

mgr inż. Rafał Letmanowski

Warszawa, 19.06.2023 r

Katedra Chemii Nieorganicznej

Wydział Chemiczny,

Politechnika Warszawska

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Zastosowanie reakcji hydrolizy alkoksylanów w wytwarzaniu materiałów elektroaktywnych z użyciem techniki zol-żel

promotor: dr hab. inż. Maciej Siekierski

promotor: dr hab. inż. Agnieszka Jastrzębska, profesor uczelni

promotor pomocniczy: dr inż. Maja Mroczkowska-Szerszeń

Współczesne technologicznie zorientowane społeczeństwo post-industrialne uzależnia swój rozwój od wielu czynników materialnych, z których jednym jest wytwarzanie coraz to nowych materiałów funkcjonalnych, często charakteryzujących się unikalnymi i ściśle zdefiniowanymi cechami użytkowymi. Większość z oczekiwań technologicznych i przed-technologicznych może być w tym obszarze zrealizowana jedynie poprzez wytwarzanie materiałów wieloskładnikowych o ściśle określonej strukturze przestrzennej, fazowej i molekularnej. Do grupy tej zaliczają się przede wszystkim ogólnie ujęte kompozyty, a także struktury typu core-shell, struktury warstwowe oraz inne materiały o uporządkowanej geometrii w tym materiały superporowate. Ze względu na swoje unikalne i odmienne od materiałów wyjściowych właściwości fizykochemiczne i użytkowe, są one często określane modnym obecnie określeniem 'metamateriałów'. Do wytwarzania tych struktur oprócz typowych metod próżniowych, czy też chemii ciała stałego, wykorzystywana jest coraz szerzej grupa metod 'mokrych' zwana potocznie technikami zol-żel. Dzięki niskiej temperaturze procesu i istnieniu szerokiej gamy możliwych do zastosowania dodatków funkcjonalnych, pozwalają one na wytworzenie struktur o wysokim quasi-amorficznym stopniu nieuporządkowania w tym wspomnianych wcześniej struktur superporowatych. Odmianą tej metody jest technika „chemical dip coating” pozwalająca na wykorzystanie podobnej z chemicznego punktu widzenia idei prowadzenia procesu dążącego do wytwarzania struktur warstwowych. Z chemicznego punktu widzenia obie te wersje procesu związane są z reakcjami hydrolizy alkoksylanów pierwiastków takich jak na przykład krzem, tytan, glin, czy fosfor połączonej niekiedy z ich reakcją, a obecnymi na powierzchni ziaren jednego z substratów grupami hydroksylowymi. W obu przypadkach prowadzi to do powstawania rozgałęzionych i/lub usieciowanych struktur trójwymiarowych charakteryzujących się

występowaniem w nich mostków tlenowych X-O-X oraz X-O-Y zapewniających odpowiednio powstawanie homo i ko (lub tert) polimerycznych materiałów nieorganicznych. W prezentowanej pracy reakcje te zostały wykorzystane do wytwarzania materiałów znajdujących potencjalne zastosowanie w systemach magazynowania i przetwarzania energii.

Ostatnio szczególny nacisk kładzie się na rozwiązania proekologiczne, które będą w stanie uniezależnić nas od paliw kopalnych. Generuje to potrzebę rozwijania nowoczesnych systemów opartych o innowacyjne materiały i rozwiązania. Duże nadzieje pokłada się w technologiach wykorzystujących wodór jako paliwo ze względu na jego czystość w odniesieniu do produktów spalania, a także wysoką gęstość energii, którą za sobą niesie. Jego pozyskiwanie i magazynowanie niestety jeszcze na obecną chwilę nie jest na tyle opłacalne, aby zastąpić obecne modele energetyczne. Jednak coraz bardziej popularne są systemy, które wykorzystując energię odnawialną pochodzącą z paneli słonecznych lub turbin wiatrowych generują czysty wodór pochodzący z elektrolizy wody.

Pozyskany w ten sposób wodór może być wykorzystany jako źródło energii w wodorowych ogniwach paliwowych typu PEMFC. Niestety sama technologia boryka się z wieloma ograniczeniami natury funkcjonalnej ze względu na fakt, że obecnie wykorzystywane w postaci elektrolitu materiały w formie fluoropolimerowej nie są odporne na zatrucie katalizatora platynowego. Zatrucia te pochodzą z zanieczyszczonego paliwa wodorowego, które z kolei mają swoją genezę w obecnie wykorzystywanych metodach jego pozyskiwania. Rozwiązaniem tego problemu mogłoby być podniesienie temperatury pracy takiego ogniwa, jednakże nie jest to możliwe ze względu na mechanizm transportu kationu wodoru w objętości wykorzystywanego elektrolitu, który to mechanizm się opiera wykorzystując cząsteczki wody. Podniesienie temperatury pracy powoduje usunięcie wody z membrany polimerowej co uniemożliwia stabilną pracę ogniwa paliwowego.

Dlatego poszukuje się rozwiązań, które będą alternatywą dla obecnych systemów jednak pracujące w podwyższonych temperaturach rzędu 200°C co znacznie podniesie efektywność procesu pozyskiwania energii, ale podniesie też ogólną sprawność systemu ze względu na fakt wykorzystania ciepła pozyskiwanego w trakcie pracy jednostki w postaci wody, która jest produktem reakcji zachodzących w ogniwie.

Pomysłem na to mogą być opisane w rozprawie materiały nieorganiczne oparte o sieć fosforanowo – krzemianową wytwarzane przy użyciu metody zol – żel. W metodzie tej wykorzystuje się prekursory alkoholowe, które w reakcjach hydrolizy – kondensacji prowadzą finalnie do wytworzenia materiału amorficznego o właściwościach mogących mieć zastosowanie w wodorowych ogniwach paliwowych.

Sama metoda, którą otrzymuje się tego rodzaju elektrolit jest dość prosta, tania, a synteza odbywa się w stosunkowo niskich temperaturach.

W ramach pracy uzyskano stabilny bazowy produkt oparty na kompozycji sieci fosforanowo – krzemianowej w stosunku molowym 70 SiO₂-30 P₂O₅ , oraz

scharakteryzowano jego właściwości fizykochemiczne przy pomocy metod spektroskopowych (FTIR, Raman, EIS), morfologicznych (SEM, BET), grawimetrycznych/temperaturowych (TGA, DTA)

Wyniki analiz pozwoliły na sformułowanie wniosków, których wynikiem było wprowadzenie do układu dodatków polepszających właściwości mechaniczne i elektryczne badanych materiałów. W tym celu wprowadzono (oddzielnie) odpowiednio dodatki polimerowe takie jak PEO oraz PVA i dwa rodzaje tlenku tytanu. Pierwszą w formie krystalicznej, a drugą w formie amorficznej, która do układu została wprowadzona tak jak w przypadku prekursorów sieci SiO₂ (TEOS) i P₂O₅ (TMP) w formie alkoholanu o nazwie TEOT. Pozwoliło to na jednoczesną hydrolizę wszystkich prekursorów i uzyskanie materiału o zupełnie innych właściwościach. Zaobserwowano znacznie wyższy poziom przewodności jonowej, który wynosił ok 10⁻³ scm⁻¹ w warunkach nawilżonych, co jest bezpośrednio związane z polepszeniem struktury porowej materiału. Stwierdzono również znaczne polepszenie właściwości mechanicznych dzięki wprowadzonym do układu dodatkom polimerowym. Wykonano także szereg badań charakteryzujących powstałe szkła. Wykorzystując metody podobne do tych użytych dla szkieł bazowych. Zbadano także funkcjonalność takiego układu pod względem jego użyteczności praktycznej. W warunkach pracy ogniwa wodorowego, szczytowe moce na poziomie 20 mWcm⁻² uzyskano dla gęstości prądu około 60 mAcm⁻² przy napięciu 0,45 V i w temperaturze 120°C. Badania funkcjonalne prowadzono do temperatury 120°C wykazując stabilność pracy elektrolitu obserwując przy tym Arrheniusowski przebieg przewodności.

Ostatnim etapem prac nad elektrolitem szklistym było wprowadzenie do układu dodatków mających polepszyć właściwości jonowymienne elektrolitu i tym samym zwiększyć jego przewodność. Tym razem jednak użyto soli cezu (wodorosiarczan) oraz soli uranu (fosforan i arsenian) uchodzących za superkwasy. Do syntezy użyto podstawowego szkła wraz z dodatkami polimerów i tlenku tytanu jednak połączenie wymienionych dodatków tym razem odbyło się nie w formie syntezy mokrej, lecz z użyciem wysokoenergetycznej mechanosyntezy. Uzyskane wyniki nie były jednak satysfakcjonujące, ponieważ ze względu na wzrost energii aktywacji procesu przewodzenia nowopowstałego układu uzyskano w rezultacie wartości przewodności na niższym poziomie niż dla materiału bazowego.

Innym aspektem pracy było wytworzenie funkcjonalnego materiału elektrodywnego, bazującego na modyfikowanym tlenku grafenu – GO, przy użyciu wspomnianej na początku metody zol – żel. Jego odmienne właściwości sprawiają, że potencjalnie może stać się użytecznym kompatybilnym komponentem w formie elektrody z wcześniej opisanym kompozytem szklistym. Materiał tak wytworzony może wykazywać również inne przydatne funkcje np., katalityczne, bioaktywne czy antytoksyczne. Tak jak poprzednio w tym celu została użyta metoda zol – żel, jednak w swojej uproszczonej formie. W tym przypadku pomija się proces żelowania i starzenia, aczkolwiek sam proces hydrolizy i trwałego wbudowywania się oczekiwanych pierwiastków, cząstek czy związków w materiał bazowy zachodzi na etapie obróbki termicznej (kalcynacja). W pracach związanych z tym obszarem badań zostało udowodnione, że cząsteczki tlenku glinu oraz tytanu są trwale związane ze zredukowaną już formą tlenku grafenu (RGO). Szczegółowe badania pokazują, że przemiany

te prowadzą do otrzymania materiałów o silnie zmienionych parametrach morfologicznych, elektrycznych (w zależności od pH środowiska) co daje szansę na dalsze pogłębianie zagadnienia, a także może kierować inne badania w celu dostosowania podobnie spreparowanych układów użytkowych w konkretnych aplikacjach.

Rafał Selmowski