

Warszawa, 12.10.2020 r.

mgr Agnieszka Starobrat

Międzywydziałowe Interdyscyplinarne Studia Doktoranckie

w zakresie nauk Matematyczno-Przyrodniczych

Laboratorium Technologii Nowych Materiałów Funkcjonalnych

Centrum Nowych Technologii Uniwersytetu Warszawskiego

Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.

**„Nowe materiały do magazynowania wodoru oparte na skandzie, itrze i glinie:
synteza i właściwości fizykochemiczne”**

Promotorzy: prof. dr hab. Wojciech Grochala (CeNT UW)

prof. dr hab. Jacek A. Majewski (Wydział Fizyki UW)

Od kilkudziesięciu lat w środowisku naukowym obserwowane jest znaczne zainteresowanie tematyką wodoru jako nośnika energii. Ze względu na kurczące się zapasy nieodnawialnych źródeł energii, takich jak gaz ziemny czy ropa naftowa, a także rosnącą świadomość dotyczącą wpływu dwutlenku węgla uwalnianego do atmosfery na stan naszej planety, wodór jest brany pod uwagę jako czyste i wydajne paliwo. Chęć jego powszechnego zastosowania niesie ze sobą wiele wyzwań – począwszy od produkcji, przez przechowywanie, aż po efektywne wykorzystanie tego gazu w procesach pozyskiwania energii.

Aspektem, do którego nawiązuje moja praca doktorska jest skuteczne magazynowanie wodoru. O tym, jak prężnie jest to rozwijająca się dziedzina może świadczyć ponad 25 tysięcy wyników wyszukiwania frazy „hydrogen storage” w bazie światowych publikacji „Web of Science”, z czego w ostatnich latach jest to ok. 2 tysiące wyników rocznie. Wśród chemicznych magazynów wodoru, a więc np. związków chemicznych zawierających w swoim składzie dużą ilość wodoru, na uwagę zasługują borowodorki, zawierające grupy $(BH_4)^-$.

Borowodorki są dość liczną grupą związków – należą do nich zarówno te jednometaliczne o ogólnym wzorze $M(BH_4)_x$, jak i wielometaliczne np. $M_I M_{II}(BH_4)_x$, czy ich różnego typu pochodne organiczne i solwaty. Modyfikacja w składzie chemicznym borowodorków umożliwia zmianę parametrów ich termicznego rozkładu – temperatury w jakiej zachodzi, towarzyszących mu procesów cieplnych, a często także ścieżki rozkładu. Z tego względu syntetyzowane i charakteryzowane są coraz nowsze związki należące do tej rodziny.

Najbogatszym w wodór borowodorkiem jest NH_4BH_4 . Niestety jego powolny rozkład w temperaturze pokojowej wyklucza go z zastosowań komercyjnych, w związku z czym poszukiwane są sposoby jego stabilizacji. Jednym z dość skutecznych rozwiązań okazała się

synteza pochodnej tego związku o wzorze $\text{NH}_4\text{Ca}(\text{BH}_4)_3$. Co prawda zawartość wodoru spadła w porównaniu z NH_4BH_4 o ok. $\frac{1}{3}$, ale związek ten rozkłada się dopiero w 100°C , co zdecydowanie kompensuje wspomnianą wadę pojemnościową. Motywowana tym opisywanym w literaturze sukcesem, podjęłam próbę syntezy i charakterystyki fizykochemicznej trzech analogicznych pochodnych zawierających inne metale, tym razem trójwartościowe, odpowiednio itr, skand i glin. Chciałam w ten sposób sprawdzić, jaki wpływ na stabilność tego typu związków ma rodzaj jonu M^{3+} . Wybrane metale są pierwszymi w swoich okresach pierwiastkami trójwartościowymi – najlżejszymi, co jest istotne z praktycznego punktu widzenia.

Syntezę nowych związków chemicznych typu $\text{NH}_4\text{M}(\text{BH}_4)_4$, gdzie $\text{M} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Al}$, przeprowadziłam metodą wysokoenergetycznego mielenia w obniżonej temperaturze. Określiłam również ich strukturę krystaliczną, a także zbadałam ich rozkład termiczny. Analiza krystalicznych produktów termolizy wykazała różnice w odpowiednich ścieżkach dekompozycji. Zaobserwowałam, że, w szczególności w przypadku $\text{NH}_4\text{Sc}(\text{BH}_4)_4$, dużą rolę w tym procesie odgrywa obecność w próbce chlorku litu – produktu ubocznego reakcji syntezy. Jednym z produktów rozkładu okazała się bowiem odmiana polimorficzna $\beta\text{-LiSc}(\text{BH}_4)_4$. Późniejsza analiza uzyskanej struktury krystalicznej tego związku, przeprowadzona metodami obliczeniowymi, wykazała jednak brak podobieństw ze strukturami innych odmian polimorficznych. Wniosek ten skłonił mnie do uwzględnienia częściowego podstawienia grup borowodorkowych atomami chloru i ustalenia ostatecznego wzoru chemicznego badanego produktu rozkładu jako $\text{LiSc}(\text{BH}_4)_{4-x}\text{Cl}_x$, gdzie $x = 0,69$.

Drugim interesującym przykładem borowodorku jest borowodorek skandu $\text{Sc}(\text{BH}_4)_3$, którego, pomimo pozornego podobieństwa do innych borowodorków metali przejściowych, do tej pory nie udało się nikomu uzyskać. W literaturze pojawiają się pewne argumenty przemawiające za jego niestabilnością termodynamiczną, ale też różne szacowane wartości temperatury jego rozkładu termicznego. Metody syntezy z powodzeniem stosowane w przypadku innych metali, w wypadku tego metalu zawodzą, prowadząc do mieszanych borowodorków typu $[\text{Cat}]\text{Sc}(\text{BH}_4)_4$, gdzie $[\text{Cat}]$ to kation będący najczęściej metalem alkalicznym. W swojej pracy podjęłam próbę syntezy tego borowodorku korzystając z niestosowanej do tej pory metody – reakcji w środowisku siarczku dimetylu bazującej na różnicy w rozpuszczalności produktów, co umożliwiło pozbycie się z próbek zanieczyszczenia w postaci LiCl . Dodatkowo, wśród grupy pochodnych tego związku zawierających metale alkaliczne brakowało tych zawierających rubid i cez. Mając to na uwadze, podczas przeprowadzanych syntez jako substratów używałam nie tylko LiBH_4 , ale także borowodorków tych metali, licząc na to, że nawet w razie niepowodzenia syntezy otrzymam nowe związki chemiczne typu $\text{MSc}(\text{BH}_4)_4$, $\text{M} = \text{Rb}, \text{Cs}$. Również tę grupę związków scharakteryzowałam strukturalnie i za pomocą metod termochemicznych. W przypadku związku litu udało mi się otrzymać monokryształ, który okazał się nową odmianą polimorficzną $\gamma\text{-LiSc}(\text{BH}_4)_4$. Struktury pozostałych dwóch związków ustaliłam na podstawie pomiarów XRD na materiale proszkowym. Produktami ubocznymi syntezy okazały się wcześniej nieobserwowane chlorki mieszane typu M_3ScCl_6 , gdzie $\text{M} = \text{Rb}$,

Cs, o strukturze elpasolitu. Dla $\text{RbSc}(\text{BH}_4)_4$ i $\text{CsSc}(\text{BH}_4)_4$ przeprowadziłam dodatkowo porównawczą syntezę mechanochemiczną, aby sprawdzić wpływ zanieczyszczenia próbek chlorkami na ścieżki ich rozkładu termicznego.

Motywacja dla trzeciej części mojej pracy powstała podczas analizy wyników poprzednich dwóch. Uzyskując eksperymentalnie trzy różne odmiany polimorficzne $\text{LiSc}(\text{BH}_4)_4$, wartościowym wydawała się kwantowomechaniczna optymalizacja ich struktur krystalicznych, a następnie porównanie ich energii całkowitych, aby ustalić która z nich jest odmianą najstabilniejszą. Pamiętając o nieporządku substytucyjnym atomów litu we wszystkich uzyskanych eksperymentalnie strukturach, chciałam dodatkowo sprawdzić, czy znajdują one potwierdzenie w wynikach teoretycznych i czy otrzymane wzory dyfrakcyjne dają się odtworzyć przy pomocy modeli uporządkowanych. Analiza pokazała, że o ile dla odmian α i γ wyniki eksperymentalne dają się w dużym stopniu odtworzyć numerycznie, o tyle dla odmiany β zoptymalizowane struktury nie przypominają tych uzyskanych doświadczalnie. Co więcej, nie wykazują one żadnego podobieństwa ze strukturami pozostałych odmian polimorficznych. Rezultat taki wyjaśnić można, wspomnianym wcześniej, częściowym podstawieniem pozycji grup borowodorkowych atomami chloru.