

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Autor rozprawy : **mgr inż. Ewelina Karpierz**

Promotor rozprawy: **prof. dr hab. inż. Władysław Wieczorek**

Promotor pomocniczy rozprawy: **dr hab. inż. Leszek Niedzicki**

Temat rozprawy doktorskiej: **„Trójskładnikowe układy ciecz jonowa-sól-oligoglikol jako nowe elektrolity do zastosowań w chemicznych źródłach prądu”.**

Swoją pracę doktorską poświęciłam zagadnieniu opracowania i charakteryzacji nowego elektrolitu opartego o trójskładnikowe układy ciecz jonowa-sól litu-oligoglikol do zastosowań w chemicznych źródłach prądu, a w szczególności w ogniwach litowo-jonowych. Ciecze jonowe (ang. *ionic liquids*, ILs) to klasa substancji, które są coraz szerzej badane w kontekście zastosowania ich w dziedzinie magazynowania i konwersji energii.

Z tematyką cieczy jonowych jako komponentu elektrolitu po raz pierwszy zetknęłam się podczas realizacji mojej pracy magisterskiej, w której badałam układy dwuskładnikowe na bazie soli LiTDI (patrz wykaz skrótów) oraz cieczy jonowych o wspólnym z nią anionie TDI i kationie imidazoliowym. Uzyskane przeze mnie wyniki dla tych roztworów były obiecujące. Elektrolity charakteryzowały się wyższymi wartościami liczb przenoszenia kationu litowego niż te, które można znaleźć w ówczesnych doniesieniach literaturowych. Wadami tych układów były: niedostateczna rozpuszczalność soli litu oraz łatwość tworzenia układów krystalicznych w których kation litu wraz z anionem tworzył podsieci anionowe [1], co w konsekwencji skutkowało brakiem możliwości użycia takiego układu w chemicznych źródłach prądu.

W prezentowanej rozprawie doktorskiej za główny cel obrałam opracowanie układów opartych na soli litu – LiTDI i cieczy jonowej (o tym samym anionie co sól) w taki sposób, aby otrzymać elektrolity o lepszych parametrach użytkowych i jednocześnie pozbawionych problemu z rozpuszczalnością soli i powstawaniem układów krystalicznych. Analiza literaturowa wykazała, że postawiony cel może zostać zrealizowany poprzez zaproponowanie układu trójskładnikowego – ciecz jonowa – sól litu – oligoglikol. Układy te określane są jako solwatowane ciecze jonowe (ang. *solvated ionic liquids*, SILs). SILs są to substancje składające się z anionu oraz kationu, którym jest Li⁺ solwatowany przez niskocząsteczkowe oligoglikole (zwane glimami), co prowadzi do powstania kompleksu [Li(glim)]⁺. SILs są związkami mogącymi mieć wiele zastosowań, również jako elektrolit do odwracalnych ogniw litowo-jonowych [2,3]. Po raz pierwszy zostały zbadane i opisane w grupie prof. Watanabe [2].

Praca rozpoczyna się od przeglądu literatury na temat ogniw elektrochemicznych, cieczy jonowych, solwatowanych cieczy jonowych oraz charakterystyki stosowanych przede wszystkim czystych substancji bazowych oraz układów dwuskładnikowych typu sól-glim oraz sól-ciecz jonowa. Charakterystyka ta obejmowała przede wszystkim analizę termiczną oraz badania strukturalne i spektroskopowe, ale również pomiary elektrochemiczne kluczowe dla dalszych prac nad tymi substancjami jako potencjalnymi elektrolitami do ogniw. Dla jej pogłębienia, w ramach prac wstępnych, wykonałam dodatkowe pomiary właściwości termicznych i rozpuszczalności wybranych substancji i układów. Następnie przeprowadziłam syntezę właściwych układów trójskładnikowych. Obejmowała ona optymalizację sposobu jej otrzymywania, w tym przede wszystkim kolejność dodawania składników. Następnie wykonałam przesiewowe badania układów trójskładnikowych dla wszystkich trzech wytypowanych cieczy jonowych: EMImTDI, PMImTDI oraz BMImTDI o ułamkach molowych od 0,0125 do 0,1500 dla wybranych dwóch rodzajów glimów: triglim (3G) oraz tetraglim (4G). Badania te obejmowały pomiary termiczne oraz przewodności jonowej. Dla wybranych układów pogłębiłam ich charakterystykę o pomiary liczb przenoszenia kationu litu oraz przewodność jonową kationu litu. Na tej podstawie dokonałam wyboru najlepiej rokującej cieczy jonowej (BMImTDI) i dla wybranych układów trójskładnikowych z tą IL wykonałam ich pełną charakterystykę obejmującą przewodność jonową, lepkość, liczby przenoszenia kationu litu oraz przewodność jonową kationu litu. Na koniec dla wybranych układów pogłębiłam ich analizę o pomiary spektroskopii Ramana oraz pomiary elektrochemiczne.

Wyniki pozwalają stwierdzić, że uzyskane układy trójskładnikowe charakteryzują się korzystniejszymi parametrami elektrochemicznymi w porównaniu do układów dwuskładnikowych. Dodanie odpowiedniej ilości oligoglikolu pozwala znacząco zwiększyć liczby przenoszenia kationu litu w układzie sól-ciecz jonowa, a także powoduje spadek oddziaływania soli z cieczą jonową, zwiększa rozpuszczalność soli w cieczy jonowej i wpływa na zmniejszenie krystalizacji w takim układzie. Układy trójskładnikowe są też stabilne w czasie i w szerokim zakresie potencjałów. Zatem wprowadzenie niewielkiego dodatku glimu umożliwia znaczne polepszenie parametrów układu sól-ciecz jonowa pod kątem ich zastosowania w ogniwach litowo-jonowych.

Słowa kluczowe: ogniwa litowo-jonowe, elektrolit, cieczy jonowe, solwatowane cieczy jonowe.

Bibliografia

- [1] L. Niedzicki, E. Karpierz, M. Zawadzki, M. Dranka, M. Kasprzyk, A. Zalewska, M. Marcinek, J. Zachara, U. Domańska, W. Wieczorek, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 11417–11425.
- [2] T. Mandai, K. Yoshida, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 8761–8772.
- [3] A. Orita, K. Kamijima, M. Yoshida, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Power Sources* 196 (2011) 3874–3880.