

Warszawa, 28.01.2021 r.

mgr Wojciech Wegner

Międzywydziałowe Interdyscyplinarne Studia Doktoranckie
w zakresie nauk Matematyczno-Przyrodniczych,
Laboratorium Technologii Nowych Materiałów Funkcjonalnych
Centrum Nowych Technologii Uniwersytetu Warszawskiego

Autoreferat rozprawy doktorskiej pod tytułem:

**„Nowe wielofunkcyjne materiały oparte na związkach boru i magnezu, lantanowców lub
wybranych metali przejściowych: synteza i charakterystyka fizykochemiczna”**

Promotorzy:

prof. dr hab. Wojciech Grochala, CeNT UW

prof. dr hab. Jacek A. Majewski, Wydział Fizyki UW

Głównym celem niniejszej rozprawy doktorskiej była synteza oraz badania właściwości fizykochemicznych materiałów opartych na związkach boru i magnezu, lantanowców lub wybranych metali przejściowych i rozpoznanie ich możliwej wielofunkcyjności. Prawie wszystkie otrzymane materiały są nowymi związkami chemicznymi, a najszerzej badaną tu grupą związków chemicznych są borowodorki.

Jednym z priorytetowych wyzwań dzisiejszej nauki pozostaje synteza nowych układów, które mogą tworzyć wartościowe materiały do różnorodnych zastosowań. Pierwszym, naturalnym, celem badań była **synteza nowych związków chemicznych** oraz **określenie ich struktur krystalicznych**. Otrzymane związki chemiczne mają różnorodne struktury krystaliczne (w szczególności trójwymiarowe sieci dla borowodorków prostych, oraz izolowane jony dla ich pochodnych, borowodorków złożonych) oraz różne odległości międzyatomowe, co dla różnego typu jonów metali prowadzi do różnych właściwości fizykochemicznych i różnych zestawów wielofunkcyjności otrzymywanych materiałów. W chwili rozpoczęcia prac nad pracą doktorską znane były nieliczne borowodorki lantanowców, zaledwie jedna pochodna borowodorku amonu oraz nieliczne borowodorki metali przejściowych. Istniała zatem szansa poszerzenia współczesnej wiedzy na temat zarówno borowodorków prostych, typu $M^{x+}(BH_4)_x$, jak i ich pochodnych, typu $[Kat]_w^{y+}M_z^{x+}(BH_4)_{zx+wy}$.

W dzisiejszych czasach świat staje przed nadchodzącymi kryzysami: energetycznym i ekologicznym, gdzie zapasy paliw kopalnych kurczą się, a wytwarzane (podczas produkcji

energii) przy ich użyciu gazy cieplarniane wpływają na większe zatrzymywanie energii słonecznej w obrębie atmosfery ziemskiej (poprzez absorbowanie przez nie promieniowania podczerwonego) wpływając na efekt cieplarniany. Wodór jest jednym z obiecujących „zielonych” źródeł energii i może być stosowany jako nośnik energii i paliwo. Drugim, ważnym, celem rozprawy było zbadanie otrzymanych układów pod względem ich zdolności **magazynowania wodoru**. Z tego powodu zanalizowano szczególnie rozkład termiczny otrzymanych układów i wydzielane gazy, w szczególności wydzielany podczas tego procesu wodór i jego czystość. Motywacją dla tego typu badań w wypadku otrzymanych związków chemicznych jest fakt, że borowodorki należą do najbogatszych w wodór związków chemicznych – przykładowo, borowodorek amonu, NH_4BH_4 , ciało stałe w temperaturze pokojowej (RT), w zawartości masowej wodoru ustępuje tylko metanowi, CH_4 (gaz w RT), 24,5% vs. 25,1%. Otrzymane układy zostały więc poddane ocenie pod względem możliwości zastosowania ich jako chemiczne magazyny wodoru.

Materiały ceramiczne, będące szeroką grupą materiałów funkcjonalnych, często cechują się wysoką odpornością na wysokie temperatury, działanie agresywnych czynników chemicznych, jak również szeroką gamą ciekawych właściwości mechanicznych i fizykochemicznych. W szczególności **borki metali** charakteryzujące się m.in. ekstremalnymi wartościami temperatury topnienia i znakomitą trwałością chemiczną, znalazły zastosowanie np. w lotnictwie w silnikach odrzutowców, czy w silnikach rakietowych. Natomiast **azotek boru**, wykazujący gamę bardzo ciekawych właściwości w zależności od rodzaju formy polimorficznej, często wykorzystywany jest np. w obróbce stali hartowanej (nie reaguje z żelazem w odróżnieniu od diamentu), czy nawet jako składnik smarów wysoko- i niskotemperaturowych (nawet w aplikacjach kosmicznych, jako że może być używany w próżni). Kolejnym, trzecim, celem dysertacji była **synteza wybranych materiałów ceramicznych**. Następnym celem badań rozkładu termicznego otrzymanych układów była analiza stałych produktów ich rozkładu termicznego. W szczególności interesowały mnie borki metali (M_xB_y , $\text{M}'_a\text{M}_b\text{B}_c$) oraz azotek boru (BN), które otrzymywane są przemysłowo w bardzo surowych warunkach temperaturowych, często znacznie przekraczających 1000–1500°C i wymagających poddawania próbki wysokiemu ciśnieniu. W wypadku M_xB_y w literaturze znajdujemy doniesienia o tworzeniu borków metali przez odpowiadające im borowodorki, w procesie ich rozkładu termicznego, często w temperaturze dużo niższej niż w dzisiaj

stosowanych metodach. Z tych powodów w pracy postanowiłem ocenić możliwość zastosowania uzyskanych borowodorków metali jako prekursorów materiałów ceramicznych.

Materiały magnetyczne znajdują zastosowanie w wielu dziedzinach życia ludzkiego, np. w kompasach, mikrofonach, głośnikach, gitarach elektrycznych czy zabawkach, a nawet w medycynie (rezonans magnetyczny). W trakcie prac badawczych udało mi się uzyskać liczne borowodorki lantanowców. Ze względu na dużą możliwą liczbę niesparowanych elektronów jonów lantanowców, i co za tym idzie, znaczne momenty magnetyczne (również w temperaturze pokojowej) oraz możliwość oddziaływania nadwymiernych momentów za pośrednictwem atomów wodoru, kolejnym celem mojej rozprawy doktorskiej było **zbadanie właściwości magnetycznych borowodorków metali**. Jako że w momencie podjęcia pracy nad niniejszą rozprawą doktorską w literaturze brak było opisu właściwości magnetycznych układów borowodorkowych, rekonesans nieznanymi dotąd właściwościami magnetycznymi borowodorków lantanowców i poszerzenie przez to wiedzy na temat nieznanymi dotąd właściwościami magnetycznymi borowodorków metali, zarówno przy pomocy pomiarów eksperymentalnych, jak i obliczeń kwantowomechanicznych, stał się naturalnym celem pracy.

Niniejsza rozprawa doktorska na styku fizyki i chemii podejmuje zatem temat nowych materiałów bogatych w wodór, opartych o związki chemiczne posiadające grupę borowodorkową, których rozkład termiczny często prowadzi do powstania materiałów ceramicznych. W trakcie realizacji pracy doktorskiej **otrzymano prawie trzydzieści nieznanymi wcześniej, nowych związków chemicznych lub odmian polimorficznych**. Praca dotyczy w szerszym zakresie opisu badań dotyczących właściwości wybranych borowodorków metali, w tym, przede wszystkim, określenia ich struktury krystalicznej oraz opisu procesów ich rozkładu termicznego, wliczając w to badania produktów tego rozkładu w fazie stałej i gazowej. Opisywane tu układy borowodorkowe zostały ocenione pod względem możliwości zastosowania ich jako chemiczne magazyny wodoru oraz jako prekursory materiałów ceramicznych, powstających w procesie ich rozkładu termicznego.

Najszerzą grupę związków chemicznych opisywanych w rozprawie doktorskiej stanowią **borowodorki lantanowców**, które udało się zsyntezować w dwóch odmianach polimorficznych: α -Ln(BH₄)₃ oraz β -Ln(BH₄)₃, gdzie Ln = Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, oraz ich pochodne, LiYb(BH₄)₄, LiLu(BH₄)₃Cl, LiYb(BH₄)₃Cl, KTm(BH₄)₄, RbTm(BH₄)₄, CsTm(BH₄)₄, KHo(BH₄)₄, NaYb(BH₄)₄, KYb(BH₄)₄ oraz LiCs₂Tm(BH₄)_{6-x}Cl_x. Zbadano przebieg ich rozkładu termicznego, podczas którego **wydzielany jest czysty wodór**. Ich

wygrzanie do temperatury 650°C prowadzi do **otrzymania krystalicznych borków lantanowców**, LnB_x $x = 4, 2$. Wyjątek stanowią tutaj borowodorki lantanowców z dostępnym stopniem utlenienia +2, czyli Ln = Sm, Eu, Yb, które podczas procesu rozkładu termicznego nie tworzą borków oraz ulegają reakcji utleniania-redukcji z wytworzeniem formy Ln^{2+} , przez co wydzielany wodór zanieczyszczony jest diboranem. Dla najciekawszych układów **przeprowadzono obliczenia kwantowomechaniczne**, m.in. z wykorzystaniem metody **DFT+U**, w tym uwzględniając dla niektórych układów sprzężenie spin-orbita (SOC). Zoptymalizowano struktury krystaliczne dla stanów zarówno ferromagnetycznych jak i antyferromagnetycznych, podejmując próbę opisu właściwości magnetycznych. Obliczenia te, mimo zadowalającego reprodukowania struktury krystalicznej, okazały się źle opisywać właściwości magnetyczne badanych układów. Dane magnetometryczne otrzymane przez autora dla części borowodorków były analizowane przez badaczy z RWTH Aachen University, którzy opisali **właściwości magnetyczne tych układów**, m.in. oszacowali **stałe nadwymiany magnetycznej** oraz wyznaczyli **parametry pola ligandów**.

W rozprawie opisano również **borowodorek amonu i magnezu**, $(\text{NH}_4)_3\text{Mg}(\text{BH}_4)_5$, który nie był wcześniej znany. **Jest on najbogatszym w wodór** z dotychczas znanych borowodorków zawierających dwa różne kationy. Związek ten okazał się niestabilny w temperaturze pokojowej. Dzięki pomiarom dyfraktometrycznym w temperaturze 230 K (ok. -43°C) udało się określić i udokładnić jego strukturę krystaliczną. Zbadano również proces jego rozkładu termicznego od temperatury -43°C . Już w zakresie temperatury 220–650°C zaobserwowano **powstawanie amorficznego azotku boru (BN)**, co potwierdzono takimi metodami jak MAS NMR czy FTIR. BN powstał więc w temperaturze dużo niższej niż w stosowanych dzisiaj metodach przemysłowych (ok. 1000–1500°C). Próbkę wygrzana do 650°C została dodatkowo przemyta wodą i wykonane zostały takie pomiary jak EDX, FTIR czy PXRD wskazujące na **wysoką czystość BN** otrzymanego przez przemycie H_2O .

Ponadto, w niniejszej rozprawie doktorskiej podjęto próbę charakterystyki strukturalnej **borowodorków metali przejściowych** typu $\text{M}_d = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$ i ich pochodnych, oraz oceny ich możliwego zastosowania jako chemicznych magazynów wodoru i prekursorów materiałów ceramicznych.