

Autoreferat rozprawy doktorskiej pt.:

**Nowe materiały do magazynowania wodoru oparte na związkach bogatych w azot i bor:
synteza i charakterystyka fizykochemiczna**

Promotor: prof. dr hab. Wojciech Grochala

Promotor pomocniczy: dr Karol J. Fijałkowski

Cała światowa gospodarka opiera się aktualnie na paliwach kopalnych. Ich zasoby są jednak ograniczone, co sprawia, że bardzo istotne jest znalezienie odpowiedniej alternatywy. Jednym z pretendentów do roli paliwa przyszłości jest wodór, który charakteryzuje się nie tylko wysoką gęstością energii w przeliczeniu na masę, ale także jest najbardziej ekologicznym ze znanych rozwiązań, ponieważ jedynym produktem jego spalania jest woda. Przed wdrożeniem wodoru jako powszechnie stosowanego paliwa, konieczne jest opracowanie praktycznych i wydajnych rozwiązań w aspekcie produkcji, magazynowania i uzyskiwania energii z wodoru. Niniejsza praca dotyczy magazynowania wodoru, które klasycznie może być realizowane na kilka sposobów, jednak tutaj rozważane jest zastosowanie w tym celu stałych związków chemicznych, które podczas swojego rozkładu termicznego wydzielają wodór.

Niniejsza rozprawa dotyczy syntezy i charakterystyki fizykochemicznej soli $M(\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3)$ wybranych kationów metali oraz amonu. Jest to nowa grupa związków chemicznych, zawierająca długi, pięciocłonowy anion azotowo-borowo-wodorowy. Ze względu na dużą zawartość wodoru w anionie $(\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3)^-$, jego związki można rozpatrywać jako potencjalne stałe magazyny wodoru.

Podczas badań opracowałem nowe metody syntezy soli $M(\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3)$. Wykorzystując te metody, udało mi się zsyntetyzować wcześniej znane sole litu i sodu, oraz dotychczas niezyskane sole potasu, rubidu, cezu i amonu. Przeprowadziłem ich charakterystykę fizykochemiczną i strukturalną oraz zbadałem proces rozkładu termicznego. Synteza i analiza wyników uzyskanych dla soli $\text{NH}_4(\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3)$ okazały się najtrudniejszym zadaniem w przedstawionych tu badaniach. Synteza tego związku była niezwykle wrażliwa na warunki procesowe, a ponadto, proces ten zachodzi z częściową następczą reakcją rozkładu z uwalnianiem wodoru.

Sole $M(\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3)$ litowców i amonu to białe lub szarawe ciała stałe. Cechują się charakterystycznymi widmami absorpcji w podczerwieni, rozpraszania ramanowskiego i borowego jądrowego rezonansu magnetycznego. Rozwiązano także ich struktury krystaliczne i stwierdzono, że pomimo podobieństw w naturze oddziaływań międzycząsteczkowych, nie występują w tej grupie istotne podobieństwa w strukturze krystalicznej.

Wagowa zawartość wodoru tych soli waha się od ok. 5,9% w przypadku soli ceszowej, przez sól litową z zawartością 15,2%, do aż 17,8% dla soli amonowej. Rozkład termiczny tych związków zachodzi w zakresie temperatury 120–170°C. Jedyną solą w tej grupie, która podczas termolizy wydziela czysty wodór jest $\text{Li}(\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3)$. W trakcie rozkładu soli pozostałych litowców obserwuje się wydzielanie pewnych ilości diboranu i amoniaku, podczas gdy w przypadku rozkładu soli amonowej głównym produktem jest borazyna.

Ze względu na to, że zastosowanie paliwa wodorowego rozważa się głównie w kontekście zasilania ogniw paliwowych produkujących energię elektryczną, stosowany wodór musi się charakteryzować bardzo wysoką czystością. Dlatego, podczas wyboru potencjalnych stałych magazynów wodoru wyklucza się materiały, wydzielające zanieczyszczony wodór podczas termolizy. Spośród badanych przeze mnie soli $\text{M}(\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3)$, jedynie pochodna litowa, $\text{Li}(\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3)$, wydziela czysty wodór i może być rozpatrywana jako potencjalne użytkowe źródło wodoru.

Dla soli litowej, $\text{Li}(\text{BH}_3\text{NH}_2\text{BH}_2\text{NH}_2\text{BH}_3)$, wykazującej najbardziej obiecujące właściwości fizykochemiczne, przeprowadziłem także dodatkowe badania mające na celu weryfikację jego możliwych zastosowań. Zbadałem m.in. także przewodnictwo jonowe w funkcji temperatury, realizowane przez jony litowe, które okazało się być znacznie wyższe niż przedstawione wcześniej w literaturze. Przeprowadziłem także głębszą analizę przy użyciu spektroskopii NMR, w tym analizę widm w funkcji temperatury, które potwierdziły znaczące przewodnictwo jonowe jonów litu w tym materiale.

Wyniki przeprowadzonych badań zostały opublikowane w jednej oryginalnej publikacji naukowej oraz w jednej publikacji przeglądowej.