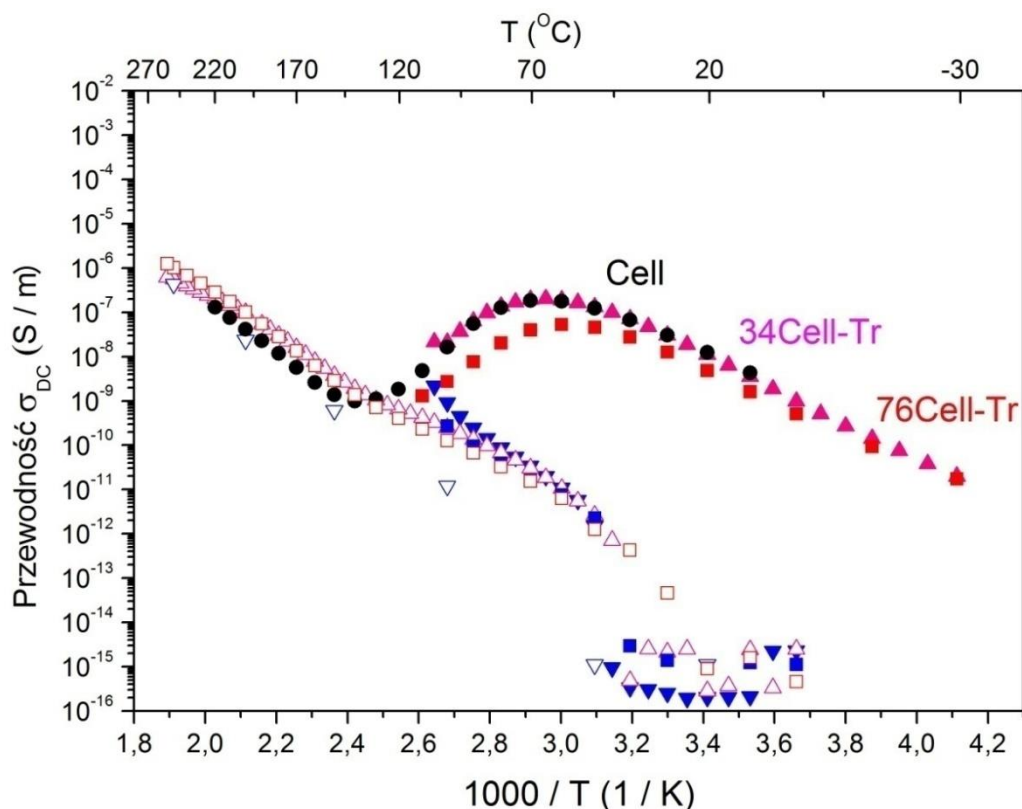




Rys. 4.2.16. Porównanie zależności przewodności elektrycznej od odwrotności temperatury uzyskanych dla próbki Cell oraz kompozytu 6Cell-Nik zawierającego kwas nikotynowy.

Niskie wartości przewodności uzyskane za pomocą spektroskopii impedancyjnej świadczą o tym, że pomimo osiągnięcia wysokiego stopnia funkcjonalizacji matrycy celulozowej kwasem nikotynowym, związek ten nie jest odpowiednim materiałem do syntezy przewodników protonowych.

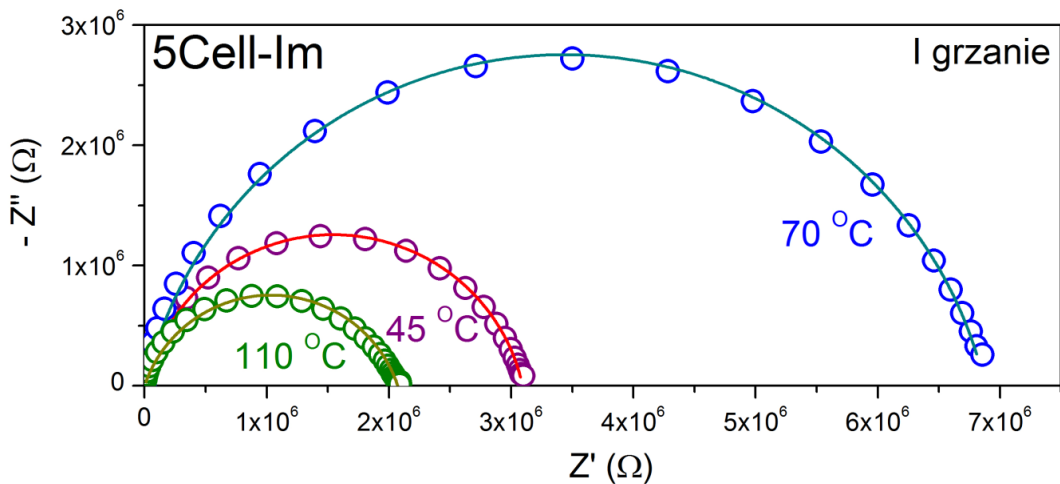
Rys. 4.2.17. przedstawia zależności przewodności elektrycznej zsyntezowanych kompozytów zawierających triazol i ich porównanie z zależnością otrzymaną dla czystej matrycy Cell (czarne punkty). Związki 34Cell-Tr (trójkąty na wykresie) oraz 76Cell-Tr (kwadraty) były badane podczas: pierwszego cyklu grzania (odpowiednio różowe trójkąty i czerwone kwadraty), chłodzenia (niebieskie trójkąty i kwadraty) i ponownego grzania (puste różowe trójkąty i puste czerwone kwadraty). Ponadto na wykres naniesiono przykładowe punkty doświadczalne uzyskane dla drugiego cyklu chłodzenia związku 34Cell-Tr (puste niebieskie trójkąty). Punkty wybrano w celu jasnego przedstawienia wyników.



Rys. 4.2.17. Zależności temperaturowe przewodności elektrycznej dla kompozytów 34Cell-Tr (trójkąty) oraz 76Cell-Tr (kwadraty) dla cyklu pierwszego grzania (pełne różowe trójkąty i czerwone kwadraty), pierwszego chłodzenia (niebieskie pełne trójkąty i kwadraty), drugiego grzania (puste różowe trójkąty i czerwone kwadraty) oraz drugiego chłodzenia (puste niebieskie trójkąty) w porównaniu z matrycą Cell (czarne punkty).

Podczas pierwszego cyklu grzania do temperatury 110 °C, przewodnictwo kompozytów jest związane z obecnością słabo związanej wody w materiale, a wartości przewodności są zbliżone do wartości matrycy celulozowej zawierającej wodę. Podczas drugiego cyklu grzania obserwuje się niewielki wzrost wartości  $\sigma_{DC}$  w porównaniu z czystą matrycą, związany z obecnością cząsteczek triazolu w kompozytach. Dla obydwu kompozytów Cell-Tr w trakcie drugiego chłodzenia w zakresie temperatur od 250 °C do 0 °C wartości przewodności były takie same. Po dekompozycji termicznej związków Cell-Tr, wartości przewodności pokrywają się z wartościami uzyskiwanymi dla czystej matrycy celulozowej. Jest to również widoczne dla punktów odpowiadających drugiemu cyklowi chłodzenia kompozytu 34Cell-Tr. Wartości przewodności poniżej  $10^{-14}$  S/m są trudno mierzalne, stąd rozrzut punktów eksperymentalnych uzyskanych dla zakresu niskich temperatur po pierwszym cyklu grzania. Poniżej temperatury około 50 °C nie możemy mówić o przewodnictwie jonowym kompozytów, podobnie jak w przypadku czystej mikrokrystalicznej celulozy. Funkcjonalizacja matrycy Cell cząsteczkami triazolu

nie skutkowałą znaczącą, trwałą zmianą jej właściwości elektrycznych, podobnie jak miało to miejsce w przypadku cząsteczek pirazolu oraz oksazolu.



Rys. 4.2.18. Przykładowe wykresy Nyquista uzyskane dla próbki kompozytu 5Cell-Im w temperaturach 45, 70 i 110 °C podczas pierwszego cyklu grzania. Linie ciągłe przedstawiają najlepsze możliwe dopasowania pojedynczym półokręgiem z modelu Cole-Cole'a do punktów eksperymentalnych, oznaczonych na wykresach jako okręgi.

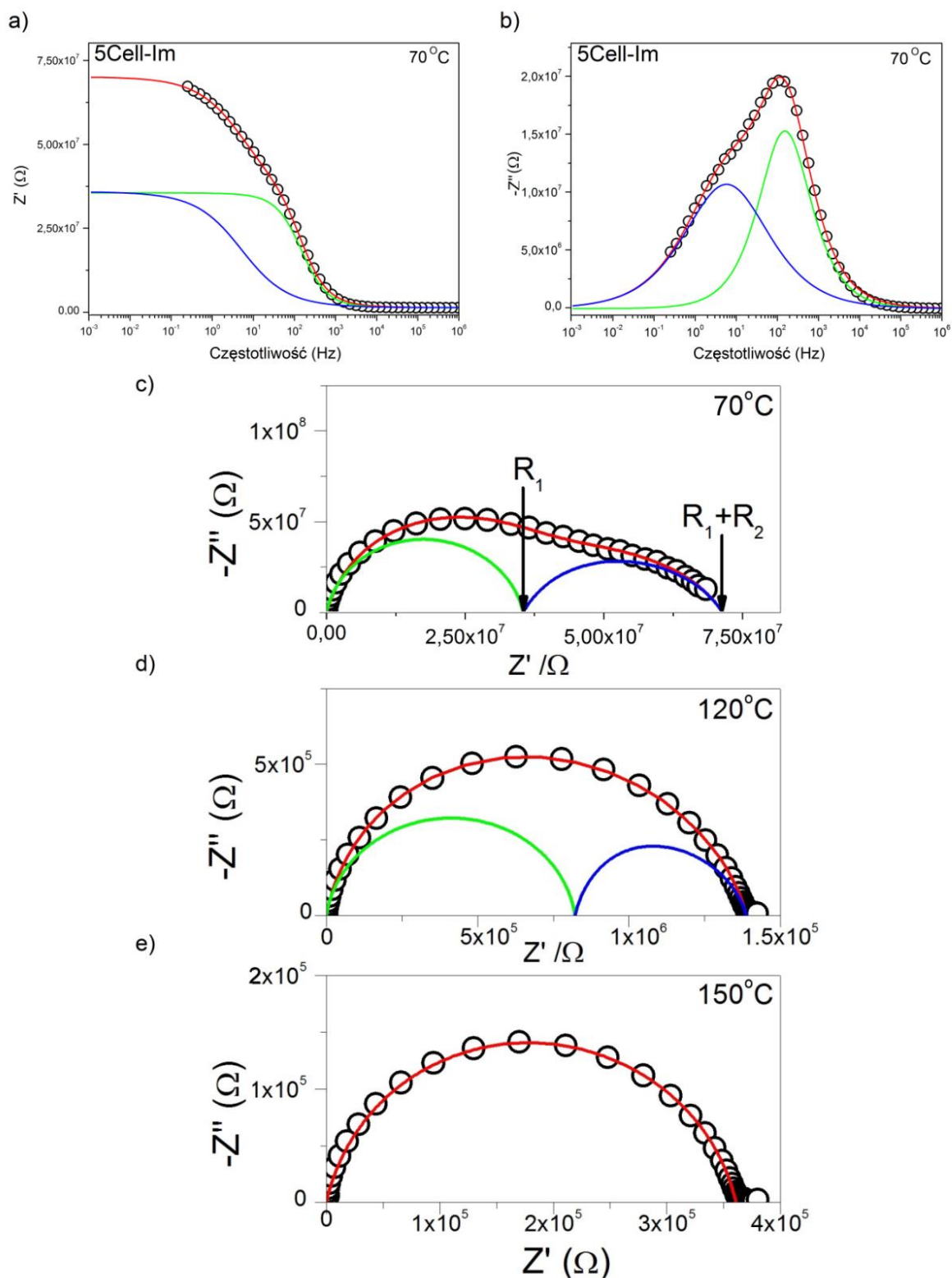
Na Rys. 4.2.18. przedstawiono przykładowe wykresy Nyquista uzyskane dla próbki kompozytu 5Cell-Im w temperaturach 45, 70 i 110 °C podczas pierwszego cyklu grzania. Obserwujemy symetryczny, pojedynczy półokrąg, podobnie jak dla pozostałych badanych materiałów. Widma impedancyjne przedstawione na płaszczyźnie zespolonej zostały dopasowane za pomocą równania Cole-Cole'a (wzór 3.8.8.) – linie ciągłe na rysunku. Otrzymane w wyniku dopasowania parametry wynoszą dla temperatury 45 °C:  $R_{DC} = 3.1 \text{ G}\Omega$ ,  $C = 7 \text{ pF}$ ,  $\alpha = 0.87$ , dla 70 °C:  $R_{DC} = 6.9 \text{ G}\Omega$ ,  $C = 7 \text{ pF}$ ,  $\alpha = 0.86$ , oraz 110 °C:  $R_{DC} = 2.1 \text{ G}\Omega$ ,  $C = 8 \text{ pF}$ ,  $\alpha = 0.80$ . Podczas pierwszego cyklu grzania, poniżej temperatury wrzenia wody, obserwowana prosta odpowiedź układu jest wynikiem dużej mobilności cząsteczek wody jako medium przewodzącego.

Rys. 4.2.19. przedstawia widma impedancyjne uzyskane podczas drugiego cyklu grzania dla próbki 5Cell-Im [153]. W zakresie niskich częstotliwości uwidacznia się efekt blokowania elektrod, który wskazuje na jonowy charakter przewodnictwa w badanym materiale [155]. Po wygrzaniu próbki podczas pierwszego cyklu grzania i odparowaniu wilgoci oraz słabo związanej wody z próbki, dla cyklu chłodzenia i drugiego cyklu grzania, otrzymujemy bardziej złożoną odpowiedź układu. Obserwujemy dwa półokręgi w widmach impedancyjnych, które przedstawiają dwa przyczynki do oporności

(lub przewodności). Podobne wyniki otrzymuje się często dla próbek polikrystalicznych [156, 157] i opisuje zmodyfikowanym wzorem Cole-Cole'a dla dwóch składowych:

$$Z^* = \frac{R_1}{1+(i\omega R_1 C_1)^{\alpha_1}} + \frac{R_2}{1+(i\omega R_2 C_2)^{\alpha_2}}, \quad 4.2.1$$

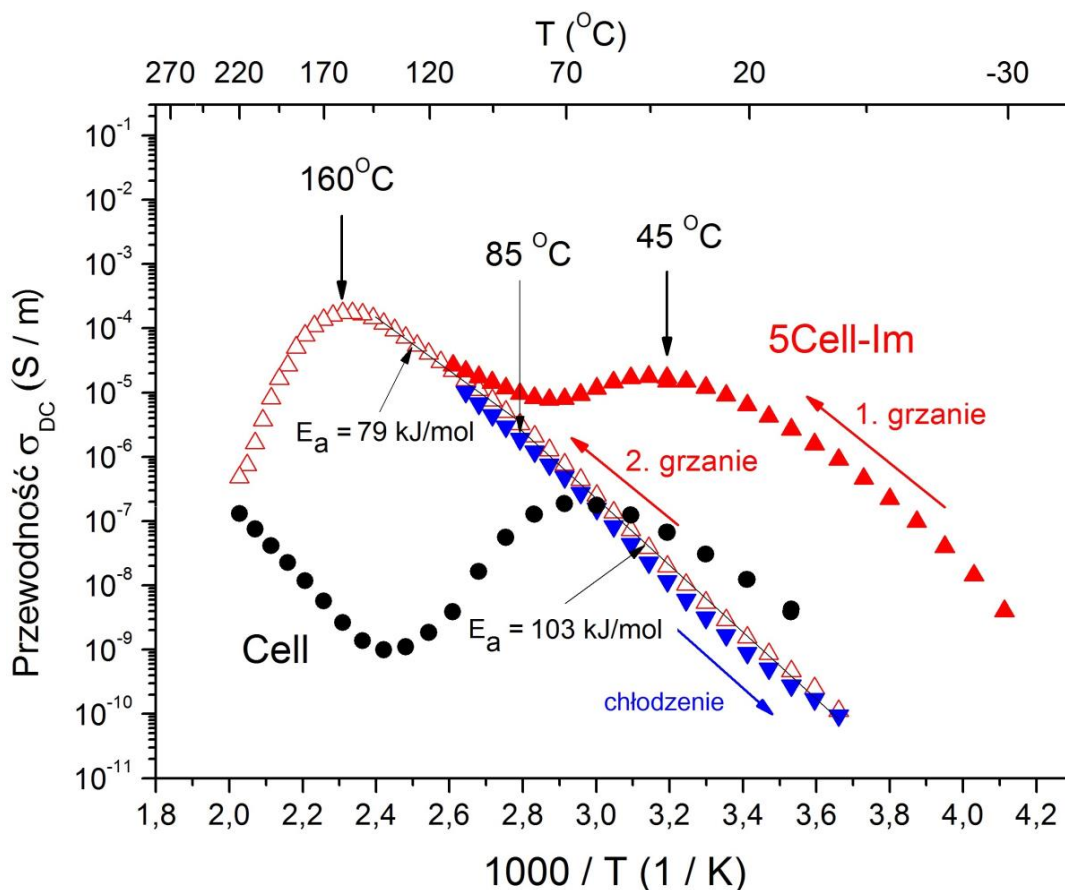
gdzie indeks 1 oznacza parametry odnoszące się do pierwszego przyczynku, a indeks 2 do drugiego. Rys. 4.2.19. a i b ukazują odpowiednio zależności częstotliwościowe składowych rzeczywistej i urojonej impedancji w temperaturze 70 °C, a Rys. 4.2.19. c przedstawia odpowiadający tym zależnością wykres Nyquista. W porównaniu z wynikami przedstawionymi dla czystej celulozy (Rys. 4.2.14.) można wyróżnić dwa wkłady: wysokoczęstotliwościowy (oznaczony na rysunku kolorem zielonym) i niskoczęstotliwościowy (kolor niebieski). Na Rys. 4.2.19. a-c czerwona linia ciągła przedstawia najlepsze dopasowanie za pomocą powyższego wzoru (4.2.1) do punktów eksperymentalnych w temperaturze 70 °C, otrzymane parametry wynoszą:  $R_1 = 38.8 \text{ M}\Omega$ ,  $C_1 = 10 \text{ pF}$ ,  $\alpha_1 = 0.86$  oraz  $R_2 = 33.5 \text{ M}\Omega$ ,  $C_2 = 190 \text{ pF}$ ,  $\alpha_2 = 0.60$ . Ze względu na fakt funkcjonalizacji powierzchni mikrokrystalitów celulozy, widoczne dwa wkłady do przewodnictwa można interpretować: w zakresie wysokoczęstotliwościowym, jako przewodnictwo warstw imidazolu na powierzchni ziaren celulozowych, natomiast drugi wkład, niskoczęstotliwościowy, jako odpowiedź obszarów styku ziaren (tzw. obszar międzyziarnowy).



Rys. 4.2.19. Wyniki otrzymane za pomocą spektroskopii impedancyjnej dla próbki kompozytu 5Cell-Im, podczas drugiego cyklu grzania: a) składowa rzeczywista impedancji w temperaturze  $70^{\circ}\text{C}$ , b) składowa urojona impedancji w tej samej temperaturze, c) wykres Nyquista w temperaturze  $70^{\circ}\text{C}$ , d) wykres Nyquista w temperaturze  $120^{\circ}\text{C}$ , e) wykres Nyquista w temperaturze  $150^{\circ}\text{C}$ . Czerwone linie przedstawiają najlepsze możliwe dopasowania modelem Cole-Cole'a do punktów eksperymentalnych, oznaczonych na wykresach jako okręgi; kolorem zielonym oznaczono składową wysokoczęstotliwościową, natomiast kolorem niebieskim niskoczęstotliwościową.

Rys. 4.2.19. d przedstawia widmo impedancyjne uzyskane dla kompozytu 5Cell-Im w 120 °C. Parametry uzyskane dla 120 °C, dzięki wykorzystaniu dopasowania wzorem 4.2.1. wynoszą:  $R_1 = 0.8 \text{ M}\Omega$ ,  $C_1 = 9 \text{ pF}$ ,  $\alpha_1 = 0.90$  oraz  $R_2 = 0.5 \text{ M}\Omega$ ,  $C_2 = 38 \text{ pF}$ ,  $\alpha_2 = 0.81$ . Można zauważyć, że w wyższych temperaturach składowa związana z kontaktem międzyziarnowym, obejmująca rejon niskoczęstotliwościowy – niebieska linia na rysunku, wykazuje niższą względną rezystancję, definiowaną jako stosunek rezystancji obydwu przyczynków  $R_2/R_1$ , niż w temperaturze 70 °C. Fakt ten może wynikać z poprawy kontaktów między ziarnami podczas podnoszenia temperatury. W temperaturze 150 °C (Rys. 4.2.19. e) obserwujemy ponownie prostą odpowiedź dielektryczną układu, jako pojedynczy, prawie symetryczny półokrąg. Wynika to z faktu, że kontakty między ziarnowe w wysokich temperaturach charakteryzują się niską rezystancją, praktycznie niemierzalną, w przeciwieństwie do rezystancji pochodzącej z obszaru powierzchni ziaren. Parametry uzyskane z dopasowania wyników eksperymentalnych w temperaturze 150 °C wzorem 3.8.8., wynoszą:  $R_{DC} = 360 \text{ k}\Omega$ ,  $C = 8 \text{ pF}$ ,  $\alpha = 0.85$ .

Na Rys. 4.2.20. przedstawione zostało porównanie wyników otrzymanych za pomocą spektroskopii impedancyjnej dla próbek czystej, nieosuszonej mikrokrystalicznej celulozy oraz próbki kompozytu zawierającej największą koncentrację cząsteczek imidazolu 5Cell-Im [152]. Podczas pierwszego cyklu grzania dla próbki kompozytu 5Cell-Im (czerwone trójkąty na Rys. 4.2.20.) obserwujemy wzrost wartości  $\sigma_{DC}$ , osiągające maksimum znajdujące się w 45 °C. Jest ono związane z obecnością wody w materiale kompozytu, podobnie jak w przypadku czystej matrycy celulozowej. Można zauważyć, że dla pierwszego cyklu grzania wartości przewodności dla próbki sfunkcjonalizowanej imidazolem są wyższe w porównaniu z wartościami uzyskanymi dla czystej matrycy o około 3 rzędy wielkości. Oznacza to, że funkcjonalizacja cząsteczkami imidazolu wpływa na możliwość transportu protonów, co skutkuje zwiększoną wartością przewodności. Po osiągnięciu maksimum w pierwszym cyklu grzania, wartość przewodności zaczyna nieznacznie spadać, jednakże po przekroczeniu 70 °C rośnie. Powyżej tej temperatury w próbce nie jest obecna już wilgoć i słabo związana woda. Widoczny wzrost  $\sigma_{DC}$  jest spowodowany obecnością cząsteczek imidazolu w kompozycie i jego udziale w przewodnictwie protonowym. Wzrost wartości przewodności jest konsekwencją dynamiki cząsteczek heterocyklicznych oraz jest związany z lokalną dynamiką łańcuchów polimeru.



Rys. 4.2.20. Porównanie wartości przewodności w funkcji odwrotności temperatury dla próbki z największą zawartością cząsteczek imidazolu 5Cell-Im z czystą mikrokrystaliczną celulozą (czarne punkty). Dla próbki 5Cell-Im przedstawiono: pierwszy cykl grzania – czerwone, pełne trójkąty, cykl chłodzenia – niebieskie trójkąty, drugi cykl grzania – czerwone puste trójkąty. Linie ciągłe są najlepszym dopasowaniem wzoru Arrheniusa do punktów doświadczalnych, z zaznaczonymi energiami aktywacji.

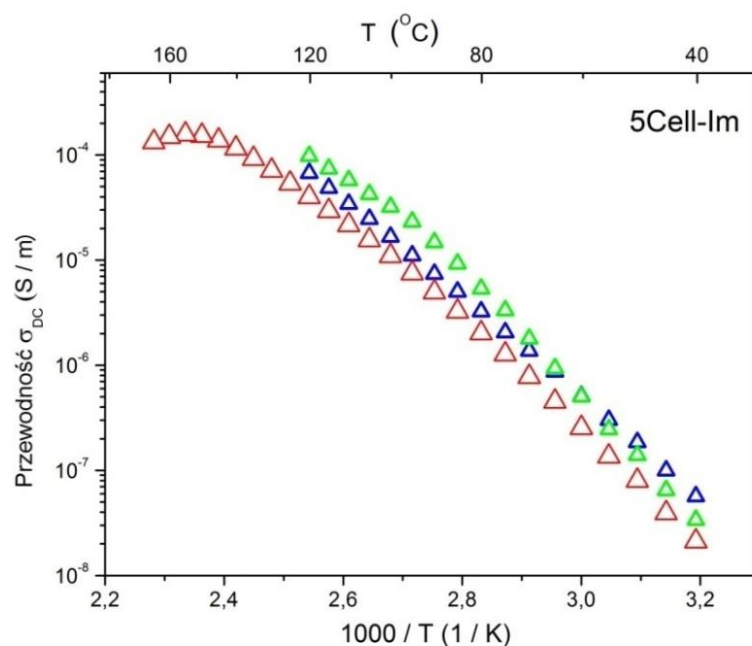
Po odparowaniu słabo związanej wody z kompozytu, nie obserwuje się jej udziału w zjawisku przewodnictwa. Uwidacznia się to podczas cyklu chłodzenia (niebieskie trójkąty) i drugiego grzania (puste czerwone trójkąty), gdzie punkty odpowiadające wartościom przewodności dla obydwu cykli (Rys. 4.2.20.), pokrywają się ze sobą. Podczas wielokrotnych cykli grzania i chłodzenia w zakresie pomiarowym od 0 °C do 160 °C dla próbek materiału 5Cell-Im, potwierdzono dobrą powtarzalność wyników. Podczas drugiego cyklu grzania obserwujemy prawie liniowy wzrost wartości przewodności wraz ze wzrostem temperatury, aż do 160 °C, gdzie wartość ta osiąga maksimum równe  $2.0 \times 10^{-4}$  S/m. Powyżej tej temperatury pod wpływem spadku zawartości imidazolu, spowodowanego dekompozycją termiczną kompozytu, zachodzi nagły spadek wartości przewodności.

Obserwowany wzrost wartości  $\sigma_{DC}$  w funkcji temperatury podczas drugiego cyklu grzania, można opisać za pomocą wzoru Arrheniusa (wzór 2.1.2.). Został on użyty do dopasowania otrzymanych punktów w zakresie temperatur od 0 do 145 °C. W tym zakresie temperatur rozrózniono dwa przedziały, które dopasowano osobnymi prostymi: pierwszy, niskotemperaturowy (0-85 °C) oraz drugi – wysokotemperaturowy (85-145 °C). Linie ciągłe na wykresie (Rys. 4.2.20.) przedstawiają najlepsze dopasowanie z wartościami energii aktywacji dla zakresu niskotemperaturowego: 103.0 kJ/mol, natomiast dla zakresu wysokotemperaturowego: 79.0 kJ/mol. Występowanie tych dwóch zakresów można wyjaśnić, występowaniem w celulozie silnie związanej wody nawet w temperaturze 90 °C, co zostało potwierdzone badaniami DSC. Po odparowaniu wody silnie związanej, w zakresie wysokotemperaturowym, energia aktywacji jest związana tylko z mobilnością cząsteczek imidazolu. Otrzymana wartość energii aktywacji przewodnictwa w bezwodnym kompozycie 5Cell-Im, jest tylko jeden rząd wielkości większa niż dla uwodnionej matrycy zbudowanej z Nafionu [154] i zbliżona do innych związków zawierających cząsteczki heterocykliczne [3, 81, 89, 90]. Dla tych związków mechanizm przewodzenia protonów można opisać za pomocą modelu Grotthussa. Mechanizm transportu protonów w kompozycie Cell-Im został zbadany technikami wysokorozdzielczymi NMR i przedstawiony w Rozdziale 4.2.8.

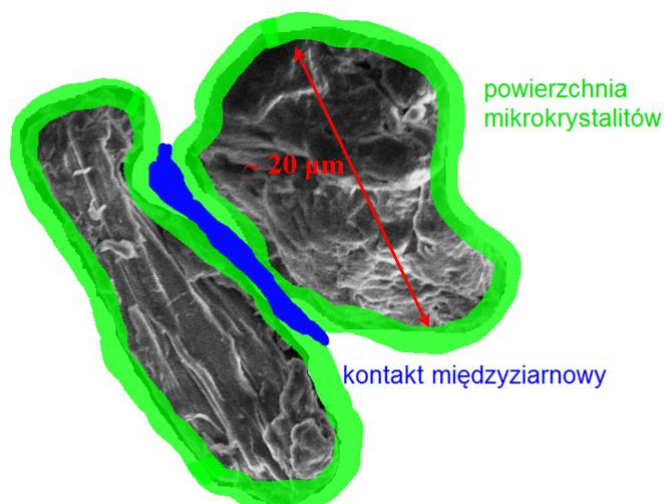
W około 150 °C, w warunkach bezwodnych, próbka 5Cell-Im wykazuje przewodność co najmniej 5 rzędów wielkości większą od wartości dla czystej, bezwodnej celulozy. Wzrost przewodności w porównaniu z czystą matrycą celulozy można wyjaśnić udziałem w przewodnictwie cząsteczek heterocyklicznych, którymi sfunkcjonalizowano powierzchnię mikroziaren. Obserwujemy nie tylko znaczący wzrost wartości przewodności, ale również znaczne przesunięcie jego maksimum w kierunku wyższych temperatur aż o 90 °C w stosunku do matrycy Cell. Oznacza to, że funkcjonalizacja mikrokrystalicznej celulozy cząsteczkami imidazolu w celu uzyskania bezwodnego, ciałostalowego przewodnika protonowego zakończyła się powodzeniem.

Na Rys. 4.2.21. zostały przedstawione: wartości całkowitej przewodności (czerwone puste trójkąty) dla kompozytu 5Cell-Im podczas drugiego cyklu grzania oraz ich dwie składowe: składowa związana z cząsteczkami imidazolu, znajdującymi się na powierzchni mikrokrystalicznych ziaren (zielone puste trójkąty), a także składowa odpowiadająca kontaktom międzyziarnowym (niebieskie puste trójkąty). Przyjęto taką samą kolorystykę jak dla linii na Rys. 4.2.19. a-d.





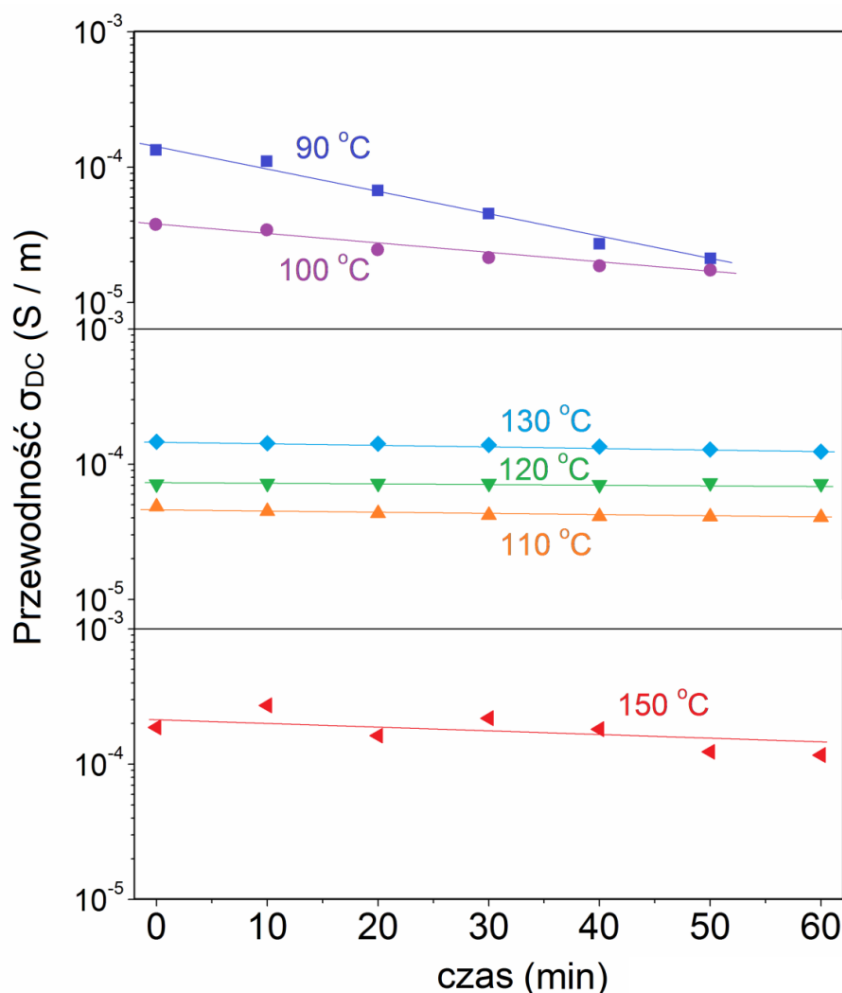
Rys. 4.2.21. Porównanie zależności temperaturowej sumarycznej przewodności elektrycznej (czerwone trójkąty) z jej składowymi związanymi z przewodnością powierzchni ziaren (zielone trójkąty) oraz kontaktów międzyziarnowych (niebieskie trójkąty) dla próbki 5Cell-Im podczas drugiego cyklu grzania w warunkach bezwodnych.



Rys. 4.2.22. Schemat przedstawiający dwa ziarna mikrokrystalicznej celulozy z zaznaczonymi dwoma obszarami dającymi wkład do przewodnictwa protonowego kompozytu 5Cell-Im: obszar zielony związany jest z powierzchnią mikrokrystalicznych ziaren oraz obszar niebieski związany ze stykami międzyziarnowymi.

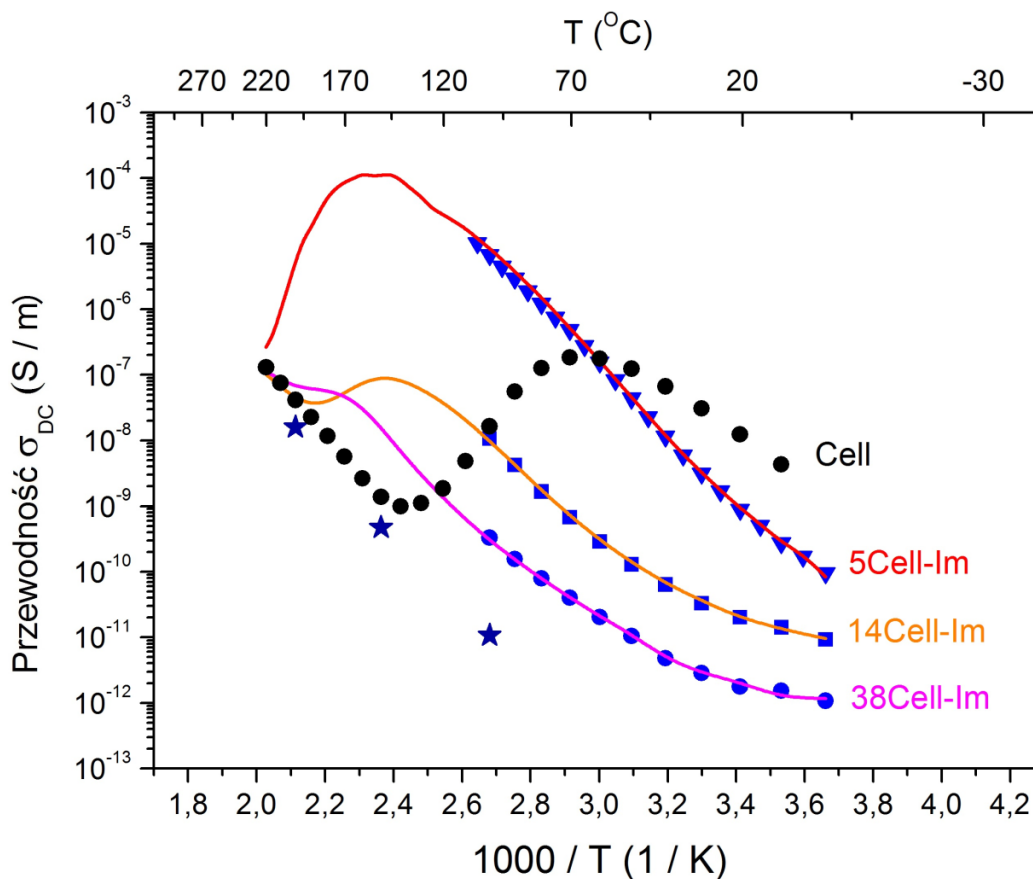
Obszary odpowiedzialne za występowanie obydwu wkładów do przewodnictwa kompozytu są przedstawione schematycznie na Rys. 4.2.22., gdzie zaznaczono je analogicznie kolorem zielonym i niebieskim. Objętość mikrokrystalitów celulozy jest traktowana jako doskonale dielektryczna z pomijalnym wkładem do przewodnictwa.

W celu sprawdzenia stabilności termicznej przewodności elektrycznej dla kompozytu 5Cell-Im, przeprowadzono pomiary za pomocą spektroskopii impedancyjnej wygrzewając materiał przez godzinę, w określonych temperaturach w zakresie od 90 do 150 °C. Wyniki wygrzewania są przedstawione na Rys. 4.2.23. Spadek wartości przewodności dla pomiarów w temperaturach 90 oraz 100 °C, jest związany z odparowywaniem wilgoci i wody słabo związanej z materiału. Natomiast dla wyższych temperatur, od 110 °C, do temperatury 150 °C obserwujemy prawie stałą wartość przewodności dla każdej z temperatur wygrzewania. Oznacza to, że zsyntezowany przewodnik protonowy wykazuje stabilność termiczną w zakresie temperatur od 110 °C do 150 °C.



Rys. 4.2.23. Zależności przewodności elektrycznej kompozytu 5Cell-Im od czasu podczas wygrzewania w wybranych temperaturach w zakresie 90-150 °C.

Powyższe wyniki potwierdzają możliwość zastosowania celulozy jako matrycy polimerowej oraz imidazolu jako wypełniacza w syntezie bezwodnych kompozytów wykazujących przewodnictwo protonowe w średniotemperaturowym zakresie pracy.



Rys. 4.2.24. Zestawienie wyników badań uzyskanych za pomocą spektroskopii impedancyjnej dla trzech kompozytów Cell-Im o różnej zawartości imidazolu z czystą matrycą celulozową. Drugie cykle grzania kompozytów są oznaczone liniami ciągłymi: czerwoną dla kompozytu 5Cell-Im, pomarańczową – 14Cell-Im oraz różową – 38Cell-Im; dla tych próbek pierwsze cykle chłodzenia oznaczono odpowiednio niebieskimi: trójkątami, kwadratami i punktami; niebieskie gwiazdki oznaczają wybrane punkty eksperymentalne dla drugiego cyklu chłodzenia, po zajęciu dekompozycji termicznej kompozytów.

Zależności temperaturowe przewodności elektrycznej bezwodnych próbek kompozytów zawierających imidazol w różnych koncentracjach (próbki: 5Cell-Im, 14Cell-Im oraz 38Cell-Im) przedstawione są na Rys. 4.2.24. dla: drugiego cyklu grzania (linie ciągłe), cyklu chłodzenia (odpowiednio niebieskie: trójkąty, kwadraty, punkty) oraz drugiego cyklu chłodzenia (niebieskie gwiazdki) w formie wykresów Arrheniusa ( $\log\sigma(1/T)$ ) [153]. W celu jasnego przedstawienia wyników na rysunku: drugi cykl grzania kompozytów został oznaczony liniami ciągłymi; dla drugiego cyklu chłodzenia wybrano trzy punkty eksperymentalne dla kompozytu 38Cell-Im, przy czym dla wszystkich trzech kompozytów, podczas drugiego cyklu chłodzenia, uzyskano takie same wartości przewodności. W porównaniu z próbką 5Cell-Im dla kompozytów o mniejszej zawartości cząsteczek imidazolu na powierzchni, 14Cell-Im oraz 38Cell-Im, obserwujemy spadek wartości przewodności. Wartości  $\sigma_{DC}$  kompozytów

zawierających imidazol są jednak wyższe niż wartości przewodności uzyskane dla czystej celulozy. Punkty eksperymentalne otrzymane po dekompozycji termicznej kompozytów, powyżej 200 °C (niebieskie, trzy gwiazdki dla drugiego chłodzenia próbki) pokrywają się z wynikami dla czystej, bezwodnej matrycy Cell (Rys. 4.2.15.).

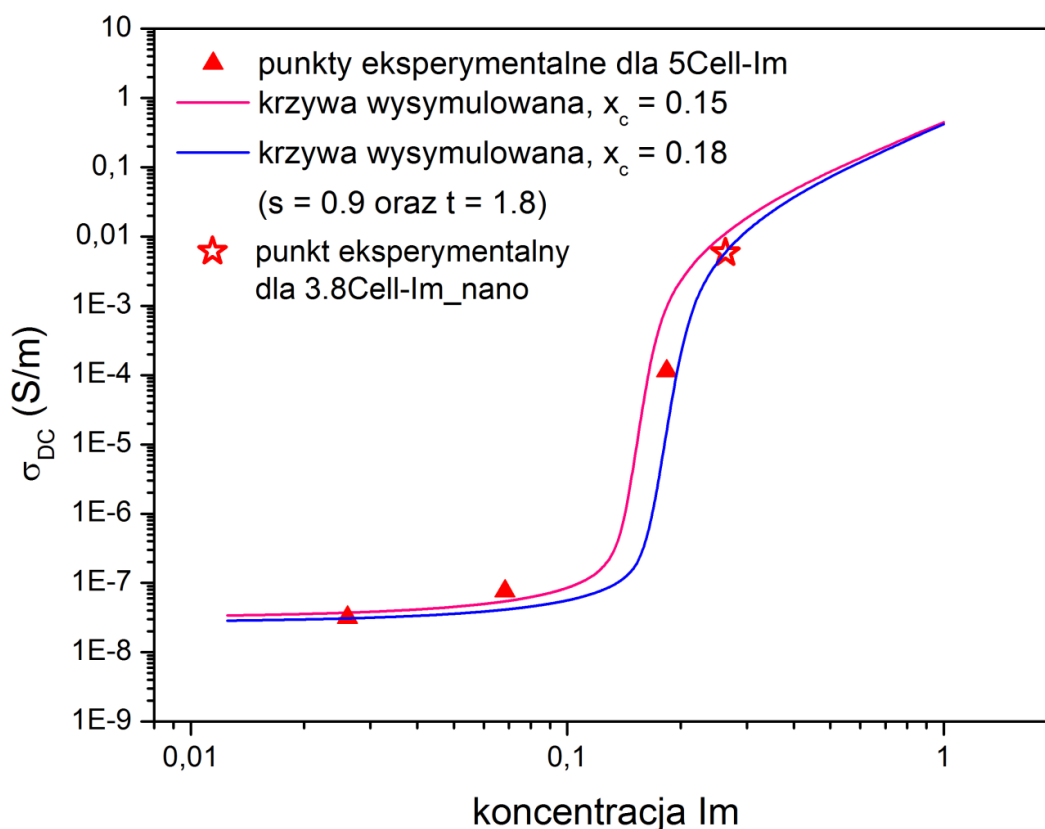
Ze względu na niższy stopień funkcjonalizacji powierzchni w kompozytach 14Cell-Im oraz 38Cell-Im, w porównaniu z 5Cell-Im, uzyskano niższe wartości przewodności dla tych związków. Niewielkie pokrycie matrycy celulozowej skutkuje niewielkimi kontaktami międzyziarnowymi powierzchni pokrytych cząsteczkami imidazolu i dla materiałów tych nie obserwuje się złożonej odpowiedzi dielektrycznej. Udział obszaru międzyziarnowego nie odgrywa znaczącej roli w przewodnictwie tych kompozytów. Transport protonów odbywa się w zasięgu warstwy pokrywającej ziarno celulozy. Dlatego też, uzyskane dla próbek kompozytów 14Cell-Im oraz 38Cell-Im widma impedancyjne zawierały pojedyncze półokręgi dla wszystkich cykli grzania oraz chłodzenia [153]. Wyniki te zostały dopasowane pojedynczym półokręgiem, podobnie jak dla pozostałych próbek z wyjątkiem 5Cell-Im, za pomocą wzoru Cole-Cole'a (wzór 3.8.8.).

Powyższe zależności przewodności elektrycznej od koncentracji cząsteczek imidazolu uzyskane dla kompozytów Cell-Im, sugerują występowanie w tych materiałach zjawiska o charakterze krytycznym, takiego jak perkolacja.

#### **4.2.5. Perkolacyjny charakter przewodnictwa elektrycznego**

Wartości przewodności stałoprądowej trzech kompozytów, na bazie mikrokrystalicznej celulozy, zawierających imidazol w temperaturze 160 °C (czerwone trójkąty), przedstawiono na Rys. 4.2.25. w funkcji koncentracji,  $x$ , cząsteczek imidazolu – Im [153]. Wybrana temperatura odpowiada kompozytom w warunkach bezwodnych. Koncentracja została zdefiniowana jako stosunek ilości cząsteczek imidazolu do ilości reszt glukozy w kompozycie ( $x = 1/n$ , gdzie  $n$  to liczba reszt glukozy, na które przypada jedna cząsteczka heterocykliczna). Dla próbek kompozytów 5Cell-Im, 14Cell-Im oraz 38Cell-Im koncentracja wynosi odpowiednio 0.18, 0.07 i 0.026 (Tabela 4.2.5). Ponadto na wykres naniesiono punkt eksperymentalny uzyskany dla próbki bezwodnego kompozytu składającego się z czystej nanokrystalicznej celulozy sfunkcjonalizowanej imidazolem (czerwona gwiazdka). Koncentracja imidazolu

w bezwodnym nanokompozycie wynosi 0.26, co odpowiada jednej cząsteczce imidazolu przyłączonej średnio co 3.8 reszt glukozy (nazwa próbki: 3.8Cell-Im\_nano).



Rys. 4.2.25. Zależność przewodności stałoprądowej kompozytów Cell-Im od koncentracji cząsteczek imidazolu umożliwiających transport protonów. Linie ciągłe obliczono na podstawie wzorów 3.10.21. i 3.10.22.

Otrzymana wartość przewodności dla próbki kompozytu z najmniejszą ilością cząsteczek imidazolu, 38Cell-Im równa  $3.0 \times 10^{-8}$  S/m, jest najniższa i porównywalna z wartością przewodności dla czystej matrycy celulozowej. Łagodny wzrost wartości przewodności obserwujemy dla próbki 14Cell-Im –  $8.0 \times 10^{-8}$  S/m. Kiedy koncentracja imidazolu osiąga wartość 0.18 dla próbki 5Cell-Im, wartość przewodności gwałtownie wzrasta, co wskazuje na fakt zachodzenia zjawiska o charakterze krytycznym. Zjawiskiem takim jest zjawisko perkolacji.

Wartość przewodności stałoprądowej dla nanokompozytu 3.8Cell-Im\_nano wynosi  $6.0 \times 10^{-3}$  S/m. Ponadto zsyntezowano próbkę 5Cell-Im\_nano, z taką samą zawartością imidazolu jak dla kompozytu opartego na mikrokrystalicznej celulozie (5Cell-Im) i uzyskano takie same wartości przewodności stałoprądowej obydwu kompozytów. Obecnie kontynuuję, zaproponowane przeze mnie, badania nad protonowo przewodzącymi

nanokompozytami celulozowymi. Użycie nanocelulozy pozwala na osiągnięcie większego stopnia funkcjonalizacji matrycy polimerowej, ze względu na większą powierzchnię właściwą materiałów w nanoskali i większą liczbę miejsc aktywnych dostępnych dla cząsteczek heterocyklicznych. Większy stopień funkcjonalizacji skutkuje zwiększeniem wartości przewodności elektrycznej kompozytów. Dodatkowo dzięki zastosowaniu nanocelulozy możliwe jest tworzenie elastycznych, protonowo przewodzących folii. Badania dotyczące nanokompozytów nie są przedmiotem niniejszej rozprawy doktorskiej, jednakże otrzymane wyniki uzupełniają i potwierdzają słuszność zastosowania teorii perkolacji do opisu zależności przewodności stałoprądowej od koncentracji dla kompozytów celulozowych.

Tabela 4.2.5. Zawartość  $n$  oraz koncentracja  $x$  cząsteczek imidazolu w kompozytach wraz z ilością utworzonych monowarstw na powierzchni mikrokrystalicznej celulozy.

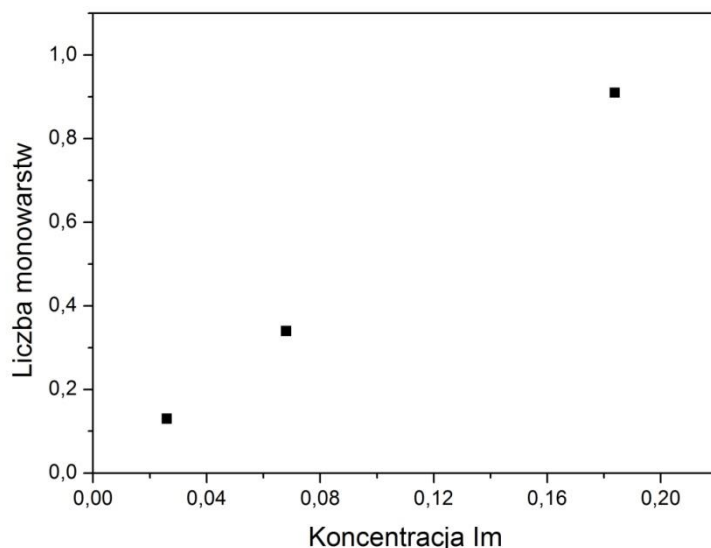
Próbka	Zawartość Im – $n$	Koncentracja Im – $x$	Ilość monowarstw
5Cell-Im	5.4	0.1838	0.91
14Cell-Im	14.6	0.0684	0.34
38Cell-Im	38.4	0.0261	0.13

W celu zastosowania teorii perkolacji dla zsyntezowanych kompozytów, obliczono krzywe teoretyczne (linie ciągłe na Rys. 4.2.25.). Krzywe te porównano z wartościami eksperymentalnymi przewodności stałoprądowej (czerwone trójkąty). Zależność przewodności od koncentracji cząsteczek imidazolu była symulowana dla szerokiego zakresu koncentracji zawierającego się od wartości poniżej (wzór 3.10.21.), blisko oraz ponad progiem perkolacji (wzór 3.10.22.). Wartość  $\sigma_{01}$  odpowiada wartości przewodności dla mikrokrystalicznej celulozy i wynosi  $5.7 \times 10^{-9}$  S/m, natomiast wartość  $\sigma_{02}$  to oszacowana przewodność czystego imidazolu [54] wynosząca ok. 0.6 S/m. Wykładniki krytyczne zostały obliczone na podstawie skrajnych punktów eksperymentalnych, poniżej oraz powyżej progu perkolacji i wynoszą  $s = 0.9$  oraz  $t = 1.8$ . Wymodelowane na podstawie wzorów krzywe dobrze pokrywają się z punktami eksperymentalnymi, a wartości uzyskanych parametrów zgadzają się z wartościami literaturowymi dla układów trójwymiarowych [145, 158, 159]. Ponieważ dokładna wartość koncentracji  $x_c$ , odpowiadającej progowi perkolacji nie jest znana, przewodność została obliczona dla progu wynoszącego  $x_c = 0.15$  oraz  $x_c = 0.18$ . Na Rys. 4.2.25. można zauważyć, że wygenerowane krzywe, lepiej pokrywają się z punktami eksperymentalnymi

dla progu perkolacji równego  $x_c = 0.18$ . Właściwa wartość progu perkolacji może być niższa. Obserwujemy, że pomimo braku całkowitego pokrycia powierzchni matrycy, mogą istnieć ciągłe ścieżki przewodzenia pomiędzy mikrokryształitami celulozy.

Na podstawie teorii perkolacji można opisać zależność przewodności stałoprądowej. Dla niskiej koncentracji, cząsteczki imidazolu są dobrze odseparowane od siebie na powierzchni ziaren celulozy, tak więc makroskopowy transport protonów (nośników ładunku) pomiędzy cząsteczkami imidazolu nie jest możliwy. Wartość przewodności kompozytu jest wtedy zbliżona do wartości przewodności niesfunkcjonalizowanej matrycy celulozowej. Gdy koncentracja imidazolu wzrasta, cząsteczki te zaczynają formować odseparowane klastera, wewnątrz których możliwy jest transport protonów. Transport makroskopowy jest nadal niemożliwy. Wraz ze wzrostem koncentracji imidazolu, powyżej wartości granicznej, czyli powyżej progu perkolacji, połączenia pomiędzy klastrami zaczynają formować kanały przewodnictwa. Poprzez te kanały protony mogą być transportowane daleko zasięgowo w całej objętość materiału.

Rys. 4.2.26. przedstawia zależność liczby monowarstw (Tabela 4.2.5.) od koncentracji cząsteczek Im w otrzymanych kompozytach. W odróżnieniu do zależności wartości przewodności od koncentracji zależność liczby monowarstw od koncentracji jest liniowa. Dla największej koncentracji cząsteczek Im w kompozycie 5Cell-Im na powierzchni nie jest zbudowana jedna, ciągła monowarstwa, a jedynie 0.91 monowarstwy. Jednakże, w oparciu o teorie perkolacji widzimy, że całkowite pokrycie ziaren celulozowych nie jest wymagane do osiągnięcia progu perkolacji, ze względu na stykanie się ze sobą powierzchni sąsiadujących ziaren. Potwierdzają to wcześniej przedstawione wyniki uzyskane za pomocą spektroskopii impedancyjnej, stwierdzające istnienie dwóch obszarów odpowiedzialnych za transport protonów – na powierzchni ziaren oraz obszar styków sfunkcjonalizowanych powierzchni mikrokryształitów. W świetle teorii perkolacji, można więc założyć, że pełne pokrycie ziaren celulozowych cząsteczkami heterocyklicznymi, nie jest wymagane do osiągnięcia ciągłych ścieżek przewodzenia w całej objętości kompozytu.



Rys. 4.2.26. Zależność ilości monowarstw na powierzchni mikrokrystalicznej celulozy od koncentracji cząsteczek heterocyklicznych dla kompozytów celulozowych z imidazolem.

Wartości wykładników krytycznych w modelu perkolacji zależą jedynie od wymiarowości układu i mogą być stosowane w jakichkolwiek układach perkolacyjnych, niezależnie od ich fizycznych, chemicznych i strukturalnych właściwości. Krytyczna koncentracja, dla której obserwujemy próg perkolacji, zależy natomiast nie tylko od wymiarowości, ale również od sposobu, w jaki faza przewodząca jest rozdyspergowana w kompozycie. Dla układów trójwymiarowych z rozmieszczeniem losowym wypełniacza, próg perkolacji wynosi  $x_c = 0.15$  [160]. Jeśli wartość rzeczywista progu perkolacji przekracza wartość 0.15, oznacza to, że klastery zawierające cząstki przewodzącego wypełniacza wytrącają się w postaci kilku dobrze odizolowanych obszarów. Natomiast wartości mniejsze oznaczają, że cząstki wypełniacza tworzą dobrze rozbudowaną sieć w matrycy, w której są rozdyspergowane. Przyjęta wartość progu perkolacji dla kompozytów celulozowych zawierających cząsteczki imidazolu wynosi około  $x_c = 0.18$ . Oznacza to, że klastery cząstek przewodzących, tworzące się w matrycy polimerowej nie są rozmieszczone zupełnie przypadkowo. Mogą one tworzyć większe skupiska, rozrastające się, aż do momentu powstania nieskończonego klastru przenikającego całą objętość kompozytu. Potwierdza to tezę o możliwości funkcjonalizacji obszarów amorficznych, znajdujących się na powierzchni mikrokrystalitów celulozowych, a nie całej powierzchni przypadkowo rozmieszczonymi cząsteczkami heterocyklicznymi.



#### 4.2.6. Struktura i dynamika celulozy sfunkcjonalizowanej imidazolem – badania NMR

Badania metodą spektroskopii impedancyjnej (Rozdział 4.2.4.) wykazały przewodnictwo elektryczne kompozytów Cell-Im. Dlatego postawiliśmy pytanie: jaka jest struktura kompozytów Cell-Im, a dokładniej: jak wbudowany jest imidazol w matrycy celulozowej, że możliwy jest transport protonów i przewodnictwo protonowe. Wysoko rozdzielcza spektroskopia ssNMR daje odpowiedź na te pytania. W szczególności spektroskopia  $^{15}\text{N}$  NMR w warunkach  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  krosopolaryzacji (CP) i rotacji próbki pod kątem magicznym (MAS). Metoda ta jest bardzo przydatna do obserwacji transportu „z” i „do” azotów pierścienia imidazoliowego w skali od milisekund do pikosekund. W moich badaniach wykorzystywałam ją do określenia sposobu przyłączania się cząsteczek heterocyklicznych do matrycy celulozowej oraz określenia mechanizmu, poprzez który zachodzi transport protonów w materiale. Do badań wybrałam związek o największej koncentracji cząsteczek heterocyklicznych: 5Cell-Im.

Badania za pomocą spektroskopii NMR przeprowadzono dla szeregu próbek kompozytu, a także substratów. Badane próbki wraz z ich oznaczeniami oraz objaśnieniem znajdują się w Tabeli 4.2.6. Ponadto w Dodatku C zestawiono je z metodami pomiarowymi NMR, użytymi próbkami odniesienia oraz przesunięciami chemicznymi sygnałów. Wyniki badań NMR zostały opublikowane w pracy [161].

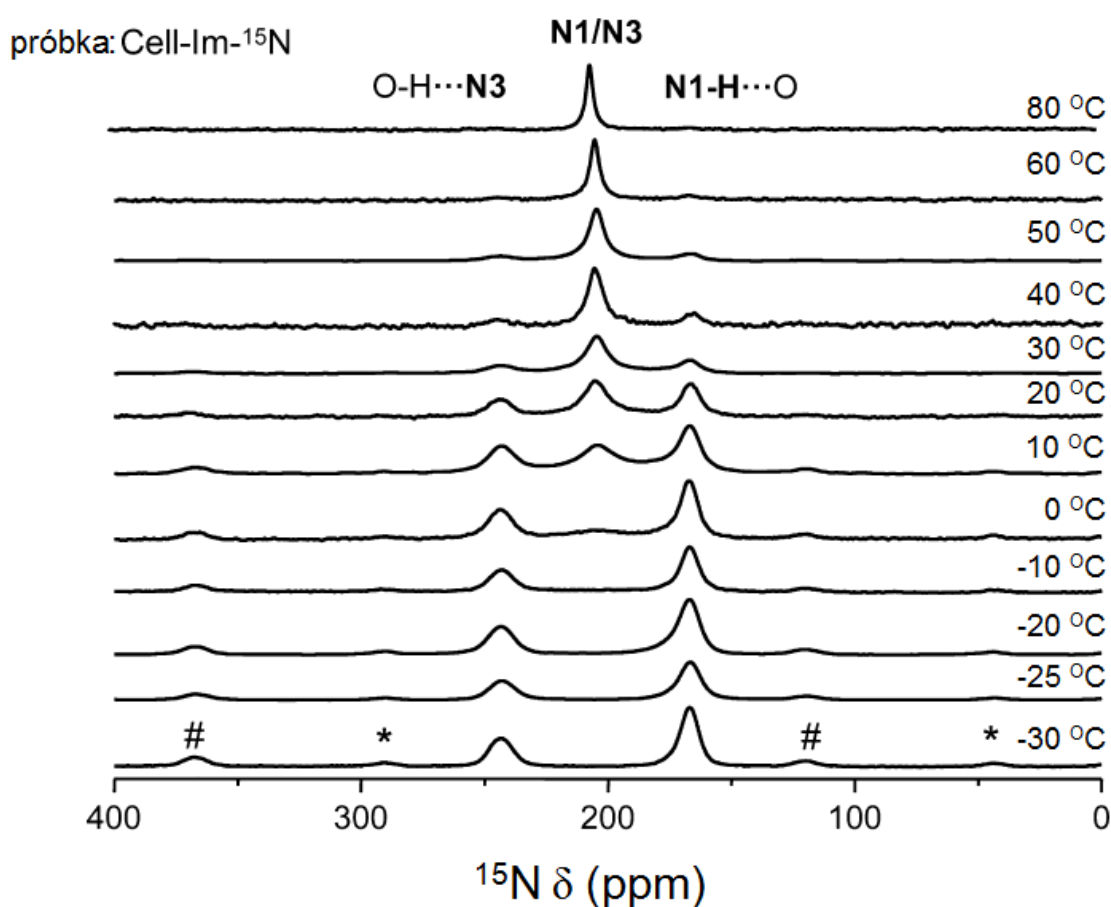
Celuloza była przedmiotem badań metodą NMR, ale wyznaczenie struktury kompozytów celulozowych, stanowi duże wyzwanie, z uwagi na małą koncentrację cząsteczek heterocyklicznych i małą czułość jąder  $^{13}\text{C}$  i  $^{15}\text{N}$ . Ten problem w pracy rozwiązano stosując imidazol wzbogacony w izotop  $^{15}\text{N}$  oraz metodę DNP. Doświadczenia  $^{15}\text{N}$  CP MAS NMR i  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HETCOR zostały przeprowadzone w celu określenia czy imidazol w celulozie jest zdolny wymieniać protony z grupami OH celulozy i wodą pozostałą w celulozie. Eksperymenty  $^{13}\text{C}$  i  $^{15}\text{N}$  CP MAS NMR w połączeniu z metodą DNP zastosowano w celu zbadania struktury, a w szczególności struktury wiązań wodorowych w kompozycie 5Cell-Im.

Tabela 4.2.6 Próbkki badane za pomocą technik wysokorozdzielczej spektroskopii NMR.

Nazwa próbki	Opis	Zastosowana technika NMR
5Cell-Im- <sup>15</sup> N	Kompozyt 5Cell-Im wzbogacony izotopem azotu <sup>15</sup> N.	1. <sup>15</sup> N CP MAS NMR – badania temperaturowe w zakresie od -168 °C do 80 °C 2. <sup>1</sup> H- <sup>15</sup> N HETCOR dla wybranych temperatur 3. <sup>1</sup> H MAS NMR
5Cell-Im-TOT-g	Kompozyt 5Cell-Im zawierający matrycę z wolnym rodnikiem; przygotowanie próbki: 25-30 mg próbki kompozytu 5Cell-Im było impregnowane 15 µL roztworu 15 mM wolnego rodnika TOTAPOL w rozpuszczalniku: glicerol-d <sub>8</sub> /D <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> O w stosunku 60:30:10.	1. <sup>13</sup> C DNP CP MAS NMR 2. <sup>13</sup> C CP MAS NMR, T = -168 °C 3. <sup>15</sup> N DNP CP MAS NMR
Im- <sup>15</sup> N	Próbka polikrystalicznego imidazolu wzbogacona izotopem azotu <sup>15</sup> N; ze względu na higroskopowość próbka zawierała niewielką ilość wody.	1. <sup>1</sup> H- <sup>15</sup> N HETCOR
Im-TOT-g	Próbka polikrystalicznego imidazolu zawierająca naturalną abudancję izotopu <sup>15</sup> N, zaimpregnowana matrycą z wolnym rodnikiem; przygotowanie próbki: 25-30 mg polikrystalicznego Im było impregnowane 15 µL roztworu 15 mM wolnego rodnika TOTAPOL w rozpuszczalniku: glicerol-d <sub>8</sub> /D <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> O w stosunku 60:30:10.	1. <sup>13</sup> C DNP CP MAS NMR 2. <sup>15</sup> N DNP CP MAS NMR
Cell-TOT	Mikrokrystaliczna celuloza zaimpregnowana matrycą z wolnym rodnikiem; przygotowanie próbki: 25-30 mg mikrokrystalicznej celulozy było impregnowane 15 µL roztworu 15 mM wolnego rodnika TOTAPOL w rozpuszczalniku: D <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> O w stosunku 90:10.	1. <sup>13</sup> C DNP CP MAS NMR
5Cell-Im-TOT	Kompozyt 5Cell-Im zaimpregnowany matrycą z wolnym rodnikiem; przygotowanie próbki: 25-30 mg kompozytu było impregnowane 15 µL roztworu 15 mM wolnego rodnika TOTAPOL w rozpuszczalniku: D <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> O w stosunku 90:10.	1. <sup>13</sup> C DNP CP MAS NMR
Im	Próbka czystego polikrystalicznego imidazolu	1. <sup>13</sup> C CP MAS NMR, T = 25 °C

W celu uzyskania informacji o tautomeryzacji imidazolu w celulozie wykonano badania <sup>15</sup>N CP MAS NMR kompozytu 5Cell-Im-<sup>15</sup>N w funkcji temperatury od -30 do 80 °C, czyli poniżej temperatury topnienia imidazolu (91 °C). Otrzymane widma przedstawiono na Rys. 4.2.27. Szerokość widmową dobrano tak, aby obserwować również pasma boczne sygnałów pochodzących od atomów azotu: pirolowego

(N1, oznaczone na rysunku jako #) oraz pirydynowego (N3, oznaczone jako \*). Widmo otrzymane w temperaturze  $-105\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Rys. 4.2.40.) jest niemal identyczne z tym w  $T = -30$ , nie obserwujemy zmiany szerokości linii. Dwie linie obserwowane poniżej temperatury  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  wiążemy z imidazolami wolno wymieniającymi protony, natomiast pojawiającą się w  $T = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$  linię z imidazolami szybko wymieniającymi protony. Linia ta pojawia się dokładnie pomiędzy dwoma sygnałami  $^{15}\text{N}$  od atomów azotu N1 i N2 z pierścieni imidazolu ulegających wolnej reorientacji.

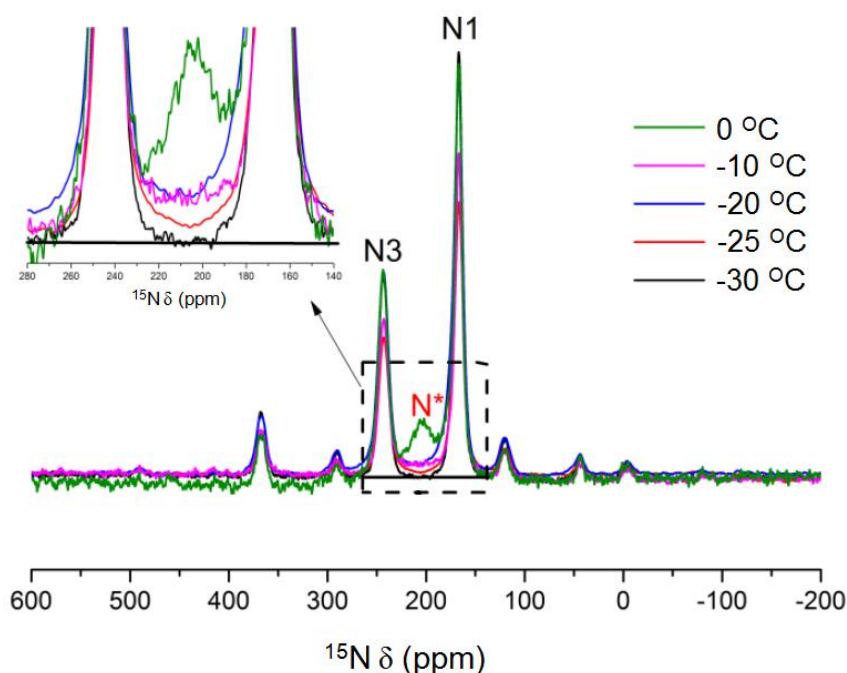


Rys. 4.2.27. Zależność temperaturowa widm  $^{15}\text{N}$  CP MAS NMR dla próbki 5Cell-Im- $^{15}\text{N}$  w zakresie temperatur od  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Adapted with permission from (Zhao L., Smolarkiewicz I., Limbach H.-H., Breitzke H., Pogorzelec-Glaser K., Pankiewicz R., Tritt-Goc J., Gutmann T., Buntkowsky G., Imidazole-Doped Cellulose as Membrane for Fuel Cells: Structural and Dynamic Insights from Solid-State NMR, *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016) 19574-19585). Copyright (2016) American Chemical Society

Dokładna analiza widma (Rys. 4.2.28.) pokazuje, że linia od imidazoli w formie ruchliwej pojawia się już w temperaturze ok.  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Wraz ze wzrostem temperatury maleje intensywność pików związanych z mało ruchliwymi imidazolami, a wzrasta intensywność pików związanych z imidazolami szybko wymieniającymi protony.

W literaturze badania dynamiki imidazolu w różnych materiałach [162-168] w funkcji temperatury, zazwyczaj pokazywały dwie linie w widmie  $^{15}\text{N}$  NMR od azotu N1 i N2 w niskich temperaturach, a następnie ich poszerzanie się w miarę wzrostu temperatury, aż do zlania się w jedną linię w odpowiednio wysokiej temperaturze. Położenie tej linii znajdowało się w centrum pomiędzy liniami N1 i N2 w niskiej temperaturze. Na podstawie takiego zachowania można wyznaczyć stałą szybkości tautomeryzacji imidazolu. Widma  $^{15}\text{N}$  CP MAS przedstawione na Rys. 4.2.27. odzwierciedlają jednak inną dynamikę imidazolu w kompozycji Cell-Im. W zakresie temperaturowym od  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  obserwujemy superpozycję dwóch faz: wolnej, związanej z imidazolami wolno wymieniającymi protony, które w widmie są reprezentowane przez dwa oddzielne sygnały od azotów N1 i N3 z odpowiadającymi im pasmami bocznymi oraz szybkiej, której odpowiada wąski sygnał w centralnym położeniu N1-N3 bez pasm bocznych. Oznacza to, że wymiana protonów jest wspomagana przez szybką reorientację cząsteczek imidazolu.



Rys. 4.2.28. Zależność temperaturowa widm  $^{15}\text{N}$  CP MAS NMR dla próbki 5Cell-Im- $^{15}\text{N}$  w zakresie temperatur od  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

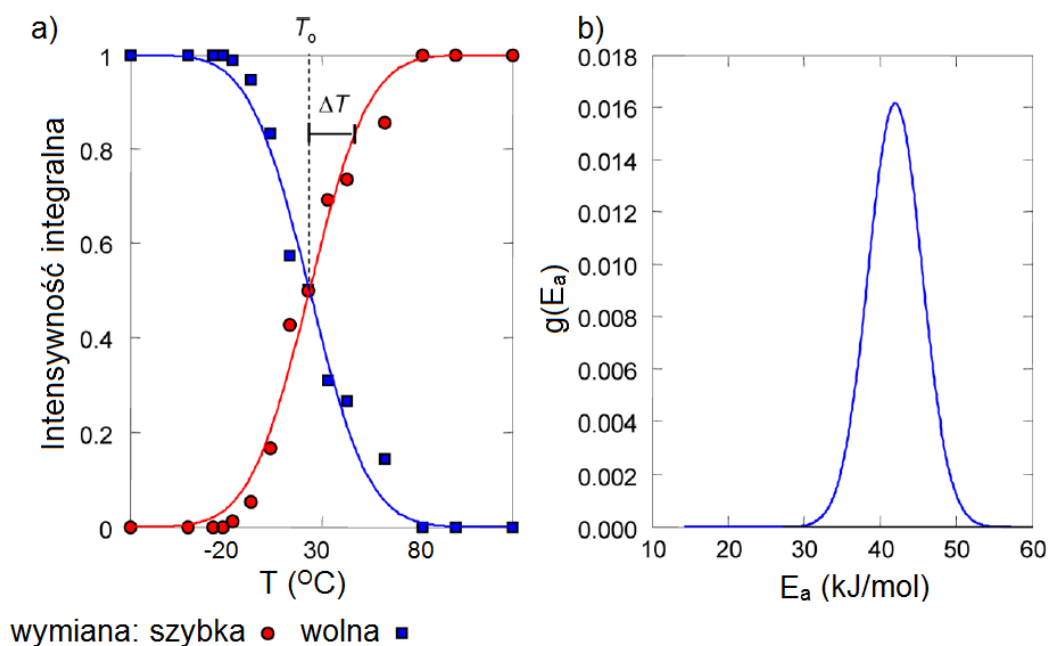
Adapted with permission from (Zhao L., Smolarkiewicz I., Limbach H.-H., Breitzke H., Pogorzelec-Glaser K., Pankiewicz R., Tritt-Goc J., Gutmann T., Buntkowsky G., Imidazole-Doped Cellulose as Membrane for Fuel Cells: Structural and Dynamic Insights from Solid-State NMR, *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016) 19574-19585). Copyright (2016) American Chemical Society

Wraz ze wzrostem temperatury frakcja wolno wymieniających protony, sztywnych cząsteczek Im maleje, wzrasta natomiast frakcja szybko wymieniających protony i reorientujących cząsteczek imidazolu (Rys. 4.2.29. a). Wykres na Rys. 4.2.29. a wskazuje na rozkład stałej szybkości tautomeryzacji imidazolu, wynikającej z lokalnej różnorodności struktury kompozytu Cell-Im. Zgodnie z moją wiedzą, w literaturze do tej pory nie ma informacji dotyczącej niejednorodności tautomeryzacji imidazolu w ciele stałym.

Analiza charakterystycznych zmian kształtu linii widmowej w funkcji temperatury pozwala na ustalenie rozkładu energii aktywacji tautomeryzacji molekularnej. Metoda ustalania rozkładu energii aktywacji procesu tautomeryzacji dla układów dwufazowych została zaproponowana przez Rösslera w pracy [169] i rozwinięta dla układów nieuporządkowanych [170, 171]. Pozwala ona na otrzymanie informacji strukturalnych poprzez analizę dynamiki w układach nieuporządkowanych, m.in. polimerach [169]. Rozkład energii aktywacji,  $g(T)$ , wyraża się wzorem:

$$g(T) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta T} \exp\left(-\frac{(T-T_0)^2}{2\Delta T^2}\right). \quad 4.2.2$$

Gdzie  $T_0$  to temperatura, w której udział obydwu faz jest jednakowy i wynosi 50%,  $\Delta T$  – charakteryzuje przedział temperatur, w którym zachodzi zmiana widma z odpowiadającego wolnej wymianie do widma szybkiej wymiany. Linia typu Gaussa na Rys. 4.2.29. b została obliczona na podstawie tego modelu w programie MATLAB. Charakterystyczne parametry są oznaczone na Rys. 4.2.29. a, a ich wartości wynoszą:  $T_0 = 20.3$  °C i  $\Delta T = 24.4$  °C. Dzięki zastosowaniu tej metody z otrzymanych parametrów możliwe jest przedstawienie gaussowskiego rozkładu energii aktywacji dla procesu tautomeryzacji cząsteczek imidazolu (Rys. 4.2.29. b). Otrzymana maksymalna wartość energii aktywacji tautomeryzacji wynosi  $E_a = 42.0$  kJ/mol, jej odchylenie standardowe jest równe  $\Delta E_a = 3.5$  kJ/mol, a szerokość połówkowa linii gaussowskiej, czyli szerokość rozkładu energii aktywacji wynosi 8.2 kJ/mol. Zakładając Arrheniusowską zależność temperaturową wymiany faz, oszacowano stałą szybkości wymiany w przedziale  $10^4$ - $10^5$  s<sup>-1</sup> w  $T = 20$  °C. Jest to wartość znacznie mniejsza niż otrzymana np. dla pochodnej imidazolu rozpuszczonej w polarnym rozpuszczalniku, która wynosi w tym przypadku  $10^7$  s<sup>-1</sup> w temperaturze 25 °C [172].



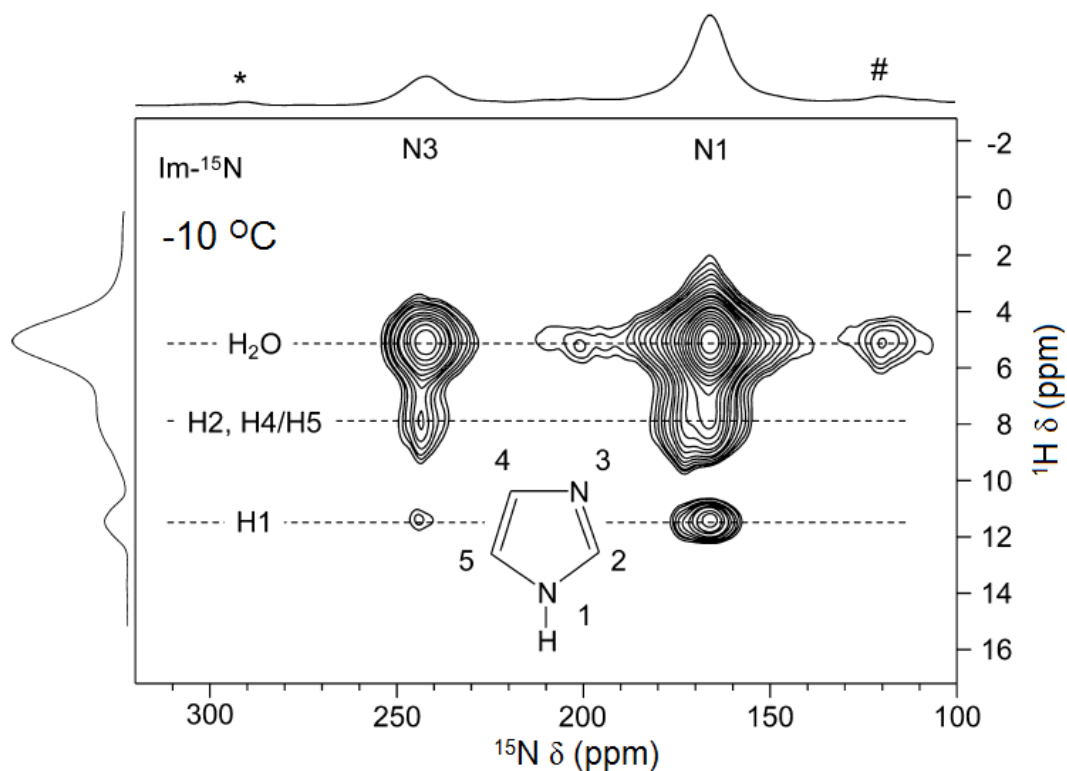
Rys. 4.2.29. a) zależność liczebności cząsteczek imidazolu podlegających wolnej i szybkiej wymianie od temperatury, b) rozkład energii aktywacji tautomerizacji imidazolu w kompozycie 5Cell-Im.

Adapted with permission from (Zhao L., Smolarkiewicz I., Limbach H.-H., Breitzke H., Pogorzelec-Glaser K., Pankiewicz R., Tritt-Goc J., Gutmann T., Buntkowsky G., Imidazole-Doped Cellulose as Membrane for Fuel Cells: Structural and Dynamic Insights from Solid-State NMR, *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016) 19574-19585). Copyright (2016) American Chemical Society

Widma  $^{15}\text{N}$  CP MAS NMR świadczą o wymianie protonów imidazolu w kompozycie Cell-Im. Otwartym pozostaje pytanie czy cząsteczki imidazolu wymieniają protony między sobą, czy z wodą czy z celulozą? A może tautomerizacja imidazolu zachodzi w skutek wymiany protonów z wodą i z celulożą? W celu odpowiedzi na te pytania wykonano badania widm dwuwymiarowych  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HETCOR NMR na próbce imidazolu wzbogaconego w izotop  $^{15}\text{N}$  (Im- $^{15}\text{N}$ ) oraz celulozy sfunkcjonalizowanej Im- $^{15}\text{N}$  (Cell-Im- $^{15}\text{N}$ ). Uzyskane wyniki przedstawiają Rys. 4.2.30-32.

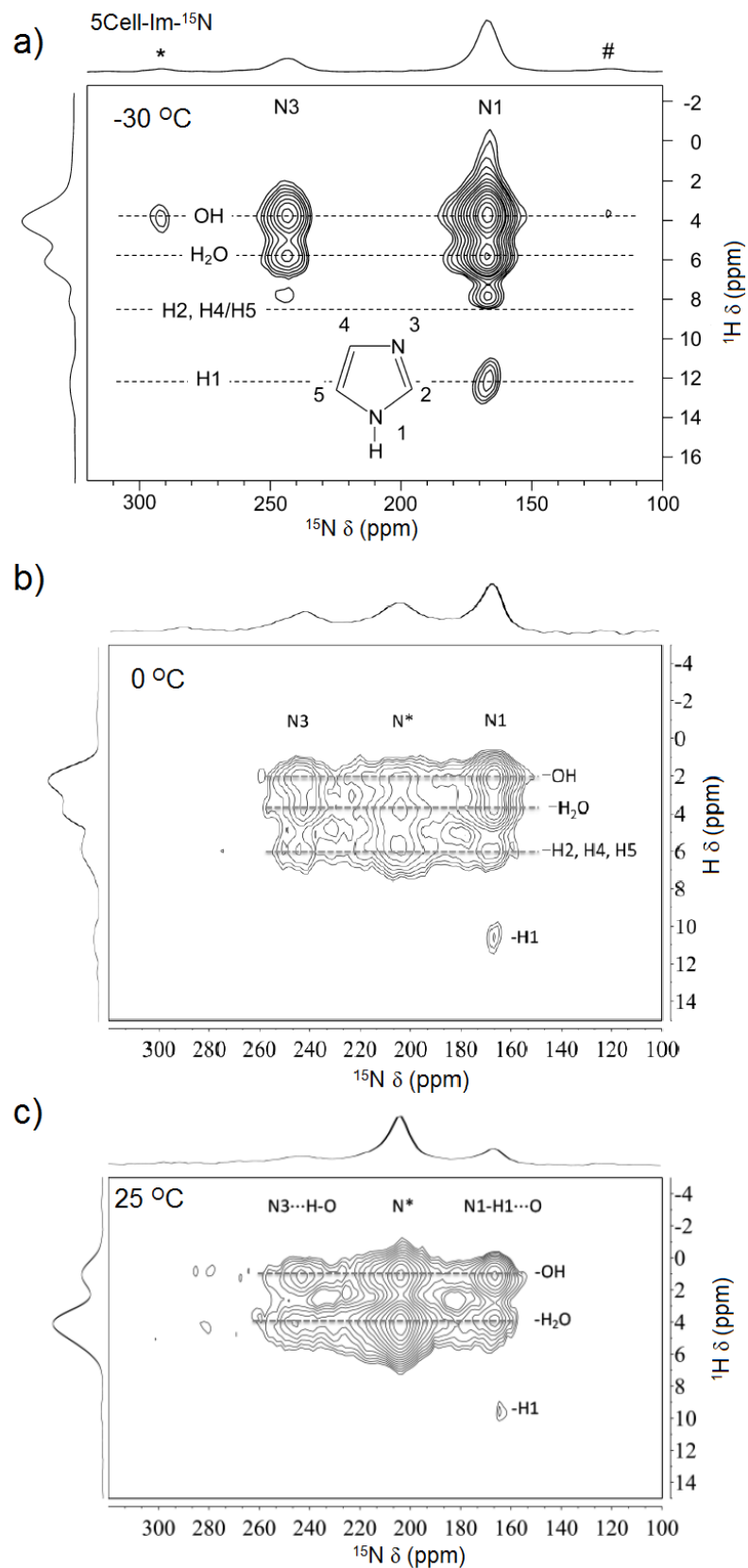
Rys. 4.2.30. przedstawia dwuwymiarowe widmo  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HETCOR uzyskane dla próbki Im- $^{15}\text{N}$  w temperaturze  $-10\text{ }^\circ\text{C}$ , a Rys. 4.2.31. widma dwuwymiarowe uzyskane dla Cell-Im- $^{15}\text{N}$  w temperaturach  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0\text{ }^\circ\text{C}$  oraz  $25\text{ }^\circ\text{C}$ . Na Rys. 4.2.32. zestawiono jednowymiarowe widma protonowe otrzymane w wyżej wymienionych eksperymentach HETCOR (4.2.32 a i b) z widmem otrzymanym za pomocą eksperymentu  $^1\text{H}$  MAS NMR dla próbki Cell-Im- $^{15}\text{N}$  (Rys.4.2.32. c) w temperaturze pokojowej, z częstotliwością wirowania próbki wynoszącą  $60\text{ kHz}$ . Sygnały w widmach protonowych 1D, uzyskane z widm 2D poprzez ich rzutowanie na oś  $^1\text{H}$ , odpowiadają kropkikom

$^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$ . Pozostałe protony, które znajdują się daleko od jąder  $^{15}\text{N}$  nie dają wkładu na Rys. 4.2.32 a i b. Na ostatnim widmie, Rys.4.2.32. c, można zaobserwować sygnały od wszystkich protonów znajdujących się w próbce.



Rys. 4.2.30. Dwuwymiarowy eksperyment  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HETCOR dla próbki Im- $^{15}\text{N}$  w temperaturze -10 °C. Adapted with permission from (Zhao L., Smolarkiewicz I., Limbach H.-H., Breitzke H., Pogorzelec-Glaser K., Pankiewicz R., Tritt-Goc J., Gutmann T., Buntkowsky G., Imidazole-Doped Cellulose as Membrane for Fuel Cells: Structural and Dynamic Insights from Solid-State NMR, *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016) 19574-19585). Copyright (2016) American Chemical Society

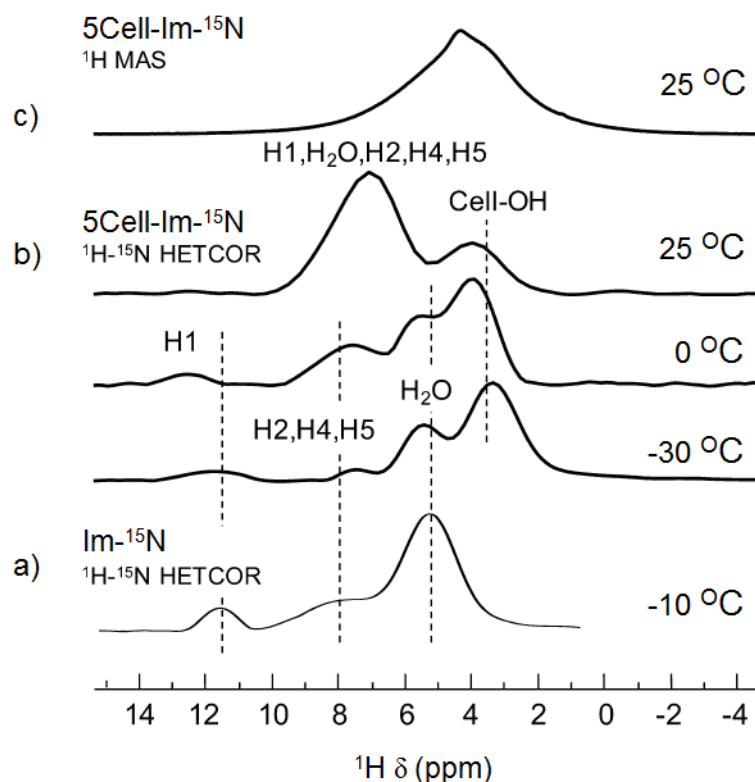
Na widmach uzyskanych za pomocą eksperymentu HETCOR uwidaczniają się poprzez sygnały korelacyjne, jedynie te protony, które są związane lub znajdują się blisko atomów  $^{15}\text{N}$ .



Rys. 4.2.31. Dwuwymiarowy eksperyment <sup>1</sup>H-<sup>15</sup>N HETCOR dla próbki 5Cell-Im-<sup>15</sup>N w temperaturze: a) -30 °C, b) 0 °C i c) 25 °C.

Adapted with permission from (Zhao L., Smolarkiewicz I., Limbach H.-H., Breitzke H., Pogorzelec-Glaser K., Pankiewicz R., Tritt-Goc J., Gutmann T., Buntkowsky G., Imidazole-Doped Cellulose as Membrane for Fuel Cells: Structural and Dynamic Insights from Solid-State NMR, *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016) 19574-19585). Copyright (2016) American Chemical Society





Rys. 4.2.32. Widma protonowe uzyskane za pomocą eksperymentów: a)  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HETCOR dla próbki  $\text{Im-}^{15}\text{N}$  w temperaturze  $-10\text{ }^\circ\text{C}$ ; b)  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HETCOR dla próbki  $5\text{Cell-Im-}^{15}\text{N}$  w temperaturze  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $0\text{ }^\circ\text{C}$  oraz  $25\text{ }^\circ\text{C}$ ; c)  $^1\text{H}$  MAS NMR dla próbki  $5\text{Cell-Im-}^{15}\text{N}$  w temperaturze  $25\text{ }^\circ\text{C}$ .

Adapted with permission from (Zhao L., Smolarkiewicz I., Limbach H.-H., Breitzke H., Pogorzelec-Glaser K., Pankiewicz R., Tritt-Goc J., Gutmann T., Buntkowsky G., Imidazole-Doped Cellulose as Membrane for Fuel Cells: Structural and Dynamic Insights from Solid-State NMR, *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016) 19574-19585). Copyright (2016) American Chemical Society

Na Rys. 4.2.32. a przedstawiającym widmo protonowe 1D otrzymane z eksperymentu HETCOR dla próbki  $\text{Im-}^{15}\text{N}$  w temperaturze  $-10\text{ }^\circ\text{C}$  (Rys. 4.2.30.), widoczne są sygnały: sygnał około 12 ppm, który przypisujemy protonom (H1) grup NH, które wolno wymieniają protony z wodą [172]; sygnał od aromatycznych protonów (H2, H4, H5) pierścienia imidazoliowego występujący pomiędzy 6 a 9 ppm; silny sygnał od wody obserwowany około 5 ppm. Dla kompozytu  $\text{Cell-Im-}^{15}\text{N}$  w analogicznym widmie w temperaturze  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  (Rys. 4.2.32. b) pojawia się dodatkowy sygnał około 3-4 ppm pochodzący od protonów położonych wokół azotów imidazolu. Dlatego przypisujemy ten sygnał grupom hydroksylowym OH celulozy. Widmo w  $T = 0\text{ }^\circ\text{C}$  jest niemal identyczne do obserwowanego w  $-30\text{ }^\circ\text{C}$ . Natomiast w temperaturze pokojowej ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ) obserwujemy szeroki pik z maksimum około 7 ppm, który jest superpozycją sygnałów od szybko wymieniających się protonów grupy NH cząsteczek imidazolu z grupami

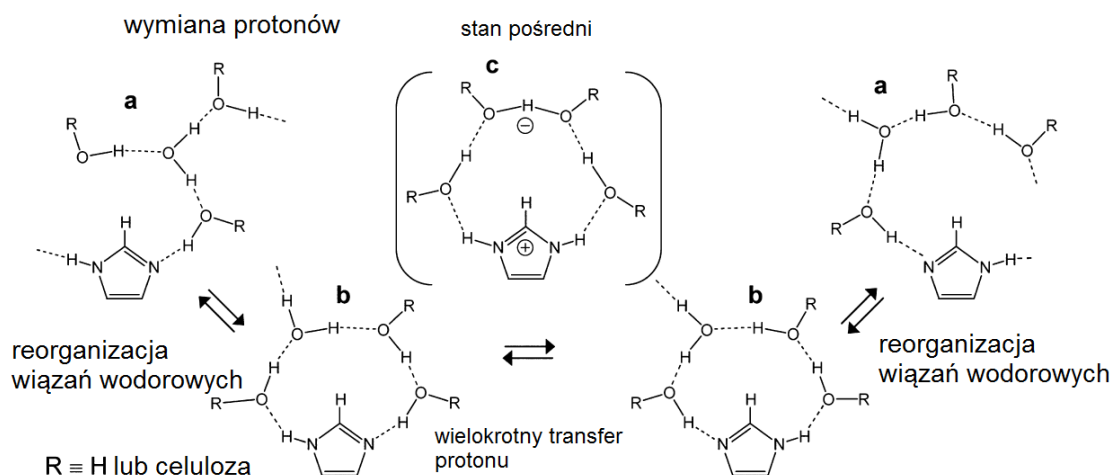
OH wody i celulozy. Wolno wymieniające się protony z grupami OH celulozy dają wkład do pików około 4 ppm. Widma na Rys. 4.2.32 a i b zostały uzyskane z widm  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HETCOR. Dla porównania, na Rys. 4.2.32 c pokazano jednoimpulsowe widmo  $^1\text{H}$  MAS przy ultraszybkiej rotacji próbki pod kątem magicznym równej 60 kHz. Przedstawia ono wkład wszystkich protonów w próbce Cell-Im- $^{15}\text{N}$ . Jak widać jest to jedna szeroka, nierozdzielona linia.

Po analizie widma protonowego łatwiej dokonać analizy widm 2D HETCOR z Rys. 4.2.31. Z widma w temperaturze  $-30\text{ }^\circ\text{C}$  widać, że obydwa azoty N1 i N2 imidazolu mają kontakt z wodą i grupami OH celulozy, z którymi tworzą wiązania wodorowe. Czyli, imidazol w kompozycie może być związany wiązaniem wodorowym do grupy OH celulozy i do cząsteczek wody. Taki sposób wiązania imidazolu w kompozytach celulozowych postulowałam w oparciu o badania FTIR (Rozdział 4.2.3.) Widma 2D HETCOR w temperaturze  $0\text{ }^\circ\text{C}$  oraz  $25\text{ }^\circ\text{C}$  są słabo rozdzielone, ale również potwierdzają wymianę protonów imidazolu z wodą i celulożą.

Przedstawione powyżej badania kompozytu Cell-Im metodą  $^{15}\text{N}$  CP MAS NMR oraz  $^1\text{H}$ - $^{15}\text{N}$  HETCOR NMR dostarczyły informacji o jego strukturze i tautomerizacji imidazolu. Na podstawie widm i ich analizy można stwierdzić, że cząsteczki Im są nieruchliwe i tym samym ich tautomerizacja jest zablokowana do temperatury około  $-10\text{ }^\circ\text{C}$ . Natomiast powyżej tej temperatury obserwujemy szeroki rozkład wolno i szybko wymieniających się protonów. Frakcja tych ostatnich rośnie z temperaturą kosztem wolno wymieniających protonów. Wykazano, że tautomerizacja imidazolu jest związana z wymianą protonów z wodą lub grupami OH celulozy. Wymiana protonów jest wspomagana przez szybką reorientację cząsteczek imidazolu, które tworzą dynamiczną sieć wiązań wodorowych z cząsteczkami wody lub/i celulożą. Wiązania wodorowe w takich kompleksach ulegają ciągłemu zrywaniu i ponownemu tworzeniu się.

#### **4.2.7. Mechanizm wymiany protonów imidazolu z wodą i celulożą**

Analiza widm 2D HETCOR wykazała, że tautomerizacja imidazolu następuje poprzez wymianę protonów z wodą i grupami OH celulozy. Uzyskany wynik dobrze zgadza się z otrzymanym wcześniej dla 4-metyloimidazolu rozpuszczonego w  $\text{CDF}_3/\text{CDF}_2\text{Cl}$  i opublikowanymi w pracy [172], której autorzy przedstawili model wymiany protonów imidazolu z wodą, pokazany na Rys. 4.2.33. Oznaczenie R na rysunku odpowiada grupom OH lub wodorom znajdującym się w cząsteczkach wody.



Rys. 4.2.33. Schemat wymiany protonów pomiędzy cząsteczkami imidazolu i wody niedającej wkładu do przewodnictwa protonowego.

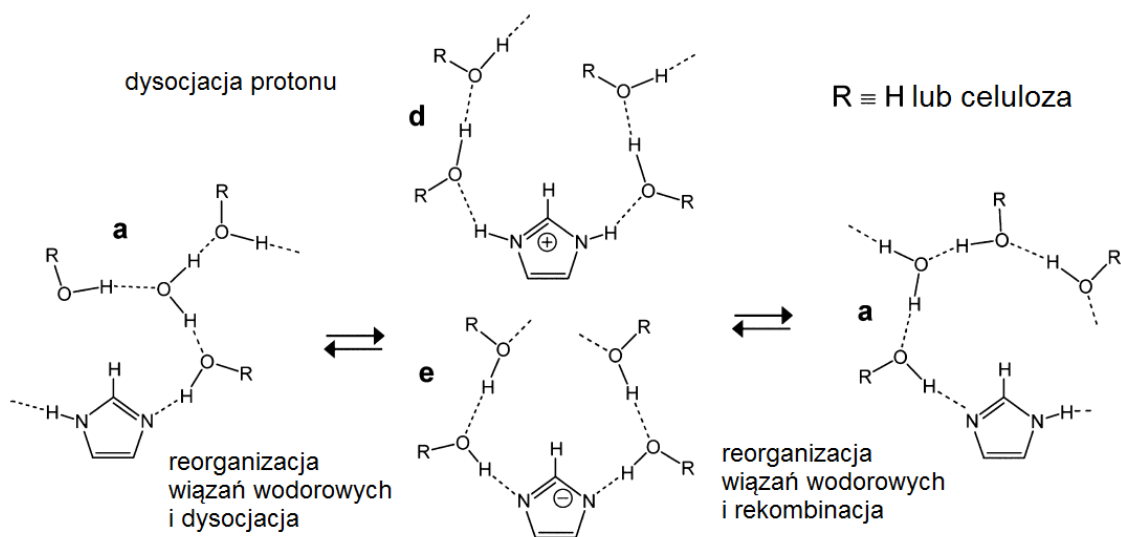
Adapted with permission from (Zhao L., Smolarkiewicz I., Limbach H.-H., Breitzke H., Pogorzelec-Glaser K., Pankiewicz R., Tritt-Goc J., Gutmann T., Buntkowsky G., Imidazole-Doped Cellulose as Membrane for Fuel Cells: Structural and Dynamic Insights from Solid-State NMR, *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016) 19574-19585). Copyright (2016) American Chemical Society

Jak wynika z tego rysunku imidazol tworzy z wodą, poprzez wiązania wodorowe, kompleksy o różnej strukturze i wymiarze. Jest to dynamiczna sieć wiązań wodorowych, która ulega zrywaniu i ponownemu tworzeniu. Reorganizacja sieci wiązań wodorowych jest szybka i może prowadzić do powstawania nie tylko liniowej (Rys. 4.2.33. a), ale też „zamkniętej” (Rys. 4.2.33. b) sieci wiązań wodorowych. W tej ostatniej strukturze może nastąpić wymiana protonów poprzez transfer protonów między kilkoma grupami OHN i OHO. Na Rys. 4.2.33. pięć protonów bierze udział w wymianie, która doprowadza do transferu protonu od azotu N1 do azotu N3 cząsteczki imidazolu. Tych protonów może być więcej lub mniej. Transfer protonów prowadzi do kompresji wiązań wodorowych [173]. Ponieważ w tym samym czasie tylko do trzech wiązań wodorowych może ulec kompresji prowadzącej do jednoczesnego (uzgodnionego) transferu protonów, struktura przedstawiona na Rys. 4.2.33. c wydaje się najbardziej prawdopodobna w przypadku klasterów imidazolu z wodą lub grupami OH celulozy. Reorganizacja wiązań wodorowych wymaga znacznej mobilności grup OH i imidazoli. Ruchliwość imidazoli została potwierdzona na Rys. 4.2.27., gdzie dla temperatury 80 °C obserwujemy dla azotu N1 i N3 imidazolu jeden cieczerwopodobny sygnał bez pasm bocznych.

Mechanizm transferu protonu przedstawiony na Rys. 4.2.33. nie prowadzi do przewodnictwa protonowego.

#### 4.2.8. Mechanizm przewodnictwa protonowego w kompozytach Cell-Im

Celem wyjaśnienia dyskutowanego wcześniej przewodnictwa elektrycznego – protonowego (Rozdział 4.2.4.) zaproponowano następujący mechanizm transportu protonów przedstawiony na Rys. 4.2.34. Model oparty na własności amfoteryczności imidazolu, który może być zarówno donorem jak i akceptorem protonu. Model ten zakłada, podobnie jak na Rys. 4.2.33. początkową reorganizację wiązań wodorowych, ale pociągającą za sobą dysocjację imidazolu na „swobodny” kation imidazoliowy (Rys. 4.2.34. d) i swobodny anion imidazolowy (Rys. 4.2.34. e). Następnie, protony są szybko transportowane między wodą, grupami OH celulozy i formami imidazolu.



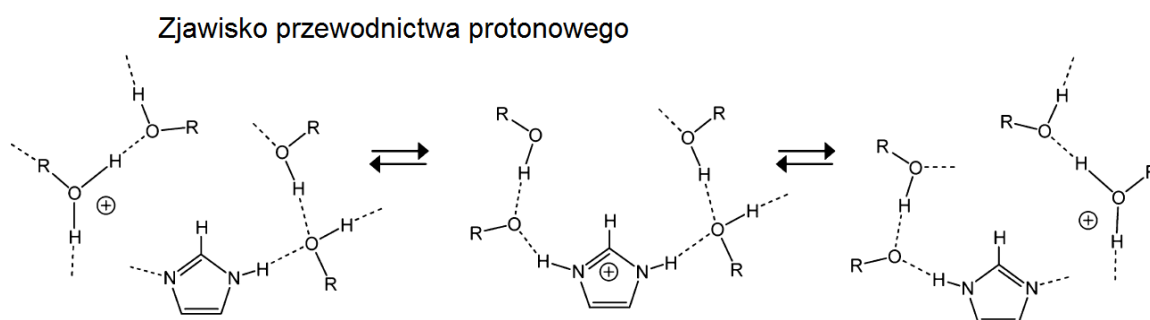
Rys. 4.2.34. Schemat wymiany protonów pomiędzy cząsteczkami imidazolu i wody poprzez dysocjację w środowisku polarnym, która daje wkład do przewodnictwa protonowego.

Adapted with permission from (Zhao L., Smolarkiewicz I., Limbach H.-H., Breitzke H., Pogorzelec-Glaser K., Pankiewicz R., Tritt-Goc J., Gutmann T., Buntkowsky G., Imidazole-Doped Cellulose as Membrane for Fuel Cells: Structural and Dynamic Insights from Solid-State NMR, *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016) 19574-19585). Copyright (2016) American Chemical Society

W przeciwieństwie do mechanizmu obejmującego tylko wymianę protonów (Rys. 4.2.33.), mechanizm wymiany protonów i dysocjacji imidazolu prowadzi do obserwowanego przewodnictwa protonowego w kompozytach Cell-Im i może tłumaczyć większą wartość energii aktywacji obliczoną z pomiarów przewodnictwa od tej obliczonej dla tautomeryzacji i wymiany protonów. Należy pamiętać, że reorganizacja sieci wiązań wodorowych prowadząca do dysocjacji imidazolu i transportu protonów jest możliwa wskutek reorientacji imidazoli i dużej mobilności wody

oraz grup OH celulozy. Wraz ze wzrostem temperatury wzrasta mobilność imidazoli, grup OH – w skutek zwiększania dynamiki łańcuchów celulozy, oraz wody. Największą wartość przewodnictwa dla 5Cell-Im obserwujemy dla  $T = 160\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Można przypuszczać, że w tak wysokiej temperaturze kompozyt jest już bezwodny wskutek odparowania nawet silnie związanej wody. Obserwowane przewodnictwo protonowe jest więc wynikiem transportu protonów tylko przez grupy OH celulozy. Reorientujące cząsteczki imidazolu, ruchliwe grupy OH celulozy oraz cząsteczki wody (w niższych temperaturach) występują tylko na powierzchni ziaren mikrokrystalicznej celulozy.

Warto zauważyć, że dodanie kwasu na powierzchni ziaren celulozy może zwiększyć szybkość transportu protonów, a tym samym przewodnictwo protonowe poprzez tworzenie się dodatkowych kationów imidazolowych, jak pokazano na Rys. 4.2.35. Taka sytuacja będzie miała miejsce, gdy zastosujemy Cell-Im jako membranę w ogniwach paliwowych.



Rys. 4.2.35. Schemat przewodnictwa protonowego imidazolu w polarnym środowisku.

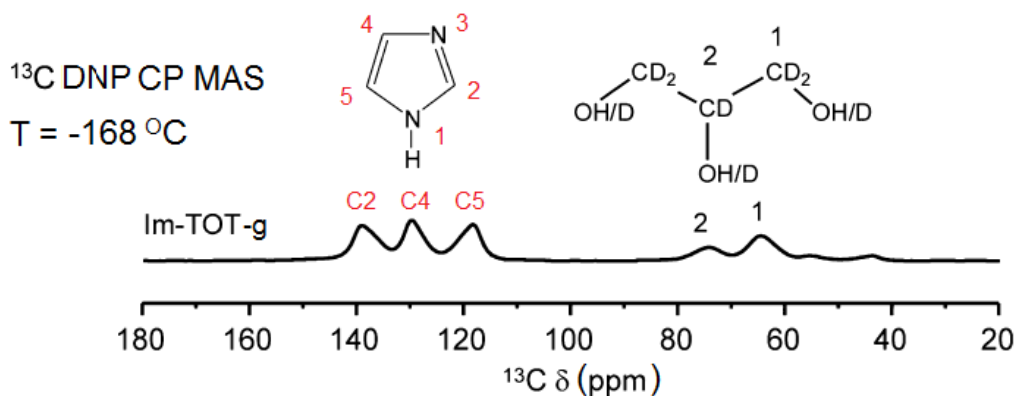
Adapted with permission from (Zhao L., Smolarkiewicz I., Limbach H.-H., Breitzke H., Pogorzelec-Glaser K., Pankiewicz R., Tritt-Goc J., Gutmann T., Buntkowsky G., Imidazole-Doped Cellulose as Membrane for Fuel Cells: Structural and Dynamic Insights from Solid-State NMR, *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016) 19574-19585). Copyright (2016) American Chemical Society

#### 4.2.9. Określenie wpływu metody DNP na widma wysokorozdzielczej ssNMR

W powyższych paragrafach rozprawy doktorskiej pokazałam, że metoda  $^{15}\text{N}$  wysokorozdzielczej spektroskopii NMR w ciele stałym bardzo dobrze służy do badania dynamiki i struktury wiązań wodorowych oraz imidazolu w kompozytach celulozowych. Jej „wadą” jest niska czułość z uwagi na małą naturalną zawartość  $^{15}\text{N}$  w próbkach. Dlatego do moich badań NMR kompozytów Cell-Im użyłam imidazolu wzbogaconego w izotop azotu  $^{15}\text{N}$ . Niestety, o ile Im- $^{15}\text{N}$  jest powszechnie dostępny, to inne heterocykle wzbogacone w  $^{15}\text{N}$  w większości nie są dostępne. Dlatego w ramach

pracy postanowiono sprawdzić czy wzmocnienie sygnału NMR heterocykli metodą DNP jest możliwe oraz czy pokrycie badanego kompozytu, np. Cell-Im, roztworem zawierającym niesparowane elektrony nie zmieni jego struktury. W tym celu kompozyt Cell-Im oraz imidazol zaimpregnowano roztworem TOTAPOLu. Otrzymane próbki nazwano 5Cell-Im-TOT, 5Cell-Im-TOT-g oraz Im-TOT-g (Tabela 4.2.6.) i zarejestrowano dla nich widma  $^{13}\text{C}$  oraz  $^{15}\text{N}$  CP MAS NMR w temperaturze  $-168\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

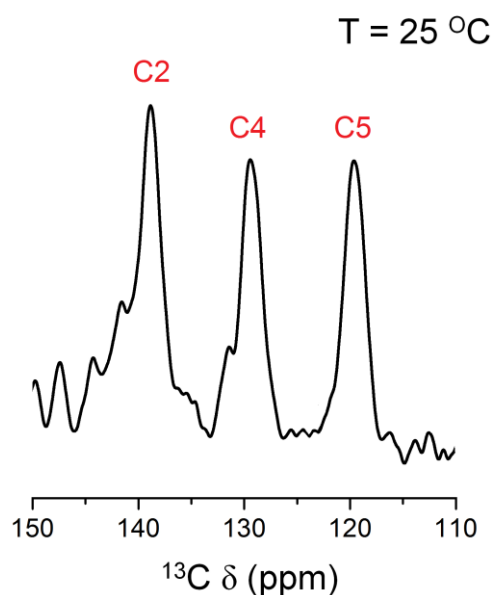
Rys. 4.2.36. przedstawia widmo otrzymane dla „czystego” imidazolu impregnowanego matrycą z wolnym rodnikiem (próbka Im-TOT-g). Zastosowanym rozpuszczalnikiem była mieszanina glicerol- $d_8$ / $\text{D}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$  w stosunku 60:30:10 (Tabela 4.2.6.). Na rysunku oznaczono sygnały pochodzące od węgla i przedstawiono cząsteczki imidazolu oraz częściowo zdeuteryzowanego glicerolu.



Rys. 4.2.36. Widmo  $^{13}\text{C}$  DNP CP MAS NMR uzyskane dla próbki imidazolu zawierającego matrycę z wolnym rodnikiem TOTAPOL w temperaturze  $-168\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Adapted with permission from (Zhao L., Smolarkiewicz I., Limbach H.-H., Breitzke H., Pogorzelec-Glaser K., Pankiewicz R., Tritt-Goc J., Gutmann T., Buntkowsky G., Imidazole-Doped Cellulose as Membrane for Fuel Cells: Structural and Dynamic Insights from Solid-State NMR, *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016) 19574-19585). Copyright (2016) American Chemical Society

W widmie węglowym próbki Im-TOT-g sygnały od węgla C2, C4 i C5 występują dla niższych wartości pola. Posiadają one takie same przesunięcia chemiczne,  $\delta$ , jak sygnały uzyskane dla czystego imidazolu, bez dodatku matrycy z wolnym rodnikiem, za pomocą eksperymentu  $^{13}\text{C}$  CP MAS NMR wykonanego na spektrometrze 14.1 T, w temperaturze pokojowej (Rys. 4.2.37.). Natomiast sygnały widoczne dla wyższych pól na Rys. 4.2.36. przypisano węglom alifatycznym glicerolu znajdującego się w roztworze zawierającym wolny rodnik. Ze względu na zastosowanie metod DNP oraz CP intensywności integralne pików nie mogą służyć do określania składu próbki.

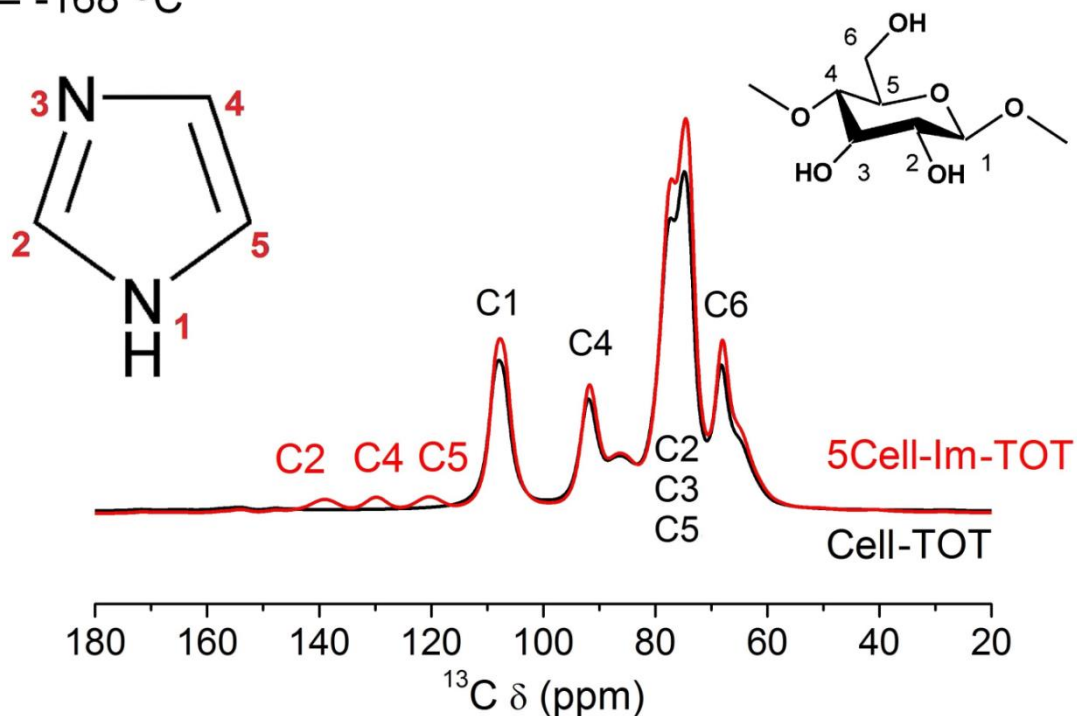


Rys. 4.2.37. Widmo  $^{13}\text{C}$  CP MAS NMR uzyskane dla próbki czystego imidazolu w temperaturze pokojowej.

Adapted with permission from (Zhao L., Smolarkiewicz I., Limbach H.-H., Breitzke H., Pogorzelec-Glaser K., Pankiewicz R., Tritt-Goc J., Gutmann T., Buntkowsky G., Imidazole-Doped Cellulose as Membrane for Fuel Cells: Structural and Dynamic Insights from Solid-State NMR, *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016) 19574-19585). Copyright (2016) American Chemical Society

Rys. 4.2.38. przedstawia porównanie widm uzyskanych dla próbek 5Cell-Im-TOT oraz Cell-TOT w temperaturze  $-168\text{ }^{\circ}\text{C}$  za pomocą eksperymentu  $^{13}\text{C}$  DNP CP MAS NMR (Tabela 4.2.6.). Próbki zostały zaimpregnowane matrycą 15mM roztworu wolnego rodnika TOTAPOL w rozpuszczalniku  $\text{D}_2\text{O}:\text{H}_2\text{O}$  w stosunku 90:10. Dla próbki kompozytu widoczne są sygnały pochodzące od węgla znajdujących się w pierścieniu imidazolu, co wskazuje na obecność imidazolu i potwierdza funkcjonalizację celulozy. Sygnały pochodzące od węgla znajdujących się w celulozie, pojawiają się na przedstawionych widmach w obszarze wyższego pola (niższe ppm). Dokładne przypisanie sygnałów C1, C4, C2, C3, C5 i C6 celulozy wykonałam na podstawie pracy Kono [174].

$^{13}\text{C}$  DNP CP MAS NMR  
T = -168 °C

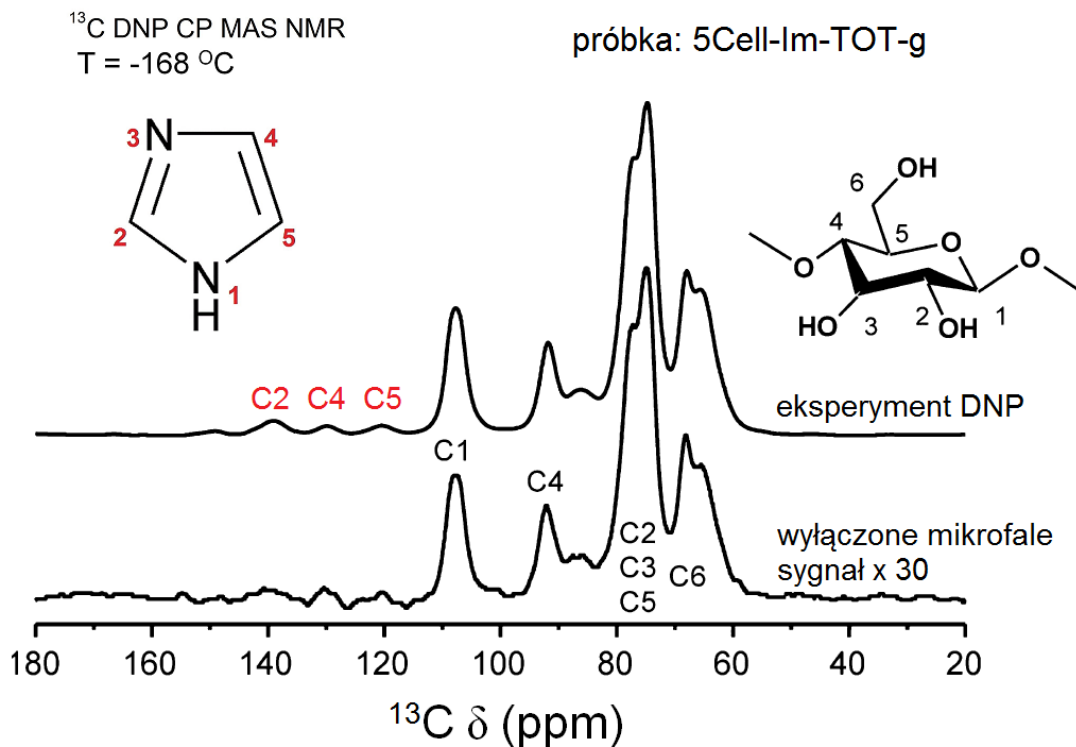


Rys. 4.2.38. Porównanie widm otrzymanych techniką  $^{13}\text{C}$  DNP CP MAS NMR dla Cell-Im oraz Cell w temperaturze -168 °C.

Adapted with permission from (Zhao L., Smolarkiewicz I., Limbach H.-H., Breitzke H., Pogorzelec-Glaser K., Pankiewicz R., Tritt-Goc J., Gutmann T., Buntkowsky G., Imidazole-Doped Cellulose as Membrane for Fuel Cells: Structural and Dynamic Insights from Solid-State NMR, *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016) 19574-19585). Copyright (2016) American Chemical Society

W celu ukazania uzyskanego wzmocnienia w eksperymencie DNP na Rys. 4.2.39. przedstawione zostały przykładowe widma otrzymane dla próbki Cell-Im-TOT-g, bez oraz z zastosowaniem naświetlania mikrofalami. Intensywność widma  $^{13}\text{C}$  kompozytu bez wzmocnienia jest około 30 razy mniejsza niż widma uzyskanego za pomocą techniki DNP. Na rysunku sygnał dla próbki Cell-Im-TOT-g z wyłączonym promieniowaniem mikrofalowym, czyli w warunkach gdzie wzmocnienie DNP nie występuje, został pomnożony 30-krotnie w celu porównania wyników.



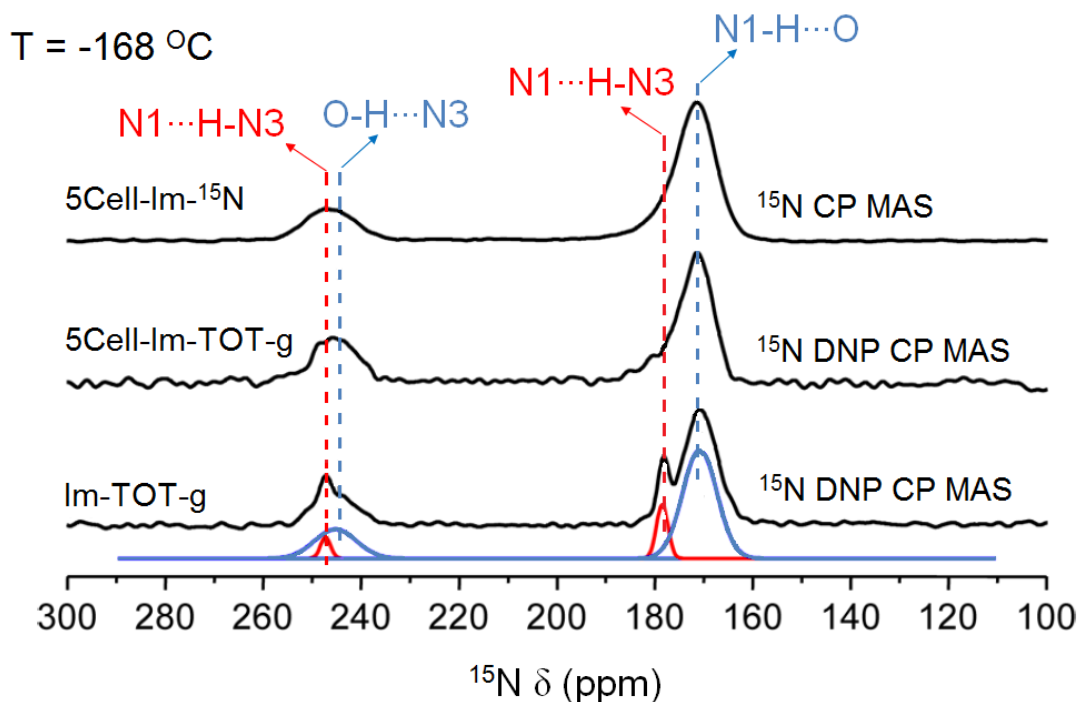


Rys. 4.2.39. Porównanie widm otrzymanych z wykorzystaniem i bez wykorzystania wzmocnienia sygnału NMR techniką DNP.

Adapted with permission from (Zhao L., Smolarkiewicz I., Limbach H.-H., Breitzke H., Pogorzelec-Glaser K., Pankiewicz R., Tritt-Goc J., Gutmann T., Buntkowsky G., Imidazole-Doped Cellulose as Membrane for Fuel Cells: Structural and Dynamic Insights from Solid-State NMR, *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016) 19574-19585). Copyright (2016) American Chemical Society

Jak widać na Rys. 4.2.39, wykorzystanie techniki DNP w pomiarach  $^{13}\text{C}$  CP MAS NMR umożliwiło zaobserwowanie sygnałów  $^{13}\text{C}$  od węgla znajdujących się w pierścieniu imidazolu. Sygnały te są niewidoczne przy braku naświetlania próbki promieniowaniem mikrofalowym. Można również zauważyć różnicę pomiędzy sygnałami pochodzącymi od węgla C6 na Rys. 4.2.38. oraz 4.2.39. Wynika ona w przypadku próbki Cell-Im-TOT-g z zastosowania glicerolu, którego sygnały od grup metylenowych dodają się do sygnału zarejestrowanego dla węgla C6 z łańcucha celulozy.

Uzyskane wyniki pokazują, że pokrycie kompozytu roztworami TOTAPOLu nie ma wpływu na widma  $^{13}\text{C}$  CP MAS NMR. Taka sama konkluzja jest prawdziwa dla widm  $^{15}\text{N}$  CP MAS NMR pokazanych na Rys. 4.2.40. Przedstawia on porównanie wyników uzyskanych w temperaturze -168 °C dla: eksperymentu DNP CP MAS dla próbek 5Cell-Im-TOT-g i Im-TOT-g oraz eksperymentu CP MAS próbki 5Cell-Im- $^{15}\text{N}$ , zawierającej imidazol wzbogacony w  $^{15}\text{N}$ .



Rys. 4.2.40. Porównanie widm  $^{15}\text{N}$  DNP CP MAS NMR uzyskanych dla próbek czystego imidazolu i kompozytu 5Cell-Im zawierających wolny rodnik TOTAPOL oraz widma  $^{15}\text{N}$  CP MAS NMR dla kompozytu 5Cell-Im- $^{15}\text{N}$  zawierającego izotop azotu  $^{15}\text{N}$  w temperaturze  $-168\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Adapted with permission from (Zhao L., Smolarkiewicz I., Limbach H.-H., Breitzke H., Pogorzelec-Glaser K., Pankiewicz R., Tritt-Goc J., Gutmann T., Buntkowsky G., Imidazole-Doped Cellulose as Membrane for Fuel Cells: Structural and Dynamic Insights from Solid-State NMR, *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016) 19574-19585). Copyright (2016) American Chemical Society

We wszystkich widmach na Rys. 4.2.40. widoczne są dwa charakterystyczne sygnały dla cząsteczek imidazolu: w niskim polu sygnał od azotu pirydynowego N3 (=N-) oraz w wyższym polu sygnał od azotu pirolowego N1 (>NH). Większa intensywność integralna sygnału związanego z azotem pirolowym N1 jest wynikiem różnego wzmocnienia pochodzącego z eksperymentu CP. Ze względu na brak istotnych różnic pomiędzy widmami uzyskanymi dla próbki zawierającej wolne rodniki (5Cell-Im-TOT-g) oraz próbki wzbogaconej izotopem azotu  $^{15}\text{N}$  (5Cell-Im- $^{15}\text{N}$ ) bez matrycy, można wnioskować, że matryca zawierająca rodnik TOTAPOL nie wpływa na strukturę badanego kompozytu. Widmo Im-TOT-g oprócz dwóch szerokich sygnałów zawiera dodatkowo dwie wąskie linie, przesunięte w stronę niższego pola od linii N1 i N3. Wartości przesunięcia chemicznego dla tych dodatkowych linii jest charakterystyczne dla wiązań wodorowych polikrystalicznego imidazolu, N-H...N. Natomiast przesunięcie szerokich pików N1 i N3 w stronę wysokiego pola obserwowane w Cell-Im są typowe dla azotów uczestniczących w wiązaniach wodorowych N1-H...O oraz N3...H-O i dlatego przypisujemy je cząsteczkom imidazolu związanym z celulozą i wodą.

Maksima sygnałów związanych z atomami azotu N1 uczestniczącymi w wiązaniu N1–H···O są przesunięte w stosunku do sygnałów pochodzących od próbki krystalicznej o 7 ppm. Przesunięcie to w przypadku sygnałów atomów azotu N3 wynosi 3 ppm. Przesunięcie sygnału odzwierciedla długość wiązania wodorowego i dla wiązań N1–H···O wynosi 0.002 nm, a dla wiązania N3···H–O jest równe 0.006 nm [172]. Ponieważ matryca celulozowa jest niejednorodna, poszerzenie tych sygnałów wskazuje na szeroką dystrybucję geometrii wiązań wodorowych. Jednakże na podstawie analizy przesunięć maksimów pików można wnioskować, że wiązania wodorowe N3···H–O są silniejsze od wiązań N1–H···O, a także wiązań N–H···N występujących w krystalicznym imidazolu [175].

## PODSUMOWANIE

Głównym celem mojej rozprawy doktorskiej było otrzymanie i charakterystyka ciałostalowych, biodegradowalnych kompozytów opartych na mikrokrystalicznej celulozie sfunkcjonalizowanej cząsteczkami heterocyklicznymi zawierającymi atomy azotu, np. imidazolem, które charakteryzują się przewodnictwem elektrycznym w temperaturach powyżej 100 °C.

W ramach pracy dowiodłam, że uzyskanie takich kompozytów jest możliwe, a spośród nich najwyższą wartość przewodności elektrycznej ( $2.0 \times 10^{-4}$  S/m w 160 °C) uzyskano dla celulozy sfunkcjonalizowanej imidazolem. Warty podkreślenia jest fakt, że otrzymane kompozyty są oparte na czystej mikrokrystalicznej celulozie, a nie na pochodnych celulozy. Wyniki przedstawione w rozprawie doktorskiej i opublikowane w *Acta Electrochimica*, 2015, *Eur. Polym. Journal* 2016, oraz *J. Phys. Chem C* 2016, zgodnie z naszą wiedzą, są pierwszymi poświęconymi kompozytom czystej celulozy. Do nowości można zaliczyć również wynik dotyczący wykazania dużej „niejednorodności” dynamicznej imidazoli w ciałostalowym kompozycie i tym samym rozkładu energii aktywacji procesu tautomerizacji imidazolu. Oba fakty wynikają z lokalnej niejednorodności struktury kompozytów. Warty zwrócenia uwagi jest też wysoka wartość temperatury, w której obserwujemy maksimum przewodności: 160 °C. Można przypuszczać, jak napisałam w rozprawie, że w tej temperaturze wymiana protonów imidazolu występuje tylko z grupami OH celulozy. Otrzymaliśmy więc przewodzący, bezwodny kompozyt celulozowy wykazujący przewodnictwo protonowe powyżej temperatury wrzenia wody. Maksymalna wartość przewodności w 160 °C dla kompozytu 5Cell-Im jest o 5 rzędów wielkości wyższa niż dla czystej celulozy w tej samej temperaturze. Stanowi to niezwykle ciekawy wynik, gdyż zgodnie z naszą wiedzą, materiały oparte na celulozie wykazują przewodnictwo elektryczne tylko w warunkach uwodnienia.

Wykorzystanie do badań szeregu metod, między innymi DSC, TGA, spektroskopii FTIR, impedancyjnej oraz wysokorozdzielczej spektroskopii NMR, pozwoliło mi w pełni scharakteryzować nowo zsyntezowane kompozyty. Uzyskane na podstawie komplementarnych badań wyniki, prowadzą do następujących wniosków:

- Pośród zsyntetyzowanych kompozytów celulozowych z różnymi cząsteczkami heterocyklicznymi najwięcej heterocykli zawierają kompozyty z imidazolem.

„Najlepsza” zsyntetyzowana próbka, 5Cell-Im, zawierała średnio jedną cząsteczkę imidazolu na 5.4 reszt glukozy znajdujących się w objętości kompozytu.

- Próby funkcjonalizacji bezwodnej celulozy nie powiodły się, co sugeruje łączenie się imidazolu do celulozy poprzez cząsteczki wody, znajdujące się na powierzchni mikrokrystalicznych ziaren. Fakt ten został następnie potwierdzony badaniami FTIR i spektroskopii NMR.
- Funkcjonalizacja celulozy cząsteczkami imidazolu zwiększa stabilność kompozytu w porównaniu do czystej celulozy, co wiążemy z formowaniem się sieci wiązań wodorowych między cząsteczkami imidazolu i grupami OH celulozy i/lub wody na powierzchni mikrokrystalicznej celulozy.
- W kompozytach celulozy z cząsteczkami heterocyklicznymi zawartość słabo związanej wody jest mniejsza dla kompozytów z większą koncentracją heterocykli. Natomiast silnie związana woda jest obecna nawet powyżej 100 °C, co widoczne jest poprzez związany z nią pik endotermiczny podczas drugiego cyklu grzania za pomocą metody DSC.
- Kompozyty Cell-Im wykazują przewodnictwo elektryczne – protonowe. Maksymalna wartość przewodności uzyskana dla próbki 5Cell-Im wynosi  $2.0 \times 10^{-4}$  S/m w  $T = 160$  °C.
- Zależność przewodności elektrycznej od koncentracji cząsteczek imidazolu ma charakter perkolacyjny, jak pokazałam stosując do jego interpretacji model perkolacji. Model ten potwierdza nieprzypadkowe rozmieszczenie cząsteczek heterocyklicznych w matrycy polimerowej. Oznacza to, że heterocykle, którymi sfunkcjonalizowana jest powierzchnia mikrokrystalicznych ziaren celulozy, tworzą na tej powierzchni odseparowane skupiska, pokrywając obszary amorficzne.
- Analiza przesunięcia chemicznego azotu  $^{15}\text{N}$  i dwuwymiarowego doświadczenia  $^1\text{H}-^{15}\text{N}$  HETCOR wykazały, że imidazole w kompozycie Cell-Im tworzą wiązania wodorowe typu  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  i  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{N}$  z cząsteczkami wody i grupami OH celulozy, co potwierdza fakt występowania imidazoli głównie na powierzchni ziaren celulozy.
- Reorientacja cząsteczek imidazolu, ułatwana poprzez pozostałą w celulozie wodę (ang. residual water), aktywuje tautomeryzację imidazoli w kompozycie Cell-Im. Temperaturowe badania widm  $^{15}\text{N}$  oraz  $^1\text{H}-^{15}\text{N}$  HETCOR NMR pokazały, że tautomeryzacja nie następuje bezpośrednio między cząsteczkami imidazoli, ale jest związana z wymianą protonów z wodą i/lub grupami OH celulozy.

Kilka cząsteczek wody lub grup OH jest niezbędnych do wymiany protonów między cząsteczkami imidazoli. Tzw. „dwu-fazowe” widmo  $^{15}\text{N}$  NMR wskazuje na zależny od temperatury, szeroki rozkład wolno i szybko wymieniających protony imidazoli. Analiza stosunku intensywności obu sygnałów pozwala na obliczenie energii aktywacji procesu wymiany, której maksymalna wartość wynosi około 42.0 kJ/mol z rozkładem około 8.2 kJ/mol.

- Sama wymiana protonów imidazolu z wodą w Cell-Im nie prowadzi do przewodnictwa elektrycznego mierzonego metodą spektroskopii impedancyjnej, gdzie energia aktywacji procesu przewodnictwa: do temperatury 85 °C wynosi 103.0 kJ/mol, natomiast dla zakresu 85-145 °C jest równa 79.0 kJ/mol. Jednak pewne własności struktury, w szczególności lokalna dynamika imidazolu, ułatwiona przez wodę i grupy OH celulozy, która aktywuje obserwowaną wymianę protonów, stanowią warunek wstępny przewodnictwa protonowego.
- Uważamy, że mechanizm polegający na dysocjacji imidazolu na kation i anion może stanowić główną ścieżkę wymiany protonów i być odpowiedzialny za przewodnictwo protonowe obserwowane w Cell-Im.
- Porównanie standardowych widm  $^{13}\text{C}$  i  $^{15}\text{N}$  CP MAS NMR kompozytu Cell-Im zarejestrowanych w  $T = -168$  °C z analogicznymi, ale uzyskanymi z zastosowaniem dodatkowo metody DNP pokazało, że metoda DNP nie ma wpływu na strukturę badanego układu. Dzięki tej metodzie można badać heterocykle zawierające naturalną zawartość azotu  $^{15}\text{N}$ .

## LITERATURA

1. Kreuer K. D., On the development of proton conducting materials for technological applications, *Solid State Ionics* 97 (1997) 1–15.
2. Celik S. Ü. Bozkurt A., Hosseini S. S., Alternatives toward proton conductive anhydrous membranes for fuel cells: Heterocyclic protogenic solvents comprising polymer electrolytes, *Progress in Polymer Science* 37 (2012) 1265–1291.
3. Yamada M., Ogino T., Anhydrous proton conductor consisting of pectin–inorganic composite material, *Journal of Applied Polymer Science* 132 (2015) 42433.
4. Alberti G., Casciola M., Massinelli L., Bauer B., Polymeric proton conducting membranes for medium temperature fuel cells (110–160 °C), *Journal of Membrane Science* 185 (2001) 73–81.
5. Mindemark J., Sun B., Torma E., Brandell D., High-performance solid polymer electrolytes for lithium batteries operational at ambient temperature *Journal of Power Sources* 298 (2015) 166-170.
6. Agrawal R. C., Pandey G. P., Solid polymer electrolytes: materials designing and all-solid-state battery applications: an overview, *Journal of Physics D: Applied Physics* 41 (2008) 223001-223018.
7. Quartarone E., Mustarelli P., Electrolytes for solid-state lithium rechargeable batteries: recent advances and perspectives, *Chemical Society Reviews* 40 (2011) 2525–2540.
8. Bogusz W., Krok F., *Elektrolity stałe. Właściwości elektryczne i sposoby ich pomiaru*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1995.
9. Norby T., Solid-state protonic conductors: principles, properties, progress and prospects, *Solid State Ionics* 125 (1999) 1–11.
10. Kreuer K. D., Proton Conductivity: Materials and Applications, *Chemistry of Materials* 8 (1996) 610-641.
11. Kreuer K. D., On the development of proton conducting polymer membranes for hydrogen and methanol fuel cells, *Journal of Membrane Science* 185 (2001) 29–39.
12. Kreuer K. D., Fast proton conductivity: A phenomenon between the solid and the liquid state? *Solid State Ionics* 94 (1997) 55-62.
13. Silverstein R.M., Bassler G.C., *Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1969.

14. Kęcki Z., Podstawy spektroskopii molekularnej, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1998.
15. Morrison R. T., Boyd R. N., Chemia organiczna, Tom 2, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1985.
16. Korszak W.W., Chemia związków wielkocząsteczkowych, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1957.
17. Qiu X., Hu S., "Smart" Materials Based on Cellulose: A Review of the Preparations, Properties, and Applications, *Materials* 6 (2013) 738-781.
18. Hatakeyama T., Hatakeyama H., Thermal Properties of Green Polymers and Biocomposites, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 2004.
19. Zugenmaier P., Crystalline Cellulose and Cellulose Derivatives, Characterization and Structures, Springer, Verlag Berlin Heidelberg 2008.
20. Brown R. M., Cellulose and Other Natural Polymer Systems, Biogenesis, Structure, and Degradation, Springer New York 1982.
21. Van de Ven T., Godbout L., Cellulose - Medical, Pharmaceutical and Electronic Applications, InTech, 2013. DOI: 10.5772/3470.
22. Nilsson M., Conductance phenomena in microcrystalline cellulose, *Physica Status Solidi (c)* 3 (2006) 251– 254.
23. Nilsson M., Strømme M., Electrodynamic Investigations of Conduction Processes in Humid Microcrystalline Cellulose Tablets, *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 5450-5455.
24. Nilsson M., Mhraryan A., Valizadeh S., Strømme M., Mesopore Structure of Microcrystalline Cellulose Tablets Characterized by Nitrogen Adsorption and SEM: The Influence on Water-Induced Ionic Conduction, *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 15776-15781.
25. Nilsson M., Alderborn G., Strømme M., Water-induced charge transport in tablets of microcrystalline cellulose of varying density: dielectric spectroscopy and transient current measurements, *Chemical Physics* 295 (2003) 159–165.
26. Watanabe A., Morita S., Ozaki Y., A Study on Water Adsorption onto Microcrystalline Cellulose by Near-Infrared Spectroscopy with Two-Dimensional Correlation Spectroscopy and Principal Component Analysis, *Applied Spectroscopy* 60 (2006) 1054-1061.



27. Assaf A. G., Haas R. H., Purves C. B., A new interpretation of the cellulose-water adsorption isotherm and data concerning the effect of swelling and drying on the colloidal surface of cellulose, *Journal of the American Chemical Society* 66 (1944) 66-73.
28. Kocherbitov V., Ulvenlund S., Kober M., Jarring K., Arnebrant T., Hydration of Microcrystalline Cellulose and Milled Cellulose Studied by Sorption Calorimetry, *The Journal of Physical Chemistry B* 112 (2008) 3728-3734.
29. Badawy S. I. F., Gray D. B., Hussain M. A., A Study on the Effect of Wet Granulation on Microcrystalline Cellulose Particle Structure and Performance, *Pharmaceutical Research* 23 (2006) 634-640.
30. Nakamura K., Hatakeyama T., Hatakeyama H., Studies on Bound Water of Cellulose by Differential Scanning Calorimetry, *Textile Research Journal* 51 (1981) 607-613.
31. Thoorens G., Krier F., Leclercq B., Carlin B., Evrard B., Microcrystalline cellulose, a direct compression binder in a quality by design environment—A review, *International Journal of Pharmaceutics* 473 (2014) 64–72.
32. Nilsson M., Frenning G., Gråsjö J., Alderborn G., Strømme M., Conductivity Percolation in Loosely Compacted Microcrystalline Cellulose: An in Situ Study by Dielectric Spectroscopy during Densification, *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 20502-20506.
33. Strømme M., Mihranyan A., Ek R., Niklasson G. A., Fractal Dimension of Cellulose Powders Analyzed by Multilayer BET Adsorption of Water and Nitrogen, *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 14378-14382.
34. Mihranyan A., Llagostera A. P., Karmhag R., Strømme M., Eka R., Moisture sorption by cellulose powders of varying crystallinity, *International Journal of Pharmaceutics* 269 (2004) 433–442.
35. Heng P. W. S., Liew C. V., Soh J. L. P., Pre-formulation Studies on Moisture Absorption in Microcrystalline Cellulose Using Differential Thermo-Gravimetric Analysis, *Chemical and Pharmaceutical Bulletin* 52 (2004) 384—390.
36. Kachrimanis K., Noisternig M. F., Griesser U. J., Malamataris S., Dynamic moisture sorption and desorption of standard and silicified microcrystalline cellulose, *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics* 64 (2006) 307–315.
37. Tsaryuk V. I., Frantsesson A. V., Infrared study of the water contained in cellulose, *Polymer Science* 33 (1991) 260-267.

38. Ardizzone S., Dioguardi F. S., Mussini T., Mussini P. R., Rondinini S., Vercelli B., Vertova A., Microcrystalline cellulose powders: structure, surface features and water sorption capability, *Cellulose* 6 (1999) 57–69.
39. Takahashi M., Takenaka H., DC electrical Conductivity of Cellulose, *Polymer Journal* 15 (1983) 625-629.
40. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E., Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938) 309-319.
41. Christie J. H., Sylvander S. R., Woodhead I. M., Irie K., The dielectric properties of humid cellulose, *Journal of Non-Crystalline Solids* 341 (2004) 115–123.
42. Sainsbury M., *Chemia związków heterocyklicznych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2009.
43. Mastalerz P., *Chemia organiczna*, Wydawnictwo Chemiczne, Wrocław 2000.
44. Młochowski J., *Chemia związków heterocyklicznych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1994.
45. Joule J.A., Smith G. F., *Chemia związków heterocyklicznych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1984.
46. Katritzky A. R., Lagowski J. M., *Chemia związków heterocyklicznych*, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1966.
47. Nowak K., Rutkowski K., Woźniak M., *Związki heteroaromatyczne: układy pięciocłonowe*, Politechnika Krakowska im. Tadeusza Kościuszki, Kraków 1999.
48. Kreuer K.-D., Paddison S. J., Spohr E., Schuster M., Transport in Proton Conductors for Fuel-Cell Applications: Simulations, Elementary Reactions, and Phenomenology, *Chemical Reviews* 104 (2004) 4637-4678.
49. Scharfenberger G., Meyer W. H., Wegner G., Schuster M., Kreuer K.-D., Maier J., Anhydrous Polymeric Proton Conductors Based on Imidazole Functionalized Polysiloxane, *Fuel Cells* 6 (2006) 237–250.
50. Li K., Zhou B., Ye G., Pan M., Zhang H., Immobilization of imidazole moieties in polymer electrolyte composite membrane for elevated temperature fuel cells, *Journal of Power Sources* 298 (2015) 68-73.
51. Frutsaert G., Delon L., David G., Améduri B., Jones D.J., Glipta X., Rozière J., Synthesis and Properties of New Fluorinated Polymers Bearing Pendant Imidazole Groups for Fuel Cell Membranes Operating Over a Broad Relative Humidity Range, *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* 48 (2010) 223-231.

52. Hulanicki A., Reakcje kwasów i zasad w chemii analitycznej, Państwowe wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1979.
53. Bhatnagar A., Sharma P. K., Kumar N., A Review on „imidazoles”: Their Chemistry and Pharmacological Potentials, International Journal of PharmTech Research 3 (2011) 268-282.
54. Kawada A., McGhie A. R., Labes M. M., Protonic Conductivity in Imidazole Single Crystal, The Journal of Chemical Physics 52 (1970) 3121-3125
55. Praca zbiorowa, Poradnik fizyko-chemiczny, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1974.
56. Iannuzzi M., Proton transfer in Imidazole-based molecular crystals, The Journal of Chemical Physics 124 (2006) 204710-(1-10).
57. Agmon N., The Grotthuss mechanism, Chemical Physics Letters 244 (1995) 456-462.
58. Agmon N., Hydrogen Bonds, Water Rotation and Proton Mobility, Journal de chimie physique 93 (1996) 1714-1736.
59. Wright J. B., The Chemistry of the benzimidazoles, Chemical Reviews 61 (1961) 398-541.
60. Brédas J. L., Poskin M. P., Delhalle J., André J. M., Chojnacki H., Electronic Structure of Hydrogen-Bonded Imidazole Chains. Influence of the Proton Position, The Journal of Physical Chemistry 88 (1984) 5882-5887.
61. Scheiner S., Yi M., Proton Transfer Properties of Imidazole, The Journal of Physical Chemistry 100 (1996) 9235-9241.
62. Münch W., Kreuer K. D., Silvestri W., Maier J., Seifert G., The diffusion mechanism of an excess proton in Imidazole molecule chains: first results of an ab initio molecular dynamics study, Solid State Ionics 145 (2001) 437-443.
63. Iannuzzi M., Parrinello M., Proton Transfer in Hetrocycle Crystals, Physical Review Letters 93 (2004) 025901-(1-4).
64. Kumar M., Venkatnathan A., Quantum Chemistry Study of Proton Transport in Imidazole Chains, The Journal of Physical Chemistry B 119 (2015) 3213–3222.
65. Herz H. G., Kreuer K. D., Maier J., Scharfenberger G., Schuster M. F. H., Meyer W. H., New fully polymeric proton solvents with high proton mobility, Electrochimica Acta 48 (2003) 2165-2171.

66. Pahari S., Roy S., Proton transport mechanism of imidazole, triazole and phosphoric acid mixtures from ab initio molecular dynamics simulations, *Physical Chemistry Chemical Physics* 17 (2015) 30551-30559.
67. Zhou Z., Li S., Zhang Y., Liu M., Li W., Promotion of Proton Conduction in Polymer Electrolyte Membranes by 1H-1,2,3-Triazole, *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005) 10824-10825.
68. Li S., Zhou Z., Zhang Y., Liu M., 1H-1,2,4-Triazole: An Effective Solvent for Proton-Conducting Electrolytes, *Chemistry of Materials* 17 (2005) 5884-5886.
69. Zhou Z., Liu R., Wang J., Li S., Liu M., Brédas J-L, Intra- and Intermolecular Proton Transfer in 1H(2H)-1,2,3-Triazole Based Systems, *Journal of Physical Chemistry Letters* 110 (2006) 2322-2324.
70. Chen H, Yan T., Voth G. A., A Computer Simulation Model for Proton Transport in Liquid Imidazole, *The Journal of Physical Chemistry* 113 (2009) 4507-4517.
71. Kreuer K. D., Fuchs A., Ise M., Spaeth M., Maier J., Imidazole and pyrazole-based proton conducting polymers and liquids, *Electrochimica Acta* 43 (1998) 1281-1288.
72. Schuster M. F. H., Meyer W. H., Schuster M., Kreuer K. D., Toward a New Type of Anhydrous Organic Proton Conductor Based on Immobilized Imidazole, *Chemistry of Materials* 16 (2004) 329-337.
73. Tölle P., Cavalcanti W. L., Hoffmann M., Köhler C., Frauenheim T., Modelling of Proton Diffusion in Immobilised Imidazole Systems for Application in Fuel Cells, *Fuel Cells* 8 (2008) 236-243.
74. Yang C., Costamagna P., Srinivasan S., Benziger J., Bocarsly A.B., Approaches and technical challenges to high temperature operation of proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources* 103 (2001) 1-9.
75. Sun J., Jordan L.R., Forsyth M., MacFarlane D.R., Acid-Organic base swollen polymer membranes, *Electrochimica Acta* 46 (2001) 1703-1708.
76. Fu Y.-Z., Manthiram A., Nafion-Imidazole-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Composite Membranes for Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 154 (2007) B8-B12.
77. Li K., Zhou B., Ye G., Pan M., Zhang H., Immobilization of imidazole moieties in polymer electrolyte composite membrane for elevated temperature fuel cells, *Journal of Power Sources* 298 (2015) 68-73.

78. Amiinu I. S., Li W., Wang G., Tu Z., Tang H., Pan M., Zhang H., Toward Anhydrous Proton Conductivity Based on Imidazole Functionalized Mesoporous Silica/Nafion Composite Membranes, *Electrochimica Acta* 160 (2015) 185–194.
79. Yang L., Tang B., Wu P., A novel proton exchange membrane prepared from imidazole metal complex and Nafion for low humidity, *Journal of Membrane Science* 467 (2014) 236–243.
80. Schuster M., Meyer W.H., Wegner G., Herz H.G., Ise M., Schuster M., Kreuer K. D., Maier J., Proton mobility in oligomer-bound proton solvents: imidazole immobilization via flexible spacers, *Solid State Ionics* 145 (2001) 85–92.
81. Bozkurt A., W.H. Meyer, G. Wegner, PAA/imidazole-based proton conducting polymer electrolytes, *Journal of Power Sources* 123 (2003) 126–131.
82. Lee S-Y., Scharfenberger G., Meyer W. H., Wegner, A novel Water-Free Proton Conducting Solid Electrolyte based on an Organic/Inorganic Hybrid, *Advanced Materials* 17 (2005) 626-630.
83. Lee S-Y, Scharfenberger G., Meyer W. H., Wegner G., A new water-free proton conducting membrane for high-temperature application, *Journal of Power Sources* 163 (2006) 27–33.
84. S. R. Narayanan, Shiao-Pin Yen, L. Liu, S. G. Greenbaum, Anhydrous Proton-Conducting Polymeric Electrolytes for Fuel Cells, *The Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 3942-3948.
85. Goward G. R., Schuster M. F. H., Sebastiani D., Schnell I., Spiess H. W., High-Resolution Solid-State NMR Studies of Imidazole-Based Proton Conductors: Structure Motifs and Chemical Exchange from  $^1\text{H}$  NMR, *The Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 9322-9334.
86. Goward G. R., Saalwachter K., Fischbach I., Spiess H. W., Reorientation phenomena in imidazolium methyl sulfonate as probed by advanced solid-state NMR, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 24 (2003) 150–162.
87. Fischbach I., Spiess H. W., Saalwachter K., Goward G. R., Solid State NMR Spectroscopic Investigations of Model Compounds for Imidazole-Based Proton Conductors, *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 18500-18508.
88. Benhabbour S. R., Chapman R. P., Scharfenberger G., Meyer W. H., Goward G. R., Study of Imidazole-Based Proton-Conducting Composite Materials Using Solid-State NMR, *Chemistry of Materials* 17 (2005) 1605-1612.

89. Yamada M., Honma I., A Biopolymer Composite Material as an Anhydrous Proton-Conducting Membrane, *Angewandte Chemie International Edition* 43 (2004) 3688–3691.
90. Yamada M., Honma I., Alginic acid–imidazole composite material as anhydrous proton conducting membrane, *Polymer* 45 (2004) 8349–8354.
91. Yamada M., Goto A., Proton conduction of DNA–imidazole composite material under anhydrous condition, *Polymer Journal* 44 (2012) 415–420.
92. Li S., Zhou Z., Liu M., Li W., Ukai J., Hase K., Nakanishi M., Synthesis and properties of imidazole-grafted hybrid inorganic–organic polymer membranes, *Electrochimica Acta* 51 (2006) 1351–1358.
93. Kim J-D, Oba Y., Ohnuma M, Mori T., Nishimura C., Honma I., Physico-chemical properties of temperature tolerant anhydrous nafion-benzimidazole blend membrane, *Solid State Ionics* 181 (2010) 1098–1102.
94. Persson J. C., Jannasch P, Intrinsically Proton-Conducting Benzimidazole Units Tethered to Polysiloxanes, *Macromolecules* 38 (2005) 3283-3289.
95. Woudenberg R. C., Yavuzcetin O., Tuominen M. T., Coughlin E. B., Intrinsically proton conducting polymers and copolymers containing benzimidazole moieties: Glass transition effects, *Solid State Ionics* 178 (2007) 1135–1141.
96. Chen J-C., Wu J-A, Lee C-Y, Tsai M-C, Chen K-H, Novel polyimides containing benzimidazole for temperature proton exchange membrane fuel, *Journal of Membrane Science* 483 (2015) 144–154.
97. Rachocki A., Pogorzelec-Glaser K., Pawlaczyk C., Tritt-Goc J., Morphology, molecular dynamics and electric conductivity of carbohydrate polymer films based on alginic acid and benzimidazole, *Carbohydrate Research* 346 (2011) 2718–2726.
98. Kim J.-D., Mori T., Hayashi S., Honma I., Anhydrous Proton-Conducting Properties of Nafion-1,24-Triazole and Nafion-Benzimidazole Membranes for Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal of the Electrochemical Society* 154 (2007) A290-A294.
99. Sen U., Celik S. U., Ata A., Bozkurt A., Anhydrous proton conducting membranes for PEM fuel cells based on Nafion/Azole composites, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (2008) 2808 – 2815.
100. Hao J., Li X., Yu S., Jiang Y., Development of proton-conducting membrane based on incorporating a proton conductor 1,2,4-triazolium methanesulfonate into the Nafion membrane, *Journal of Energy Chemistry* 24 (2015) 199–206.

101. Kim J.-D., Jun M.-S., Di Vona M. L., Nafion-1,2,3-Triazole Blend Membranes for High Temperature PEMFCs, *Fuel Cells* 13 (2013) 65–71.
102. Lei M., Wang Y.G., Zhang F.F., Huang C., Xu X., Zhang R., Fan D.Y., Anhydrous proton conducting composite membranes containing Nafion and triazole modified POSS, *Electrochimica Acta* 149 (2014) 206–211.
103. Martwiset S., Woudenberg R. C., Granados-Focil S., Yavuzcetin O., Tuominen M. T., Coughlin E. B., Intrinsically conducting polymers and copolymers containing triazole moieties, *Solid State Ionics* 178 (2007) 1398–1403.
104. Nguyen M. D. T., Dang H. S., Kim D., Proton exchange membranes based on sulfonated poly(arylene ether ketone) containing triazole group for enhanced proton conductivity, *Journal of Membrane Science* 496 (2015) 13–20.
105. Sevinç S., Çelik S. Ü., Bozkurt A., An investigation of proton conductivity of binary matrices sulfonated polysulfone/polyvinyltriazole after doping with inorganic acids, *Bulletin of Materials Science* 38 (2015) 573–578.
106. Li H. Q., Liu X. J., Xu J., Xu D., Ni H., Wang S., Wang Z., Enhanced proton conductivity of sulfonated poly(arylene ether ketone sulfone) for fuel cells by grafting triazole groups onto polymer chains, *Journal of Membrane Science* 509 (2016) 173–181.
107. Gunday S. T., Bozkurt A., Preparation and Proton Conductivity of Polymer Electrolytes Based on Alginic Acid and 1,2,4-Triazole, *Polymer Journal* 40 (2008) 104–108.
108. Yang J., Che Q., Zhou L., Hea R., Savinell R. F., Studies of a high temperature proton exchange membrane based on incorporating an ionic liquid cation 1-butyl-3-methylimidazolium into a Nafion matrix, *Electrochimica Acta* 56 (2011) 5940–5946.
109. Malinowski M., Iwan A., Parafiniuk K., Gorecki L., Pasciak G., Electrochemical properties of PEM fuel cells based on Nafione-polybenzimidazole-imidazole hybrid membranes, *International journal of hydrogen energy* 40 (2015) 833-840.
110. Vogel H., Marvel C.S., Polybenzimidazoles, New Thermally Stable Polymers, *Journal of Polymer Science* 50 (1961) 511-539.
111. Hansen A., Hinrichsen E. L., Some Remarks on Percolation, *Physica Scripta* 44 (1992) 55-61.
112. Wang J.-T., Savinell R. F., Wainright J., Litt M., Yu H., A H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fuel cell using acid doped polybenzimidazole as polymer electrolyte, *Electrochimica Acta* 41 (1996) 193-197.
113. Carollo A., Quartarone E., Tomasi C., Mustarelli P., Belotti F., Magistris A., Maestroni F., Parachini M., Garlaschelli L., Righetti P.P., Developments of new proton

conducting membranes based on different polybenzimidazole structures for fuel cells applications, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 175–180.

114. Seland F., Berning T., Børresen B., Tunold R., Improving the performance of high-temperature PEM fuel cells based on PBI electrolyte, *Journal of Power Sources* 160 (2006) 27–36.

115. Asensio J. A., Sanchez E. M., Gomez-Romero P., Proton-conducting membranes based on benzimidazole polymers for high-temperature PEM fuel cells. A chemical quest, *Chemical Society Reviews* 39 (2010) 3210–3239.

116. Asensio J. A., Borrós S., Gómez-Romero P., Sulfonated poly(2,5-benzimidazole) (SABPBI) impregnated with phosphoric acid as proton conducting membranes for polymer electrolyte fuel cells, *Electrochimica Acta* 49 (2004) 4461–4466.

117. Pan H., Zhang Y., Pu H., Chang Z., Organic-inorganic hybrid proton exchange membrane based on polyhedral oligomeric silsesquioxanes and sulfonated polyimides containing benzimidazole, *Journal of Power Sources* 263 (2014) 195-202.

118. Fujishima M., Matsuo Y., Takatori H., Uchida K., Proton-conductive acid–base complex consisting of  $\kappa$ -carrageenan and 2-mercaptoimidazole, *Electrochemistry Communications* 10 (2008) 1482–1485.

119. Oleś A., *Metody doświadczalne fizyki ciała stałego*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 1998.

120. Barbacki A., *Mikroskopia elektronowa*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2007.

121. Atkins P. W., *Podstawy chemii fizycznej*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2003.

122. Zieliński W., Rajca A., *Metody spektroskopowe i ich zastosowanie do identyfikacji związków organicznych*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa 2000.

123. Gerhardt R., Impedance and dielectric spectroscopy revisited: distinguishing localized relaxation from long-range conductivity, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 55 (1994) 1491-1506.

124. Kuhn L. T., *Hyperpolarization Methods in NMR Spectroscopy*, Springer 2013.

125. Potrzebowski M. J., What High-Resolution Solid-State NMR Spectroscopy Can Offer to Organic Chemists, *European Journal of Organic Chemistry* 8 (2003) 1367-1376.

126. Jeziorna A., Kazmierski S., Paluch P., Skorupska E., Potrzebowski M. J., Recent Progress in the Solid-State NMR Studies of Short Peptides: Techniques, Structure and Dynamics, *Annual Reports on NMR Spectroscopy* 83 (2014) 67-143.



127. Kolodziejski W., Klinowski J., Kinetics of Cross-Polarization in Solid-State NMR: A Guide for Chemists, *Chemical Reviews* 102 (2002) 613-628.
128. Miéville P., Jannin S., Helm L., Bodenhausen G., NMR of Insensitive Nuclei Enhanced by Dynamic Nuclear Polarization, *International Journal for Chemistry* 65 (2011) 260-263.
129. Maly T., Debelouchina G. T., Bajaj V. S., Hu K-N, Joo C-G, Mak–Jurkauskas M. L., Sirigiri J. R., van der Wel P. C. A., Herzfeld J., Temkin R.J., Griffin R. G., Dynamic nuclear polarization at high magnetic fields, *The Journal of Chemical Physics* 128 (2008) 052211-(1-19).
130. Hovav Y., Feintuch A., Vega S., Theoretical aspects of dynamic nuclear polarization in the solid state – The solid effect, *Journal of Magnetic Resonance* 207 (2010) 176–189.
131. Shimon D., Hovav Y, Feintuch A., Goldfarb D., Vega S., Dynamic nuclear polarization in the solid state: a transition between the cross effect and the solid effect, *Physical Chemistry Chemical Physics* 14 (2012) 5729-5743.
132. Hovav Y., Feintuch A., Vega S., Theoretical aspects of dynamic nuclear polarization in the solid state – The solid effect, *Journal of Magnetic Resonance* 207 (2010) 176–189.
133. Hovav Y., Feintuch A., Vega S., Dynamic nuclear polarization assisted spin diffusion for the solid effect case, *The Journal of Chemical Physics* 134 (2011) 074509-(1-20).
134. Hovav Y., Feintuch A., Vega S., Theoretical aspects of dynamic nuclear polarization in the solid state – The cross effect, *Journal of Magnetic Resonance* 214 (2012) 29–41.
135. Bielecki A., Kolbert A. C., Levitt M. H., Frequency-switched Pulse Sequences: Homonuclear Decoupling and Dilute Spin NMR in Solids, *Chemical Physics Letters* 55 (89) 341-346.
136. Halperin B. I., Feng S., Differences between Lattice and Continuum Percolation Transport Exponents, *Physical Review Letters* 54 (1985) 2391-2394.
137. Andrews T., On the continuity of the gaseous and liquid states of matter, *Journal of the Chemical Society* 23 (1870) 74-95.
138. Broadbent S. R., Hammersley J.M., Percolation processes, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 53 (1957) 629-641.

139. Stanley H. E., Andrade J. S. Jr., Havlin S., Makse H. A., Suki B., Percolation phenomena: a broad-brush introduction with some recent applications to porous media, liquid water, and city growth, *Physica A* 266 (1999) 5-16.
140. Newman C. M., Schulman L. S., Infinite Clusters in Percolation Models, *Journal of Statistical Physics* 26 (1981) 613-628.
141. Stauffer D., Minireview: New results for old percolation, *Physica A* 242 (1997) 1-7
142. Kirkpatrick S., Percolation and Conduction, *Reviews of Modern Physics* 45 (1973) 574-588.
143. Narębska A., Wodzki R., Bukowski Z., Percolation Transition and Conductivity in Macroscopically Anisotropic Two-Component Polymer Membranes, *Journal of Applied Polymer Science* 31 (1986) 1537-1547.
144. Vogel E. E., Lebrecht W., Valdés J. F., Bond percolation for homogeneous two-dimensional lattices, *Physica A* 389 (2010) 1512-1520.
145. Lagues M., Electrical conductivity of microemulsions: a case of stirred percolation. *Journal de Physique Lettres* 40 (1979) 331-333.
146. Hsu W. Y., Berkley J. R., Meakin P., Ion percolation and insulator-to-conductor transition in nafion perfluorosulfonic acid membranes, *Macromolecules* 13 (1980) 198-200.
147. Murata T, Lee M.-S., Tanioka A., An Application of Percolation Theory to the Electrolyte Penetration through Porous Water-Swollen Cellulose Triacetate Membrane, *Journal of Colloid and Interface Science* 220 (1999) 250–254.
148. White K. M., Smith B. D., Duggan P. J., Sheahan S. L., Tyndall E. M., Mechanism of facilitated saccharide transport through plasticized cellulose triacetate membranes, *Journal of Membrane Science* 194 (2001) 165–175.
149. John A. Dean, *Lange's handbook of chemistry*, McGRAW-HILL, INC., Nowy York 1998.
150. Takahashi M., Takenaka H., X-Ray Study of Thermal Expansion and Transition of Crystalline Cellulose, *Polymer Journal* 14 (1982) pp. 675-679.
151. Schwanninger M., Rodrigues J. C., Pereira H., Hinterstoisser B., Effects of short-time vibratory ball milling on the shape of FT-IR spectra of wood and cellulose, *Vibrational Spectroscopy* 36 (2004) 23–40.
152. Smolarkiewicz I., Rachocki A., Pogorzelec-Glaser K., Pankiewicz R., Ławniczak P., Łapiński A., Jarek M., Tritt-Goc J., Proton-conducting Microcrystalline Cellulose

- Doped with Imidazole. Thermal and Electrical Properties, *Electrochimica Acta* 155 (2015) 38–44. <http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.11.205>.
153. Smolarkiewicz I., Rachocki A., Pogorzelec-Glaser K., Ławniczak P., Pankiewicz R., Tritt-Goc J., Effect of surface coating of microcrystalline cellulose by imidazole molecules on proton conductivity, *European Polymer Journal* 78 (2016) 186–194. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.03.026>.
154. Kreuer K.D., Dippel T., Meyer W., Maier J., NAFION Membranes: molecular diffusion, proton conductivity and proton conduction mechanism, *Solid State Ionics III*, Materials Research Society Symposium Proceedings, Pittsburgh 1992.
155. Macdonald J. R., Johnson W. B., Fundamentals of impedance spectroscopy, in: *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Application*, John Wiley & Sons, Hoboken 2005.
156. Duvel A., Wilkening M., Uecker R., Wegner S., Sepelak V., Heitjans P., Mechanosynthesized nanocrystalline BaLiF<sub>3</sub>: The impact of grain boundaries and structural disorder on ionic transport *Physical Chemistry Chemical Physics* 1 (2010) 11251–11262.
157. Rachocki A., Pogorzelec-Glaser K., Ławniczak P., Pugaczowa-Michalska M., Łapiński A., Hilczer B., Matczak M., Pietraszko A., Proton conducting compound of benzimidazole with sebacic acid: structure, molecular dynamics, and proton conductivity, *Crystal Growth & Design* 14 (2014) 1211–1220.
158. Straley J. P., Critical exponents for the conductivity of random resistor lattices, *Physical Review B* 15 (1977) 5733-5737.
159. Fisch, R., Harris A. B., Critical behavior of random resistor networks near the percolation threshold, *Physical Review B* 18 (1978) 416-420.
160. Cohen M. H., Jortner J., Webman I., Percolation conductivity in granular metal films, *Physical Review B* 17 (1978) 4555-4557.
161. Zhao L., Smolarkiewicz I., Limbach H.-H., Breitzke H., Pogorzelec-Glaser K., Pankiewicz R., Tritt-Goc J., Gutmann T., Buntkowsky G., Imidazole-Doped Cellulose as Membrane for Fuel Cells: Structural and Dynamic Insights from Solid-State NMR, *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016) 19574–19585.
162. Hennig J., Limbach H. H., Localization and Transfer of Protons between Nitrogen-15 Atoms of meso-Tetraphenylporphine probed by Nuclear Overhauser Effects and dipole-dipole Relaxation Times, *Journal of the American Chemical Society* 106 (1984) 292-298.

163. Schlabach M., Wehrle B., Rumpel H., Braun J., Scherer G., Limbach H. H.; NMR and NIR Studies of the Tautomerism of 5, 10,15, 20-Tetraphenylporphyrin including Kinetic HH/HD/DD Isotope and Solid State Effects, *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* 1992, 96 (1992) 821-833.
164. Aguilar-Parrilla F., Claramunt R. M., Lopez C., Sanz D., Limbach H.-H., Elguero J., High-Resolution Solid-State  $^{13}\text{C}$  and  $^{15}\text{N}$  NMR Spectroscopy of Pyrazole and 3, 5-Dimethylpyrazole adsorbed on Alumina and Silica, *The Journal of Physical Chemistry* 98 (1994) 8752-8760.
165. Braun J., Schwesinger R., Williams P. G., Morimoto H., Wemmer D. E., Limbach H.-H., Kinetic H/D/T Isotope and Solid State Effects on the Tautomerism of the Conjugate Porphyrin Monoanion, *Journal of the American Chemical Society* 118 (1996) 11101-11110.
166. Klein O., Aguilar-Parrilla F., Lopez J. M., Jagerovic N., Elguero J., Limbach H.-H., Dynamic NMR Study of the Mechanisms of Double, Triple, and Quadruple Proton and Deuteron Transfer in Cyclic Hydrogen Bonded Solids of Pyrazole Derivatives, *Journal of the American Chemical Society* 126 (2004) 11718-11732.
167. Lopez del Amo J. M., Männle F., Wawer I., Buntkowsky G., Limbach H. H., NMR Studies of double Proton Transfer in Hydrogen Bonded cyclic N,N'-diarylformamidine Dimers: Conformational Control, Kinetic HH/HD/DD Isotope Effects and Tunneling, *Physical Chemistry Chemical Physics* 9 (2007) 4498-4513.
168. Lopez del Amo J. M., Langer U., Torres V., Buntkowsky, G., Vieth H.-M., Pérez-Torrallba M., Sanz D. s., Claramunt, R. M., Elguero J., Limbach, H.-H., NMR Studies of Ultrafast Intramolecular Proton Tautomerism in Crystalline and Amorphous N, N'-Diphenyl-6-aminofulvene-1-alimine: Solid-State, Kinetic Isotope, and Tunneling Effects, *Journal of the American Chemical Society* 130 (2008) 8620-8632.
169. Rössler E., Taupitz M., Börner K., Schulz M., Vieth H. M., A simple Method analyzing  $^2\text{H}$  Nuclear Magnetic Resonance Line Shapes to determine the Activation Energy Distribution of mobile Guest Molecules in disordered Systems, *The Journal of Chemical Physics* 92 (1990) 5847-585.
170. Vyalikh A., Emmler T., Shenderovich I., Zeng Y., Findenegg G. H., Buntkowsky G., H-2-Solid State NMR and DSC Study of Isobutyric Acid in mesoporous Silica Materials, *Physical Chemistry Chemical Physics* 9 (2007) 2249-2257.

171. Grünberg B., Grünberg A., Limbach H. H., Buntkowsky, G., Melting of Naphthalene Confined in Mesoporous Silica MCM-41, *Applied Magnetic Resonance* 44 (2013) 189-201.
172. Shenderovich I. G., Lesnichin S. B., Tu C., Silverman D. N., Tolstoy P. M., Denisov G. S., Limbach H.-H., NMR Studies of Active-Site Properties of Human Carbonic Anhydrase II by Using <sup>15</sup>N-Labeled 4-Methylimidazole as a Local Probe and Histidine Hydrogen-Bond Correlations, *Chemistry - A European Journal* 21 (2015) 2915-2929.
173. Limbach H. H., Denisov G. S., Shenderovich I. G., Tolstoy P. M., *Tautomerism: Concepts and Applications in Science and Technology, Proton Tautomerism in Systems of Increasing Complexity: Examples from Organic Molecules to Enzymes*, Wiley-VCH, Weinheim 2016.
174. Kono H., Yunoki S., Shikano T., Fujiwara M., Erata T., Takai M., CP/MAS <sup>13</sup>C NMR Study of Cellulose and Cellulose Derivatives. 1. Complete Assignment of the CP/MAS <sup>13</sup>C NMR Spectrum of the native Cellulose, *Journal of the American Chemical Society* 124 (2002) 7506-7511.
175. Foces-Foces C., Echevarría A., Jagerovic N., Alkorta I., Elguero J., Langer U., Klein O., Minguet-Bonvehí M., Limbach H.-H., A Solid-State NMR, X-ray Diffraction, and ab initio Computational Study of Hydrogen-Bond Structure and Dynamics of Pyrazole-4-carboxylic Acid Chains, *Journal of the American Chemical Society* 123 (2001) 7898-7906.

## **Życiorys naukowy autorki**

**Iga Jankowska**

**Nazwisko panięskie:** Smolarkiewicz

**Data urodzenia:** 25.09.1988 Poznań

**E-mail:** iga.a.jankowska@gmail.com



### **Wykształcenie:**

- od grudnia 2015                      Studia Doktoranckie w dziedzinie nauk fizycznych w Instytucie Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk pod opieką prof. dr hab. Jadwigi Tritt-Goc
- kwiecień – wrzesień 2015              półroczny staż naukowy na Wydziale Chemii, Uniwersytetu Technicznego w Darmstadt, w Niemczech, pod opieką dr Torstena Gutmanna
- 2013 – 2015                              Środowiskowe i interdyscyplinarne studia doktoranckie w zakresie eksperymentalnej nanotechnologii-elektroniki i fotowoltaiki prowadzone w języku angielskim, finansowane z Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki, działanie 4.3, organizowane przez Instytut Fizyki Molekularnej PAN w Poznaniu, Wydział Fizyki UAM oraz Centrum NanoBioMedyczne UAM, pod opieką prof. dr hab. Jadwigi Tritt-Goc
- 2013 – 2014                              Studia podyplomowe: "Zaawansowane materiały i nanotechnologia w praktyce", organizowane przez Centrum Integracji Europejskiej Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, prowadzone w Centrum NanoBioMedycznym UAM

2012 – 2013	Studia Doktoranckie Fizyka Techniczna na Wydziale Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej, pod opieką prof. dr hab. Stefana Jurgi oraz prof. dr hab. Ryszarda Czajki
2011 – 2012	Fizyka Techniczna, Politechnika Poznańska, studia dzienne, magisterskie, specjalność: Nanotechnologie i materiały funkcjonalne, praca magisterska pt. „ <i>Badanie właściwości nanocząstek na podłożach: HOPG, Au, Bi<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> oraz miki za pomocą mikroskopów sond próbujących z zastosowaniem kontrolera easyScan 2</i> ”, pod opieką dr Macieja Kamińskiego
2007 – 2011	Fizyka Techniczna, Politechnika Poznańska, studia dzienne, inżynierskie, specjalność: Nanotechnologie i materiały funkcjonalne, praca inżynierska pt. „ <i>Zaprojektowanie, wykonanie i przetestowanie elementu pośredniczącego służącego do pracy STM z nowszym kontrolerem (easyScan E-SPM electronics/easyScan 2 Controller)</i> ”, pod opieką dr Macieja Kamińskiego

#### **Popularyzacja nauki:**

Wygłoszenie prelekcji pt. „*Dotknąć kota Schrödingera*” podczas poznańskiego PANelu Wiedzy, który odbył się w dniu 15.05.2014.

#### **Dodatkowe umiejętności**

##### **Znajomość języków obcych:**

Angielski i rosyjski

##### **Znajomość programów:**

MS Office, Origin, LabView, Mathematica, WSxM, MestReNova, PeakFit, NETZSCH-Proteus, GaussView

##### **Zainteresowania:**

Filozofia, gra na saksofonie oraz klarncie, historia sztuki, malowanie obrazów

## Publikacje naukowe

1. Smolarkiewicz I., Rachocki A., Pogorzelec-Glaser K., Pankiewicz R., Ławniczak P., Łapiński A., Jarek M., Tritt-Goc J., *Proton-conducting microcrystalline cellulose doped with imidazole. Thermal and electrical properties*, *Electrochimica Acta* 155 (2015) 38-44.
2. Smolarkiewicz I., Rachocki A., Pogorzelec-Glaser K., Pankiewicz R., Ławniczak P., Tritt-Goc J., *Effect of surface coating of microcrystalline cellulose by imidazole molecules on proton conductivity*, *European Polymer Journal* 78 (2016) 186–194.
3. Zhao L., Smolarkiewicz I., Limbach H.-H., Breitzke H., Pogorzelec-Glaser K., Pankiewicz R., Tritt-Goc J., Gutmann T., Buntkowsky G., *Imidazole-Doped Cellulose as Membrane for Fuel Cells: Structural and Dynamic Insights from Solid-State NMR*, *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016) 19574–19585.



## Prezentacje konferencyjne

1. 3<sup>rd</sup> Summer Symposium on Nanomaterials and their application to Biology and Medicine, 16-19 June 2013, Poznań, Poland, poster: “*Microcrystalline cellulose functionalized by imidazole molecules*”.
2. Ampere NMR School, 23-29 June 2013, Zakopane, Poland, poster: “*New polymeric proton conductor based on cellulose doped with imidazole*”.
3. OpenReadings 2014, 19-21 March 2014 r., Vilnius, Lithuania, poster: “*New polymeric proton conductor based on cellulose functionalized by imidazole molecules*”.
4. Sympozjum polimerowe PAN, 25 kwietnia 2014, Poznań, Polska, poster: “*Nowy polimerowy przewodnik protonowy oparty na celulozie sfunkcjonalizowanej molekułami imidazolu*”.
5. 4th Summer Symposium on Nanomaterials and their application to Biology and Medicine, 15-18 June 2014, Poznań, Poland, poster: “*Synthesis and characterization of a solid state protonic conductor based on cellulose and imidazole*”.
6. Ampere NMR School, 22-28 June 2014, Zakopane, Poland, poster: “*Proton-conducting cellulose matrix functionalized by imidazole molecules*”.
7. EUROMAR 2015, 5-10 July 2015, Prague, Czech Republic, poster: “*Polymeric proton conductor based on microcrystalline cellulose functionalized by imidazole molecules: thermal and electrical properties*”.
8. GDCh FGMR 37th Annual Meeting, 7-10 September 2015, Darmstadt, Germany, poster: “*Characterization of protonic conductor based on cellulose functionalized by imidazole molecules*”.
9. 7th International Conference on Nanomaterials - Research & Application, 14-16 October 2015, Brno, Czech Republic, poster: “*Polymeric proton-conducting composite of microcrystalline cellulose functionalized by imidazole molecules: features of electrical conduction*”.

## Dodatek A

**ASCIIImporter.h** – skrypt służący do szybkiego importu wyników eksperymentalnych z plików ASCII do programu Origin.

```
classASCIIImporter
{
private:
    WorksheetwksTmp;
    ASCIMPai;
    StringCOLUMN_1_LONGNAME,COLUMN_2_LONGNAME,COLUMN_3_LONGNAME,WOR
    KING_FOLDER;

public:
    voidinit(stringwf)
    {
        WORKING_FOLDER        =wf;
        COLUMN_3_LONGNAME     ="Zs" [Ohms]";
        COLUMN_2_LONGNAME     ="Zs' [Ohms]";
        COLUMN_1_LONGNAME     ="Freq. [Hz]";
    }

    /*****
    Import ASCII FILE, preparing data, renaming columns, saving project
    *****/

    WorksheetimportData(StringfileAddress){
        fileAddress=WORKING_FOLDER+"\\ "+fileAddress+".txt";

        if(0==AscImpReadFileStruct(fileAddress,&ai))
        {
            ai.iAutoSubHeaderLines=1;
            ai.iSubHeaderLines=4;
            ai.nLongNames=ai.iHeaderLines;
        }
    }
}
```

```

        ai.nUnits=ai.iHeaderLines+1;

        ai.nFirstUserParams=ai.iHeaderLines+2;

        ai.iMaxLabels=0;

        Worksheetwks=Project.ActiveLayer();

        if(0==wks.ImportASCII(fileAddress,ai))
        {
            Gridgrid;

            grid.Attach(wks);

            wks.AutoSize();

        }

        returnwks;
    }
}

```

```

voidprepareData(Worksheetpdwks){

    deleteCells(pdwks);

    addLongNames(pdwks);

    prepareLastCell(pdwks);

}

```

```

voidprepareLastCell(Worksheetplcwk){

    Datasetds(plcwk,2);

    for(intii=0;ii<ds.GetSize();ii++)

        ds[ii]=ds[ii]*(-1);

}

```

```

voiddeleteCells(Worksheetdcwk)

{

```

```

        dcwks.DeleteCol(1);
        dcwks.DeleteCol(1);
        dcwks.DeleteCol(1);
        dcwks.DeleteCol(1);
        dcwks.DeleteCol(3);
        dcwks.DeleteCol(3);
    }

void addLongNames(Worksheet alnwks)
{
    alnwks.Columns(0).SetLongName(COLUMN_1_LONGNAME);
    alnwks.Columns(0).SetName("A");
    alnwks.Columns(0).SetType(OKDATAOBJ_DESIGNATION_X);

    alnwks.Columns(1).SetLongName(COLUMN_2_LONGNAME);
    alnwks.Columns(1).SetName("B");
    alnwks.Columns(1).SetType(OKDATAOBJ_DESIGNATION_Y);

    alnwks.Columns(2).SetLongName(COLUMN_3_LONGNAME);
    alnwks.Columns(2).SetName("C");
    alnwks.Columns(2).SetType(OKDATAOBJ_DESIGNATION_Y);
}
};

```

## Dodatek B

**RExtractor.h** – skrypt służący do eksportu wyników dopasowań z plików programu Orgin.

```
classRExtractor
{
private:
    Worksheetwks;
    ASCIMPai;
    stringWORKING_FOLDER;
    boolhandleStandardError;
    vectorvectorR, vectorR2, vErr;
    vector<string>vFileNames;
    intNUMBER_IN_FILENAME;

public:
    voidinit(stringwf, vector<string>vfm, intnif)
    {
        WORKING_FOLDER = wf;
        handleStandardError = false;
        vFileNames = vfm;
        NUMBER_IN_FILENAME = nif;
    }

    /*****

    Sorting results function

    *****/

    voidsort()
    {
        vector<string>sFileNameNumber;
        vector<double>dFileNameNumber;
```

```

for(int index=0; index<vectorR.GetSize(); index++)
{
    String thisFilename = vFileNames[index];

    StringArray strTokens;
    int nRet = thisFilename.GetTokens( strTokens, "");
    if(nRet && (strTokens.GetSize() > 1))
        sFileNameNumber.Add(strTokens[NUMBER_IN_FILENAME]);
    else
    {
        printf("Fail to get token.\n");
    }
}

for(int j=0; j<sFileNameNumber.GetSize(); j++)
{
    double rr;
    rr = atof(sFileNameNumber[j]);
    dFileNameNumber.Add(rr);
}

vector<uint> vn;
dFileNameNumber.Sort(SORT_ASCENDING, true, vn);

vector<string> tmpvFileNames;
tmpvFileNames = vFileNames;
vector tmpvR;
tmpvR = vectorR;

```

```

vectortmpvR2;

tmpvR2 = vectorR2;

for(intk=0; k<dFileNameNumber.GetSize(); k++)
{
    vectorR2[k] = tmpvR2[vn[k]];
    vectorR[k] = tmpvR[vn[k]];
    vFileNames[k] = tmpvFileNames[vn[k]];
}
}

/*****
Saving results function
*****/

voidsave()
{
    Project.Open();

    wks = Project.ActiveLayer();

    wks.AddCol();
    wks.AddCol();

    Columnrs(wks, 1);
    vector<double>&vec = rs.GetDataObject();
    vec = vectorR;
    rs.SetLongName("R");
    rs.SetName("B");
}

```

```

Columnerr(wks, 2);

vector<double>&vec2 = err.GetDataObject();

vec2 = vectorR2;

err.SetLongName("R2");

err.SetName("C");

Columnfilenames(wks, 0);

filenames.PutStringArray(vFileNames);

filenames.SetLongName("FileName");

filenames.SetName("A");

Project.Save(WORKING_FOLDER + "\\R");

}

/*****

Getting R from worksheet function

*****/

voidgetR()

{

    WorksheetPagewksPage("Book1");

    WorksheetreportWks;

    stringstrValue;

    strValue = "x";

    if(reportWks = wksPage.Layers("FitNL1"))

    {

        TreetrResult;

        if(reportWks.GetReportTree(trResult))

        {

            TreeNodetnParams = trResult.GetNode("Parameters");

            TreeNodetnR = tnParams.GetNode("R");

            tnR.GetValue(strValue, "Value");

        }

    }

}

```



```

if(tnR.GetValue(strValue, "Value") == true)
{
    doubletoAdd = atof(strValue);
    vectorR.Add(toAdd);

    doubler2 = atof("");
    vectorR2.Add(r2);
}
else
{
    tnR = tnParams.GetNode("R1");
    tnR.GetValue(strValue, "Value");

    doubletoAdd = atof(strValue);
    vectorR.Add(toAdd);

    stringr2Str;
    r2Str = "x";
    TreeNode tnR2 = tnParams.GetNode("R2");
    tnR2.GetValue(r2Str, "Value");

    doubler2 = atof(r2Str);
    vectorR2.Add(r2);
}
}
}
};

```

## Dodatek C

Tabela C. Przesunięcia chemiczne zarejestrowanych sygnałów NMR oraz próbek odniesienia.\*

Nazwa badanej próbki	Eksperyment	Rysunek	T (°C)	Pochodzenie sygnału	Przesunięcie chemiczne $\delta$ (ppm)	Próbka odniesienia	$\delta$ próbki odniesienia (ppm)
5Cell-Im- <sup>15</sup> N	<sup>15</sup> N CPMAS	4.2.27. 4.2.28.	-30- 80	N3···H-O	243	Glicyna	33.4
5Cell-Im- <sup>15</sup> N	<sup>15</sup> N CPMAS	4.2.27. 4.2.28.	-30- 80	N1-H···O	166	Glicyna	33.4
5Cell-Im- <sup>15</sup> N	<sup>1</sup> H- <sup>15</sup> N HETCOR	4.2.31.	-30, 0, 25	N3···H-O	243	Glicyna	33.4
5Cell-Im- <sup>15</sup> N	<sup>1</sup> H- <sup>15</sup> N HETCOR	4.2.31.	-30, 0, 25	N1-H···O	166	Glicyna	33.4
5Cell-Im- <sup>15</sup> N	<sup>1</sup> H MAS	4.2.32. c	25	-OH (Cell)	3.5	TSP	0
5Cell-Im- <sup>15</sup> N	<sup>1</sup> H MAS	4.2.32. c	25	H2O	4.3 i 6.1	TSP	0
5Cell-Im- <sup>15</sup> N	<sup>1</sup> H MAS	4.2.32. c	25	H2 (Im)	7.1	TSP	0
Im- <sup>15</sup> N	<sup>1</sup> H- <sup>15</sup> N HETCOR	4.2.30. 4.2.32. a	-10	H2O	5	[U- <sup>13</sup> C] L-Tyr·HCl	12.9
Im- <sup>15</sup> N	<sup>1</sup> H- <sup>15</sup> N HETCOR	4.2.30. 4.2.32. a	-10	H2 (Im)	7.7	[U- <sup>13</sup> C] L-Tyr·HCl	12.9
Im- <sup>15</sup> N	<sup>1</sup> H- <sup>15</sup> N HETCOR	4.2.30. 4.2.32. a	-10	H1-N1 (Im)	11.4	[U- <sup>13</sup> C] L-Tyr·HCl	12.9
5Cell-Im- <sup>15</sup> N	<sup>1</sup> H- <sup>15</sup> N HETCOR	4.2.31. c 4.2.32. b	25	-OH (Cell)	3.5	[U- <sup>13</sup> C] L-Tyr·HCl	12.9
5Cell-Im- <sup>15</sup> N	<sup>1</sup> H- <sup>15</sup> N HETCOR	4.2.31. c 4.2.32. b	25	H2O/H2 (Im)	6.5	[U- <sup>13</sup> C] L-Tyr·HCl	12.9
5Cell-Im- <sup>15</sup> N	<sup>1</sup> H- <sup>15</sup> N HETCOR	4.2.31. c 4.2.32. b	25	H1-N (Im)	11.9	[U- <sup>13</sup> C]L-Tyr·HCl	12.9
5Cell-Im- <sup>15</sup> N	<sup>1</sup> H- <sup>15</sup> N HETCOR	4.2.31. b 4.2.32. b	0	-OH (Cell)	3.5	[U- <sup>13</sup> C]L-Tyr·HCl	12.9
5Cell-Im- <sup>15</sup> N	<sup>1</sup> H- <sup>15</sup> N HETCOR	4.2.31. b 4.2.32. b	0	H2O	5.1	[U- <sup>13</sup> C]L-Tyr·HCl	12.9
5Cell-Im- <sup>15</sup> N	<sup>1</sup> H- <sup>15</sup> N HETCOR	4.2.31. b 4.2.32. b	0	H2 (Im)	7.1	[U- <sup>13</sup> C]L-Tyr·HCl	12.9
5Cell-Im- <sup>15</sup> N	<sup>1</sup> H- <sup>15</sup> N HETCOR	4.2.31. b 4.2.32. b	0	H1-N1 (Im)	12	[U- <sup>13</sup> C]L-Tyr·HCl	12.9
5Cell-Im- <sup>15</sup> N	<sup>1</sup> H- <sup>15</sup> N HETCOR	4.2.31. a 4.2.32. b	-30	-OH (Cell)	3.5	[U- <sup>13</sup> C]L-Tyr·HCl	12.9
5Cell-Im- <sup>15</sup> N	<sup>1</sup> H- <sup>15</sup> N HETCOR	4.2.31. a 4.2.32. b	-30	H2O	5.4	[U- <sup>13</sup> C]L-Tyr·HCl	12.9
5Cell-Im- <sup>15</sup> N	<sup>1</sup> H- <sup>15</sup> N HETCOR	4.2.31. a 4.2.32. b	-30	H2 (Im)	7.6	[U- <sup>13</sup> C]L-Tyr·HCl	12.9
5Cell-Im- <sup>15</sup> N	<sup>1</sup> H- <sup>15</sup> N HETCOR	4.2.31. a 4.2.32. b	-30	H1-N1 (Im)	11.9	[U- <sup>13</sup> C]L-Tyr·HCl	12.9
Im-TOT -g	<sup>13</sup> C DNP CPMAS	4.2.36.	-168	C2 (Im)	139	Glicyna z TOTAPOL	176
Im-TOT -g	<sup>13</sup> C DNP CPMAS	4.2.36.	-168	C4 (Im)	130	Glicyna z TOTAPOL	176

Im-TOT -g	<sup>13</sup> C DNP CPMAS	4.2.36.	-168	C5 (Im)	118	Glicyna z TOTAPOL	176
Im	<sup>13</sup> C CPMAS	4.2.37.	25	C2 (Im)	139	Glicyna	176
Im	<sup>13</sup> C CPMAS	4.2.37.	25	C4 (Im)	130	Glicyna	176
Im	<sup>13</sup> C CPMAS	4.2.37.	25	C5 (Im)	120	Glicyna	176
5Cell-Im-TOT	<sup>13</sup> C DNP CPMAS	4.2.38.	-168	C2 (Im)	139	Glicyna z TOTAPOL	176
5Cell-Im-TOT	<sup>13</sup> C DNP CPMAS	4.2. 38.	-168	C4 (Im)	130	Glicyna z TOTAPOL	176
5Cell-Im-TOT	<sup>13</sup> C DNP CPMAS	4.2. 38.	-168	C5 (Im)	120	Glicyna z TOTAPOL	176
5Cell-Im-TOT	<sup>13</sup> C DNP CPMAS	4.2. 38.	-168	C1 (Cell)	107	Glicyna z TOTAPOL	176
5Cell-Im-TOT	<sup>13</sup> C DNP CPMAS	4.2. 38.	-168	C4 (Cell)	91, 86	Glicyna z TOTAPOL	176
5Cell-Im-TOT	<sup>13</sup> C DNP CPMAS	4.2. 38.	-168	C2, C3, C5 (Cell)	77, 74	Glicyna z TOTAPOL	176
5Cell-Im-TOT	<sup>13</sup> C DNP CPMAS	4.2. 38.	-168	C6 (Cell)	68	Glicyna z TOTAPOL	176
Cell -TOT	<sup>13</sup> C DNP CPMAS	4.2. 38.	-168	C1 (Cell)	107	Glicyna z TOTAPOL	176
Cell -TOT	<sup>13</sup> C DNP CPMAS	4.2. 38.	-168	C4 (Cell)	91, 86	Glicyna z TOTAPOL	176
Cell -TOT	<sup>13</sup> C DNP CPMAS	4.2. 38.	-168	C2, C3, C5 (Cell)	77, 74	Glicyna z TOTAPOL	176
Cell -TOT	<sup>13</sup> C DNP CPMAS	4.2. 38.	-168	C6 (Cell)	68	Glicyna z TOTAPOL	176
5Cell-Im-TOT-g	<sup>13</sup> C DNP CPMAS	4.2.39.	-168	C2 (Im)	139	Glicyna z TOTAPOL	176
5Cell-Im-TOT-g	<sup>13</sup> C DNP CPMAS	4.2.39.	-168	C4 (Im)	130	Glicyna z TOTAPOL	176
5Cell-Im-TOT-g	<sup>13</sup> C DNP CPMAS	4.2.39.	-168	C5 (Im)	120	Glicyna z TOTAPOL	176
5Cell-Im-TOT-g	<sup>13</sup> C DNP CPMAS	4.2.39.	-168	C1 (Cell)	107	Glicyna z TOTAPOL	176
5Cell-Im-TOT-g	<sup>13</sup> C DNP CPMAS	4.2.39.	-168	C4 (Cell)	91, 86	Glicyna z TOTAPOL	176
5Cell-Im-TOT-g	<sup>13</sup> C DNP CPMAS	4.2.39.	-168	C2, C3, C5 (Cell)	77, 74	Glicyna z TOTAPOL	176
5Cell-Im-TOT-g	<sup>13</sup> C DNP CPMAS	4.2.39.	-168	C6 (Cell)	68	Glicyna z TOTAPOL	176
5Cell-Im- <sup>15</sup> N	<sup>15</sup> N CPMAS	4.2.40.	-168	N3···H-O	245	NH <sub>4</sub> Cl	39.3
5Cell-Im- <sup>15</sup> N	<sup>15</sup> N CPMAS	4.2.40.	-168	N1-H···O	171	NH <sub>4</sub> Cl	39.3
5Cell-Im-TOT-g	<sup>15</sup> N DNP CPMAS	4.2.40.	-168	N3···H-O	245	NH <sub>4</sub> Cl	39.3
5Cell-Im-TOT-g	<sup>15</sup> N DNP CPMAS	4.2.40.	-168	N1-H···O	171	NH <sub>4</sub> Cl	39.3
Im-TOT -g	<sup>15</sup> N DNP CPMAS	4.2.40.	-168	N3···H-N	248	NH <sub>4</sub> Cl	39.3
Im-TOT -g	<sup>15</sup> N DNP CPMAS	4.2.40.	-168	N1-H···N	178	NH <sub>4</sub> Cl	39.3

\* Adapted with permission from (Zhao L., Smolarkiewicz I., Limbach H.-H., Breitzke H., Pogorzelec-Glaser K., Pankiewicz R., Tritt-Goc J., Gutmann T., Buntkowsky G., Imidazole-Doped Cellulose as Membrane for Fuel Cells: Structural and Dynamic Insights from Solid-State NMR, *The Journal of Physical Chemistry C* 120 (2016) 19574-19585). Copyright (2016) American Chemical Society