

Dr inż. Grażyna Zofia Żukowska

Politechnika Warszawska Wydział Chemiczny

AUTOREFERAT

Załącznik nr 2 do wniosku o przeprowadzenie postępowania habilitacyjnego

Warszawa, 4 grudnia 2018

Spis treści

1. Imię i nazwisko	3
2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/ artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej	3
3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych	3
4. Wskazanie osiągnięcia* wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.):	4
a) <i>Tytuł osiągnięcia naukowego</i>	4
b) <i>Wykaz publikacji (autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa)</i>	4
c) <i>Omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.</i>	6
5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych (artystycznych).	32

1. Imię i nazwisko

Grażyna Zofia Żukowska

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/ artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej

Wykształcenie i stopnie naukowe

Stopień magistra 1993, magister inżynier, Technologia Chemiczna, Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny

Wodorozcieńczalne żywice alkilowe modyfikowane eterami allilowymi alkoholi wielowodorotlenowych

Promotor dr inż. Leszek Łukasik

Stopień doktora 2001, doktor nauk chemicznych, Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny

Nonaqueous proton conducting gel electrolytes

Promotor prof. dr hab. inż. Władysław Wieczorek

Recenzenci:

prof. dr hab. Paweł Kulesza (Uniwersytet Warszawski, Wydział Chemii)

prof. dr hab.inż. Zbigniew Brzózka

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych.

Listopad 1993- styczeń 1994 Asystentka w Zakładzie Polimerów Wiążących i Powłokowych Instytutu Chemii przemysłowej w Warszawie. Praca nad otrzymywaniem wodorozcieńczalnych lakierów poliuretanowych.

Luty 1994- luty 1997 Chemik w Zakładzie Technologii Ciała Stałego Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej. Praca w ramach projektów statutowych nad otrzymywaniem kompozytów polimerów przewodzących.

Luty 1997- lipiec 2001 Doktorantka, Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny

Wrzesień 2001- sierpień 2003 Staż postdoktorski na Wydziale Fizyki University of Guelph (Ontario, Kanada). Praca nad badaniem struktury i oddziaływań w bezwodnych żelach przewodzących protonowo oraz w kompozytowych elektrolitach litowych (grant NSERC) z wykorzystaniem metod spektroskopowych (FTIR, Raman, 1D i 2D NMR), wiskozymetrycznych i analizy termicznej oraz mechanizmu przewodzenia (badania elektrochemiczne i NMR).

Maj- sierpień 2003 Wykonawca w granie badawczym dla General Motors. Badania właściwości akceptorowo- donorowych rozpuszczalników organicznych metodami spektroskopii ⁶Li NMR, ¹⁹F NMR i ³¹P NMR.

Styczeń 2004- październik 2010	Specjalista, Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Zakład Technologii Ciała Stałego, następnie Katedra Chemii Nieorganicznej i Technologii Ciała Stałego
Od 1 listopada 2010	Adiunkt, Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, Katedrze Chemii Nieorganicznej i Technologii Ciała Stałego, następnie Katedra Chemii Nieorganicznej

4. Wskazanie osiągnięcia* wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.):

Podstawą osiągnięcia habilitacyjnego jest cykl 14 powiązanych tematycznie artykułów naukowych (**H1-H14**), opublikowanych w czasopismach z bazy Journal Citation Reports (JCR). Pełne teksty publikacji oraz oświadczenia autorów określające indywidualny wkład w powstanie prac znajdują się w Załącznikach 4 i 5.

a) Tytuł osiągnięcia naukowego

Od solwatów do roztworów. Wykorzystanie metod spektroskopowych do badań asocjacji jonowych w elektrolitach.

b) Wykaz publikacji (autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa)

Objaśnienia skrótów: * - autor korespondencyjny publikacji, IF – współczynnik wpływu czasopisma (*Impact Factor*) z roku publikacji (dla publikacji **H13-H14** przyjęto *Impact Factor* z roku 2017)
Artykuły naukowe w czasopismach znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JCR) wymienione w porządku chronologicznym według daty opublikowania.

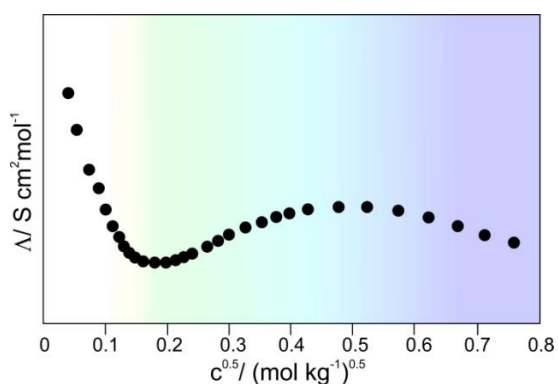
Symbol	Opis publikacji
H1	Marcinek*, M., Żukowska, G.Z., Wieczorek, W. <i>Model composite polymer electrolytes containing triphenylborane</i> , <i>Electrochim. Acta</i> 50 (2005) 3934-3941, DOI: 10.1016/j.electacta.2005.02.045, IF =2,453; IF ₂₀₁₈ = 5,116; lc=15
H2	Stygar, J., Żukowska, G.*, Wieczorek, W.* <i>Study of association in alkali metal perchlorate-poly(ethylene glycol) monomethyl ether solutions by FT-IR spectroscopy and conductivity measurements</i> , <i>Solid State Ionics</i> 176 (2005) 2645-2652, DOI: 10.1016/j.ssi.2005.07.006, IF =1,571; IF ₂₀₁₈ = 2,751; lc=17
H3	Pawłowska, M., Żukowska, G.Z., Kalita, M.*, Sołgała, A., Parzuchowski, P., Siekierski, M. <i>The effect of receptor-polymer matrix compatibility on properties of PEO-based polymer electrolytes containing a supramolecular additive. Part 1. Studies on phenomenon of compatibility</i> , <i>J. Power Sources</i> , 173 (2007) 755-764, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.05.087, IF =2,809; IF ₂₀₁₈ = 6,945; lc=4
H4	Sołgała, A., Kalita*, M., Żukowska, G.Z.* <i>Study of neutral species coordination by macrocyclic anion receptors using FTIR spectroscopy</i> , <i>Electrochim. Acta</i> , 53 (2007) 1541-1547, DOI: 10.1016/j.electacta.2007.03.035, IF =2,848; IF ₂₀₁₈ = 5,116; lc=3
H5	Niedzicki, L.*, Kasprzyk, M., Kuziak, K., Żukowska, G.Z., Armand, M., Bukowska, M., Marcinek, M., Szczeciński, P., Wieczorek, W. <i>Modern generation of polymer electrolytes based on lithium conductive imidazole salts</i> , <i>J. Power Sources</i> , 192 (2009) 612-617, DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.03.050, IF =3,792; IF ₂₀₁₈ = 6,945; lc=63
H6	Jankowski, P., Grzegorzewska, K., Szablowska, A., Piszcz, M., Dranka, M., Żukowska, G.Z., Kalita, M.* <i>Role of propylene carbonate chirality on physicochemical properties of the corresponding ion conductors</i> , <i>Electrochim. Acta</i> , 175 (2015) 240-246, DOI: 10.1016/j.electacta.2015.03.028, IF ₂₀₁₅ =4,803; IF ₂₀₁₈ =5,116 lc=1
H7	Niedzicki, L.*, Karpierz, E., Bitner, A., Kasprzyk, M., Żukowska, G.Z., Marcinek, M., Wieczorek, W. <i>Optimization of the lithium-ion cell electrolyte composition through the use of the LiTDI salt</i> , <i>Electrochim. Acta</i> , 117 (2014) 224-229, DOI: 10.1016/j.electacta.2013.11.134, IF =4,504; IF ₂₀₁₈ = 5,116; lc=16
H8	Plewa-Marczewska, A.*, Trzeciak, T., Bitner, A., Niedzicki, L., Dranka, M., Żukowska, G.Z., Marcinek, M., Wieczorek, W. <i>New tailored sodium salts for battery applications</i> , <i>Chem. Mat.</i> , 26 (2014) 4908-4914, DOI: 10.1021/cm403349t, IF = 8,354; IF ₂₀₁₈ = 9,89; lc = 11
H9	Jankowski, P., Dranka, M.*, Żukowska, G.Z., Zachara, J. <i>Structural Studies of Lithium 4,5-Dicyanoimidazolate-Glyme Solvates. 1. from Isolated Free Ions to Conductive Aggregated Systems</i> , <i>J. Phys. Chem. C</i> , 119 (2015) 9108-9116, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b01352, IF = 4,509; IF ₂₀₁₈ = 4,484; lc = 9
H10	Jankowski, P., Dranka, M.*, Żukowska, G.Z.* <i>Structural studies of lithium 4,5-dicyanoimidazolate-glyme solvates. 2. Ionic aggregation modes in solution and PEO matrix</i> , <i>J. Phys. Chem. C</i> , 119 (2015) 10247-10254, DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b01826, IF = 4,509; IF ₂₀₁₈ = 4,484; lc = 8
H11	Jankowski, P., Żukowska, G.Z.*, Dranka, M., Marczewski, M.J., Ostrowski, A., Korczak, J., Niedzicki, L., Zalewska, A., Wieczorek, W. <i>Understanding of Lithium 4,5-Dicyanoimidazolate-Poly(ethylene oxide) System: Influence of the Architecture of the Solid Phase on the Conductivity</i> , <i>J. Phys. Chem. C</i> , 120 (2016) 23358-23367, DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b07058, IF = 4,536; IF ₂₀₁₈ = 4,484; lc = 2
H12	Bitner-Michalska, A., Nolis, G.M., Żukowska, G., Zalewska, A., Poterała, M., Trzeciak, T., Dranka, M., Kalita, M., Jankowski, P., Niedzicki, L., Zachara, J., Marcinek, M., Wieczorek, W. <i>Fluorine-free electrolytes for all-solid sodium-ion batteries based on percyano-substituted organic salts</i> , <i>Sci. Rep.</i> , 7 (2017) art. no. 40036, DOI: 10.1038/srep40036, IF = 4,259; IF ₂₀₁₆ = 4,259; lc = 4
H13	Dranka, M.*, Jankowski, P., Żukowska, G.Z. <i>Snapshots of the Hydrolysis of Lithium 4,5-Dicyanoimidazolate-Glyme Solvates. Impact of Water Molecules on Aggregation Processes in Lithium-Ion Battery Electrolytes</i> <i>J. Phys. Chem. C</i> , 122 (2018) 3201-3210, DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b11145, IF = 4,536; IF ₂₀₁₈ = 4,484; lc = 0
H14	Żukowska, G. Z.*, Dranka, M., Jankowski, P., Poterała, P., Bitner-Michalska, A., Marcinek, M. <i>Insight on the conductivity mechanism in sodium 4,5-dicyano-2-trifluoromethyl-imidazolid- poly(ethylene oxide) system</i> , <i>Electrochim. Acta</i> , 291(2018) 161-167, DOI: 10.1016/j.electacta.2018.09.073, IF=5,116; IF ₂₀₁₈ =5,116 lc=0

c) Omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania.

Wstęp i omówienie celu naukowego pracy

Podstawowym celem mojej pracy naukowej jest badanie asocjacji/agregacji w elektrolitach niewodnych. Prace nad elektrolitami niewodnymi do zastosowań w układach elektrochromowych lub bateriach litowych i sodowych, dotowanymi kwasami lub solami metali alkalicznych, niekiedy też zawierającymi napełniacze nieorganiczne lub receptory anionów, są od wielu lat prowadzone na Wydziale Chemicznym Politechniki Warszawskiej.

Ogniwa litowo-jonowe, powszechnie dziś stosowane w różnego rodzaju sprzętach elektronicznych, do przemysłowej produkcji trafiły na początku lat dziewięćdziesiątych. Szybki wzrost zapotrzebowania na tego typu urządzenia wymaga opracowania ogniw o lepszych parametrach, zwłaszcza poprawy gęstości energii w przypadku najbardziej popularnych baterii do zasilania urządzeń przenośnych. Pomimo ogromnego rozwoju badań nad nowymi materiałami do baterii litowych, zarówno elektrod jak i elektrolitów, wybór materiałów stosowanych w komercyjnych bateriach jest dość niewielki. Jako elektrolitów wciąż najczęściej używa się roztworów heksafluorofosforanu litu w mieszaninach węglanów cyklicznych i alifatycznych, pomimo istotnej wady tej soli, jaką jest degradacja pod wpływem wody. Badania nad opracowaniem nowych soli, dobrze dysocjujących w rozpuszczalnikach niewodnych, stabilnych elektrochemicznie i termicznie doprowadziły do otrzymania soli posiadających bardziej złożone aniony, jak oraz grupa soli o anionach heterocyklicznych imidki kwasów bis (trifluorometanosulfonowego) (LiTFSI) i bis (pentafluoroetanosulfonowego) (LiBETI), bis (szczawianoboran) litu (LiBOB). Ładunek ujemny takiego anionu powinien być zdelokalizowany na wszystkich centrach, co obniża energię dysocjacji soli. Sposób i rodzaj tworzenia asocjacji jonowych decyduje o ilości nośników ładunku w układzie oraz o jego lepkości, jest zatem jednym z głównych czynników wpływających na wartość przewodnictwa właściwego elektrolitu. Samo zjawisko asocjacji jonowych w elektrolitach



Rys. 1

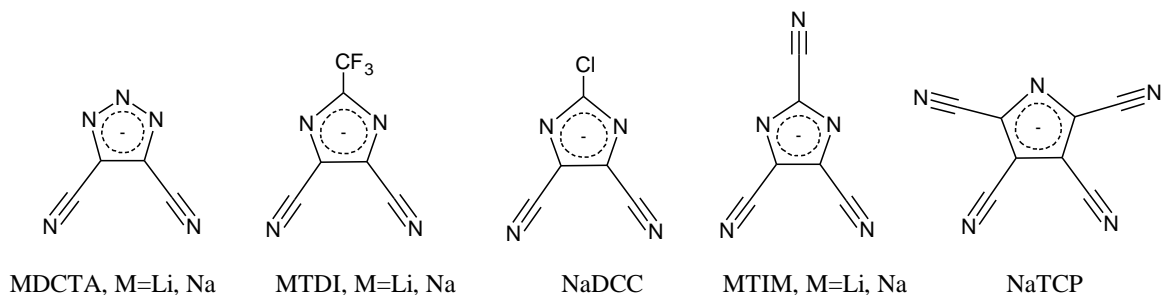
Typowa zależność przewodnictwa molowego od pierwiastka ze stężenia molowego dla układu LiX-oligoeter

niewodnych było badane już w latach trzydziestych XX wieku. Powszechnie znana jest zależność przewodnictwa molowego od pierwiastka stężenia molowego dla soli typu MX, pokazana na rysunku 1. Zależność ta charakteryzuje się obecnością minimum przewodnictwa dla pewnych wartości stężeń elektrolitu, ponownym wzrostem i plateau obserwowanym przy wyższych stężeniach, a następnie spadkiem towarzyszący dalszemu wzrostowi stężenia elektrolitu. Fuoss i Kraus w swoich badaniach tego zjawiska zaproponowali

powiązanie takiego przebiegu zależności przewodnictwa z tworzeniem się asocjatyw- par jonowych o wzorze MX , nie przenoszących ładunku, oraz tripletów typu MX_2^- lub M_2X^+ , będących nośnikami ładunku [1]. Tak więc początkowy spadek przewodnictwa molowego w tym ujęciu wiąże się z powstawaniem par jonowych, a jego wzrost z rekombinacją par i powstawaniem tripletów. Zakres stężeń, dla których obserwuje się dominację poszczególnych typów jonów, zależy zarówno od właściwości rozpuszczalnika, jak i rodzaju soli.

Do analizy zjawisk asocjacji w elektrolitach wykorzystywanych jest wiele metod fizykochemicznych jak metody analizy termicznej czy reologiczne, wykorzystujące fakt, że oddziaływania między składnikami elektrolitu i obecność różnych typów asocjatyw w układzie istotnie wpływają na jego makroskopowe właściwości, takie jak temperatury przemian fazowych czy lepkość. Bardziej bezpośredni wgląd w istotę zjawiska asocjacji dają różne metody spektroskopowe, od wielu lat szeroko stosowane w badaniach nad asocjacjami jonowymi. Powszechnie wykorzystywana jest zwłaszcza spektroskopia oscylacyjna, ze względu na uniwersalność zastosowania, skalę czasową pomiaru umożliwiającą zarejestrowanie oddzielnych sygnałów pochodzących od różnych typów asocjatyw, a wreszcie niższą cenę sprzętu, niż w przypadku spektroskopii NMR. Są one również dużo wygodniejsze w przypadku elektrolitów stałych, w tym polimerowych. Dodatkowe możliwości daje mapowanie Ramana lub IR, pozwalające rozróżnić istniejące w stałych elektrolitach domeny o różnym składzie fazowym. Zarówno metodę spektroskopii Ramana jak i spektroskopię w podczerwieni wykorzystuje się do badań zjawiska asocjacji soli od lat sześćdziesiątych XX wieku, już wtedy również na podstawie sposobu rozszczepienia pasm charakterystycznych anionów podejmowano próby opisu mechanizmu tworzenia asocjatyw [2-5].

Obecnie metody spektroskopowe są rutynowo używane do analizy zjawisk zachodzących w elektrolitach polimerowych i mechanizmy asocjacji w przypadku prostych soli nieorganicznych, takich jak $LiClO_4$ czy $LiPF_6$ są dość dobrze zbadane [6,7]. Od kilkunastu lat rozwija się jednak synteza nowych typów soli litowych, w których anionach istnieją centra donorowe różnych typów, jak wymienione wyżej imidki perfluorowanych kwasów sulfonowych czy bis (szczawiano borany). Trzecią rodzinę stanowią tzw. sole Hückla. Są to sole posiadające pięcioczłonowe aniony heterocykliczne, imidazolowe lub triazolowe, podstawione grupami elektronoakceptorowymi, na przykład cyjanowymi. Wzory przykładowych soli przedstawiono na rys. 2. Mogą one tworzyć asocjaty z wykorzystaniem różnych centrów donorowych, zarówno azotów pierścienia lub azotów grup nitrylowych, w zależności od typu rozpuszczalnika i stężenia soli. Zrozumienie mechanizmu ich asocjacji wymaga połączenia informacji uzyskanych kilkoma różnymi metodami.

**Rys. 2**

Wzory soli heterocyklicznych: DCTA- 4,5-dicyjanotriazolek, TDI- 2-trifluorometylo-4,5-dicyjanoimidazolek, 2-chloro-DCC-4,5-dicyjanoimidazolek, TIM- 2,4,5-tricyjanoimidazolek, TCP- 2,3,4,5-tetracyjanopiroleki

Jeden z nowszych i bardziej interesujących sposobów badań asocjacji elektrolitów polega na wykorzystaniu krystalicznych solwatów soli z odpowiednimi rozpuszczalnikami jako modeli różnych typów asocjacji jonowych. W tym ujęciu asocjatom o strukturze określonej na podstawie badań rentgenostrukturalnych przypisywano pewne zakresy położenia pasm charakterystycznych anionu. Na podstawie tak otrzymanych baz danych można było, analizując widma ciekłych roztworów lub układów polimerowych, wysnuwać wnioski dotyczące budowy solwatów w układach amorficznych. Metoda ta, wykorzystana przez R. Frecha do badania asocjacji w modelowych elektrolitach dotowanych LiCF_3SO_3 , była następnie rozwijana przez W. Hendersona i współpracowników dla innych soli [8-13]. Porównanie typów asocjacji tworzonych przez różne sole litowe z eterami dimetylowymi oligo(tlenku etylenu) (glimami) oraz przez sole litowe i sodowe z węglanami cyklicznymi (tabele 1 i 2) pozwala również zauważyć pewne zależności pomiędzy właściwościami donorowymi anionu, a preferowanym sposobem koordynacji w roztworach elektrolitów.

Tabela 1

Typy solwatów soli litowych i eterów dimetylowych oligomerów tlenku etylenowego (glimów) oraz eterów koronowych.^a

G/ Li	G1			G2			G3			G4				12C4		
	3 SSIP	2 CIP	1 AGG	2 SSIP	1 AGG	0,5 AGG	2 SSIP	1 SSIP	1 CIP	1 SSIP	1 CIP	0,5 AGG	0,33 AGG	0,4 AGG	1 CIP	2 SSIP
LiBPh ₄	X							X								
LiBETI	X			X			X			X						
LiTFSI	X		X	X		X			X				X ^d		X	
LiAsF ₆	X			X			X		X	X						
LiI		X		X					X	X						
LiClO ₄		X		X					X	X						
LiBF ₄		X		X	X				X	X		X				
LiCF ₃ SO ₃		X		X		X			X		X		X		X	
LiBr		X		X											X	
LiNO ₃		X		X					X							
LiCF ₃ CO ₂			X	X	X	X			X					X		
LiDCTA			X ^b		X ^b				X ^b				X ^b			X ^b

SSIP- solvent separated ionic pair, „wolny jon”

CIP- contact ionic pair, para jonowa

AGG- agregat jonowy

^aWiększość struktur pochodzi z odnośnika [14], pojedyncze struktury z odnośników [8] (LiCF₃SO₃), [12] (LiBF₄), [13] (LiTFSI), [15] (LiAsF₆), [16] (LiTFSI), [17] (LiBr), [18] (LiCF₃SO₃)

^b M. Dranka, G. Żukowska, badania własne

Na podstawie tych badań sformułowanych zostało kilka wniosków dotyczących korelacji między właściwościami anionu oraz preferowanym sposobem koordynacji w roztworach oligoeterów. Stwierdzono między innymi, że w przypadku dobrze dysocjujących soli posiadających aniony o silnie zdelokalizowanym ładunku uprzywilejowane jest tworzenie asocjatów o dużym stosunku O/Li, reprezentujących typy tzw. SSIP (*solvent separated ionic pairs*) lub CIP (*contact ionic pairs*), będących modelami odpowiednio dla tzw. “wolnych jonów” i par jonowych. W przypadku słabiej dysocjujących soli, jak LiBF₄, solваты tego typu mogą tworzyć się tylko w niskich temperaturach, podczas gdy dla najsilniej asocjujących soli, jak LiCF₃SO₃ lub LiDCTA najczęściej tworzą się dimery lub wyższe agregaty jonowe. Podobne korelacje stwierdzono dla solwatów z innymi rozpuszczalnikami. Szczególnie interesujące są badania dotyczące adduktów soli litowych i sodowych z węglanami cyklicznymi, ze względu na wykorzystanie węglanu etylenowego jako jednego z podstawowych składników komercyjnych elektrolitów do baterii litowych.

Tabela 2Typy solwatów soli litowych i węglanów cyklicznych.^a

EC(PC)/Li	EC					PC		
	4 (SSIP)	3 (CIP)	2	1	(20/12) x9 EC	2	1	0.5
LiBOB	X			X				
LiPF ₆	X							
LiAsF ₆	X							
LiTFSI		X		X				
LiClO ₄		X	X					
LiBF ₄			X					
LiCF ₃ SO ₃				X ^b				
LiTDI				X		X ^b		
LiDCTA					X ^b			
NaTDI						X ^b		
NaPDI							X ^b	
NaTCP						X ^b		
NaCF ₃ SO ₃								X ^b

SSIP- solvent separated ionic pair, para jonowa separowana rozpuszczalnikiem, „wolny jon”

CIP- contact ionic pair, para jonowa kontaktowa, „para jonowa”

AGG- agregat jonowy

^a Struktury pochodzą z odnośników [19] (LiBF₄, LiClO₄), [20] (LiTFSI), [21] (LiPF₆, LiAsF₆, LiBOB), [H8] (NaTDI, NaPDI) i [A72] (NaCF₃SO₃)^b M. Dranka, G. Z. Żukowska, badania własne

Również w tym przypadku zauważalna jest zależność pomiędzy energią dysocjacji anionu a tendencją soli do tworzenia adduktów o różnym stopniu agregacji, chociaż struktur wyznaczono o wiele mniej i można sądzić, że przynajmniej w niektórych przypadkach (LiTDI, LiBF₄) możliwe jest otrzymanie solwatów o innej stechiometrii. Należy podkreślić, że większość badań dotychczas prowadzonych dotyczyła komercyjnych soli, reprezentujących kilka klas, jak sole zawierające proste aniony tlenowe (LiNO₃, LiClO₄) lub beztlenowe (LiSCN, LiI), sole posiadające aniony typu XF_y⁻ (głównie LiPF₆), pochodne perfluorowanych alifatycznych kwasów sulfonowych (LiCF₃SO₃) oraz imidki perfluorowanych kwasów alkilosulfonowych (LiTFSI, LiBETI). Solwaty soli posiadających aniony heteroaromatyczne o zdelokalizowanym ładunku, LiDCTA i LiTDI, były wprawdzie przedmiotem badań także innych grup, jednak badania te dotyczyły wyłącznie asocjacji typu SSIP lub CIP, nie mogły zatem być pomocne w zrozumieniu zjawisk zachodzących w układach stężonych. W moich badaniach nad elektrolitami dotowanymi solami z anionami heteroaromatycznymi dążyłam do uzyskania pełnej informacji dotyczącej możliwych sposobów asocjacji, od całkowicie zdysocjowanych do silnie zagregowanych elektrolitów. Konieczne było zatem otrzymanie solwatów reprezentujących różne typy asocjacji, jak również analizy spektroskopowe stałych i ciekłych elektrolitów w zależności od temperatury.

Najważniejszą zaletą połączenia badań strukturalnych i spektroskopowych dla stałych solwatów soli litowych i sodowych jest możliwość zastosowania wiedzy o sposobie koordynacji kationu przez anion, a niekiedy również o tym, w jaki sposób rozmieszczone są aniony względem solwatowanych kationów (w przypadku solwatów typu SSIP) do układów polikrystalicznych i amorficznych, w tym ciekłych. Dzięki temu możliwe jest zrozumienie zmian mechanizmu

przewodnictwa w zależności od stężenia lub temperatury. Jest to ważne zwłaszcza w przypadku elektrolitów, w których sól jest rozpuszczona w związku wielkocząsteczkowym. Elektrolity takie mają często złożony skład, w którym jedna lub więcej faz krystalicznych polimeru lub kompleksu polimer-sól współistnieje z fazą amorficzną. Topnieniu jednej z faz krystalicznych w takim układzie z reguły towarzyszy zmiana składu fazy amorficznej, niekiedy obserwuje się też krystalizację faz o wyższej stechiometrii. Zastosowanie plastyfikatorów, nieorganicznych napełniaczy lub receptorów anionów dodatkowo komplikuje układ i wymaga rozważenia oddziaływań pomiędzy wszystkimi jego składnikami. Badania strukturalne są również bardzo pomocne w wyjaśnieniu działania bardzo stężonych elektrolitów. W przypadku typowych elektrolitów ciekłych do baterii litowych, takich jak standardowo używany elektrolit $\text{LiPF}_6/\text{EC}/\text{DMC}$ dąży się do optymalizacji składu tak, by uzyskać jak najlepsze właściwości elektrochemiczne dla możliwie niskiego stężenia soli, ze względu na wysoki koszt samej soli litowej. W ostatnich kilku latach pojawiły się jednak prace dotyczące elektrolitów stężonych, zarówno ciekłych, tzw. solwatowych cieczy jonowych (*solvate ionic liquids*) [22-25], jak i stałych [26,27]. Jako rozpuszczalnika w elektrolitach tego typu używa się głównie oligoeterów, w mniejszym stopniu nitryli (nitryle kwasów adypinowego i bursztynowego) lub DMSO. Najczęściej stosowaną solą jest LiTFSI. W układach takich stosunek rozpuszczalnik: sól jest tak dobrany, by rozpuszczalnik był całkowicie wykorzystany do utworzenia kompleksu z solą litową. Przy odpowiednim stosunku tlenu do litu nawet w tak stężonym elektrolicie dominują asocjaty typu SSIP. Elektrolity takie nie zawierają zatem wolnego rozpuszczalnika, co pozwala na znaczne polepszenie ich stabilności termicznej oraz poprawę stabilności elektrochemicznej i zwiększenie liczby przenoszenia kationów [24, 28].

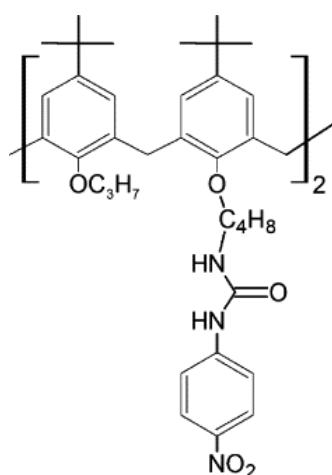
Omówienie osiągniętych wyników

Elektrolity polimerowe zawierające receptory anionów

Pracę nad badaniem oddziaływań w elektrolitach polimerowych dotowanych zarówno solami metali alkalicznych, jak i kwasami rozpoczęłam już w trakcie swego doktoratu. Dotyczyły one żeli przewodzących protonowo, będących przedmiotem mojej pracy doktorskiej [A4-5, A8-15] oraz modelowych elektrolitów na bazie oligoeterów [H2, A3, A6-7] dotowanych prostymi solami nieorganicznymi, nadchloranami i rodankami litowców. Celem tych badań, prowadzonych przez grupę profesora Wieczorka, było określenie wpływu składu elektrolitu (rodzaj soli, matrycy polimerowej i rozpuszczalnika) oraz dodatków (np. napełniaczy ceramicznych) na przewodnictwo elektrolitu poprzez korelację tych wyników z wynikami otrzymanych przy zastosowaniu różnych metod fizykochemicznych (analiza termiczna, badania reologiczne, analiza spektroskopowa). Tematyka ta była dalej rozwijana, we współpracy z grupą profesora Wieczorka, podczas mojego stażu postdoktorskiego, a jej rezultatem było kilka kolejnych publikacji [A18-24]. W pracach tych analizowane były oddziaływania pomiędzy jonami oraz grupami funkcyjnymi rozpuszczalnika oraz powierzchniowymi grupami funkcyjnymi napełniacza, prowadzące do wzrostu przewodnictwa elektrolitów zawierających napełniacze ceramiczne [A22, A23]. Przy użyciu metod spektroskopowych potwierdziłam lepsze zdysocjowanie soli w układzie poli (glikol etylenowy)-LiClO₄-Al₂O₃. Zostało stwierdzone, że w tym przypadku napełniacz ceramiczny pełni między innymi rolę receptora anionów, dzięki oddziaływaniu powierzchniowych grup hydroksylowych z anionami. Równoległe prowadziłam prace nad bezwodnymi elektrolitami przewodzącymi protonowo, skupiając się na wpływie zawartości kwasu na budowę matrycy polimerowej [A18], mechanizmie przewodzenia [A20] oraz właściwościach elektrochemicznych tego typu elektrolitów [A19, A21, A24].

Po powrocie ze stażu postdoktorskiego zajęłam się badaniem mechanizmu działania receptorów anionowych w stałych i ciekłych elektrolitach litowych. Działanie receptorów polega na utworzeniu kompleksu pomiędzy anionami soli litowej a cząsteczkami receptora, a tym samym osłabieniu oddziaływania anion-kation i ułatwieniu dysocjacji soli. Jako receptory wykorzystywane są związki o charakterze kwasów Lewisa, na przykład związki boru lub glinu, oraz związki makrocykliczne. W pierwszym przypadku powstaje oddziaływanie między parą elektronową anionu i luką elektronową boru, w drugim zachodzi utworzenie wiązań wodorowych pomiędzy anionem a receptorem. W mojej pracy wykorzystałam dwie grupy receptorów: związki boroorganiczne i makrocykliczne pochodne kaliksarenów i kalikspioli. Spośród receptorów z pierwszej grupy wykorzystane zostały triaryloborany (trifenylloboran i tris(pentafluorofenylloboran)) [H1, A37] oraz estry pinakolowe i katecholowe pochodnych kwasu boronowego [A39, A51]. Niepodstawione triaryloborany i estry niepodstawionego kwasu fenylloboronowego są słabymi kwasami Lewisa; wprowadzenie do pierścienia aromatycznego podstawników elektrono akceptorowych (fluorkowych) zwiększa zdolność kompleksowania anionów. Badania przeprowadzone dla fluorowanych estrów kwasu fenylloboronowego, m.in. pinakolowych, dialkylowych i katecholowych wykazały wzrost wartości

przewodnictwa jonowego w elektrolitach zawierających receptor, przy czym efekt ten zależał zarówno od ilości podstawników fluorkowych jak i sposobu podstawienia [29, 30]. Systematyczne badania dla serii estrów katecholowych fluorowanych kwasów boronowych prowadzone były na Politechnice Warszawskiej w grupie prof. A. Sporzyńskiego [A43]. Wykazały one, że wartość liczby akceptorowej, będąca miarą zdolności kompleksowania zasad Lewisa, jest najwyższa dla estru katecholowego kwasu pentafluorofenyloboronowego (~81.5), nieco niższa dla estrów kwasów di- i trifluorofenyloboronowych (~73) i najniższa dla estrów kwasów 3-fluorofenyloboronowego i 4-fluorofenyloboronowego (~69) [A56]. Estry te nie są jednak produktami handlowymi, stąd też znacznie częściej wykorzystywany jest handlowo dostępny tris (pentafluorofenylo) boran, wykazujący



Rys. 3

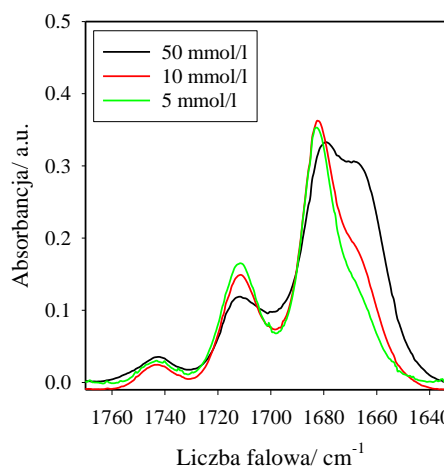
5,11,17,23-tetra-*p*-tert-butyl-25,27-bis(((N-*p*-nitrofenylomoczniko) butyl)oksy)-26, 28-dipropoksykaliks[4]aren, CX2

podobne właściwości. Zastosowanie trifenyloboranu jako receptora anionów w elektrolitach na bazie poli (glikolu etylenowego) zawierających różne sole litowe (LiI, LiBF₄, LiTFSI, LiCF₃SO₃, LiClO₄) prowadziło do poprawy przewodnictwa poniżej temperatury topnienia elektrolitu, co związane było głównie ze spadkiem krystaliczności w tych układach [H1]. Najsilniejszy efekt zaobserwowano dla elektrolitów zawierających LiCF₃SO₃, co przypisano najsilniejszym, spośród badanych układów, oddziaływaniom między tzw. twardym kwasem Lewisa, jakim jest trifenyloboran, oraz również twardym (DN= 16.9) anionem CF₃SO₃⁻.

Receptory makrocycliczne, m.in. pochodne mocznikowe kaliks[4]arenu (rys. 3), zaproponowane w grupie profesora Wieczorka, będące tematem kilku prac doktorskich, wykorzystano

jako dodatki do elektrolitów stałych [H3,A54].

Tworzą one kompleksy z anionami poprzez wiązania wodorowe, jednak w tego rodzaju elektrolitach mają miejsce oddziaływania pomiędzy wszystkimi składnikami układu. Wiązania wodorowe tworzą się pomiędzy receptorem i anionem, receptorem i rozpuszczalnikiem, a także, przy odpowiednio dużym stężeniu receptora, również pomiędzy cząsteczkami receptora [H3, H4]. Z drugiej strony, obecność grup karbonylowych umożliwia oddziaływania pomiędzy tlenem grupy karbonylowej a kationami. Obserwowany efekt poprawy właściwości elektrycznych (przewodność jonowa, liczby

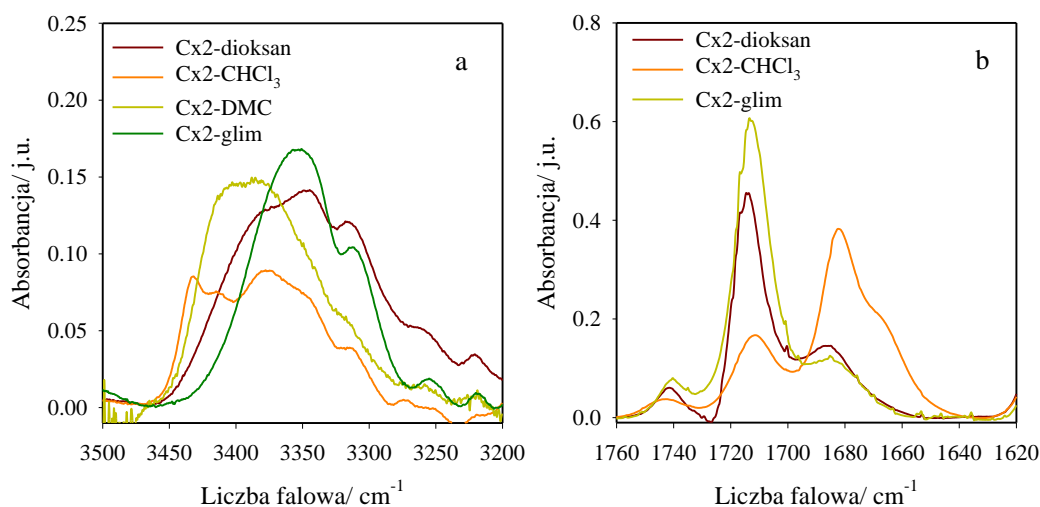


Rys. 4

Zakres drgań rozciągających C=O grup amidowych w widmach FTIR roztworów Cx2 w CHCl₃ (5- 50x10⁻³ M/dm³)

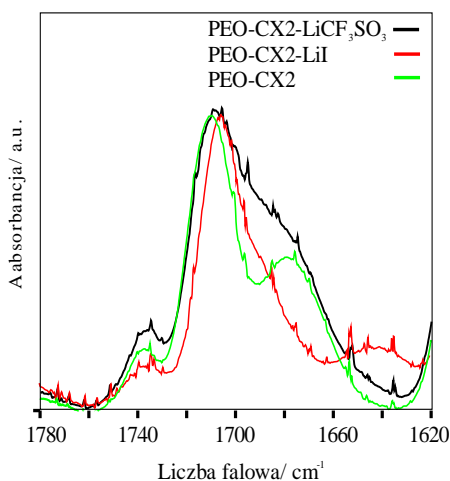
przenoszenia kationów) zależy od wszystkich wymienionych efektów, na te zaś z kolei wpływ mają zarówno właściwości donorowe rozpuszczalnika, jak i anionu. W przeprowadzonych badaniach spektroskopowych zarówno dla ciekłych, modelowych układów, jak i stałych elektrolitów polimerowych wykazałam istnienie silnych oddziaływań między rozpuszczalnikiem a receptorem.

Obecność dodatkowego pasma w obrębie drgań rozciągających C=O grupy amidowej ($\sim 1660\text{ cm}^{-1}$) w widmie IR roztworów receptora Cx2 w CHCl_3 (rys. 4) świadczy o istnieniu silnych wiązań wodorowych w obrębie grup mocznikowych, zarówno między- jak i wewnątrzcząsteczkowych [H3]. Zastosowanie rozpuszczalnika o wyższej liczbie donorowej (estru, eteru) prowadzi do powstania konkurencyjnych oddziaływań rozpuszczalnik- receptor.



Rys. 5

Widma FTIR roztworów Cx2 w w rozpuszczalnikach aprotonowych ($10 \times 10^{-3}\text{ M/dm}^3$), w zakresie drgań rozciągających NH (4a) i C=O (4b) grup amidowych [H4].



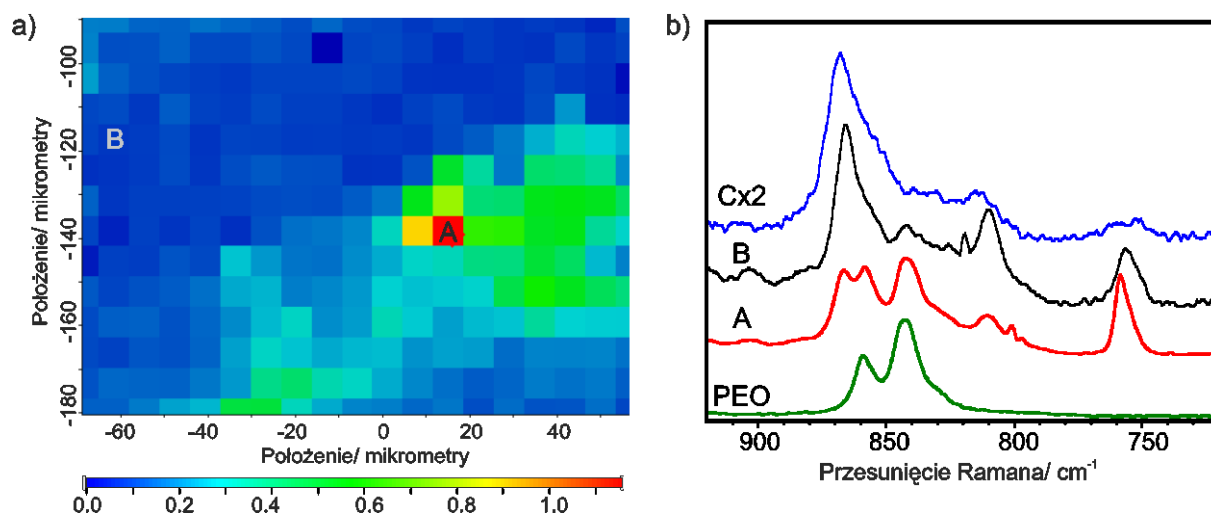
Rys. 6

Zakres drgań rozciągających C=O grup amidowych w widmach FTIR stałych elektrolitów na bazie PEO zawierających CX2 (O/Li = 20, O/Cx2 = 60).

Jak widać na rysunku 5a-b, przedstawiającym widma roztworów kaliksarenu Cx2 w rozpuszczalnikach aprotonowych o różnych właściwościach donorowych udział protonowanych grup karbonylowych jest tym niższy, im wyższa jest liczba donorowa rozpuszczalnika, niższy, natomiast położenie pasm drgań rozciągających N-H świadczy o silnej asocjacji, jednak funkcję zasady Lewisa pełni w tym przypadku rozpuszczalnik. Dużą rolę odgrywa rodzaj anionu: jak widać na rysunku 6, zawartość zasocjowanych grup karbonylowych jest większa w przypadku obecności anionu CF_3SO_3^- , niż I.

Badania metodą mapowania Ramana dostarczyły informacji dotyczących składu fazowego

badanych membran. Porównanie intensywności pasm ν_{CC} receptora Cx2 i ρ_{CH_2} matrycy PEO dowodzi utworzenia domen o wyraźnie wyższej zawartości kaliksarenu. Porównanie widm zarejestrowanych w miejscach o dużej i małej zawartości receptora wskazuje, że receptor skupiony jest w obszarach amorficznych, natomiast fazę krystaliczną tworzy czysty PEO. Jak wspomniałam wyżej, wyniki badań IR wskazują, że oddziaływania pomiędzy receptorem a anionem są silniejsze, niż pomiędzy receptorem a matryca. Wniosek ten potwierdziłam przez wyniki mapowania Ramana. Na rysunku 7 przedstawiłam dystrybucję soli litowej względem kaliksarenu dla membrany PEO-LiCF₃SO₃-Cx2. Przy zastosowanym stosunku sol litowa/ PEO (Li/ O 1:10÷40) w elektrolitach dotowanych LiI i LiCF₃SO₃ główną fazą krystaliczną jest krystaliczny PEO, natomiast większość soli oraz receptora znajduje się w fazie amorficznej. Wyniki dekonwolucji pasma $\delta_{sym\ CF_3}$ wskazują na lepsze zdysocjowanie soli w fazie amorficznej (55-65 % wolnych jonów) niż krystalicznej (25-35% wolnych jonów w fazie krystalicznej). Świadczy to o tworzeniu bardziej stabilnych kompleksów pomiędzy receptorem a anionami soli, niż między receptorem a matrycą, co prowadzi do rozdysocjowania par jonowych, w rezultacie wzrostu przewodnictwa jonowego elektrolitu.



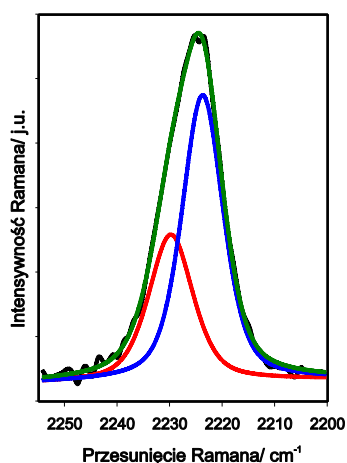
Rys. 7

(a) Mapa Ramana przedstawiająca dystrybucję soli względem receptora w membranie PEO-Cx2- LiCF₃SO₃ (O:Li = 20:1, Li:Cx2 3:1), otrzymana przez porównanie stosunku intensywności pasm charakterystycznych soli (758 cm⁻¹, $\delta_{sym\ CF_3}$ i receptora (1600 cm⁻¹, $\nu_{CC\ ring}$). (b) Porównanie widm Ramana zarejestrowanych w miejscach próbki o dużej (A, czerwona linia) i małej (B, niebieska linia) zawartości soli, z widmami receptora Cx2 i PEO [H3]

Sole litowe o anionach Hückla. Mechanizm asocjacji w elektrolitach niewodnych.

Stosowanie receptorów anionów, pomimo potwierdzenia ich działania zarówno w ciekłych jak i stałych elektrolitach jest niezbyt wygodne z kilku względów, głównie stosunkowo wysokiego kosztu oraz ograniczonej kompatybilności z innymi składnikami układu. Z tego też powodu w zespole profesora Wieczorka prowadzono równolegle prace nad syntezą nowych soli, odpowiednich do zastosowania w bateriach litowych i sodowych. Obiecujące okazały się sole posiadające tzw. aniony Hückla, o pięcioczłonowym aromatycznym pierścieniu podstawionym grupami cyjanowymi. Pierwsze

prace dotyczące zastosowania soli z tej grupy (LiDCTA) w elektrolitach litowych, ukazały się w latach 1999-2000 [31]. W zespole naszym otrzymano i zbadano właściwości kilku dalszych soli tego typu, o pierścieniu imidazolowym (LiTDI, NaTDI, LiTIM, NaTIM, NaDCC) oraz pirolowym (NaTCP), których wzory przedstawiono na rysunku 2. Charakterystyczną cechą tego typu soli jest ich zdolność do tworzenia asocjatów jonowych zarówno przez grupy nitrylowe, jak i poprzez azoty pierścienia. Grupy nitrylowe są bardzo czułym wskaźnikiem asocjacji jonowych w elektrolitach. Pojawienie się oddziaływań pomiędzy kationem litu lub sodu a grupą nitrylową powoduje zmianę położenia pasma ν_{CN} o kilka- kilkadziesiąt cm^{-1} , dlatego też w pierwszych pracach dotyczących soli tego typu do analizy asocjacji jonowych wykorzystałam zakres drgań ν_{CN} [H5, H8].



Rys. 8

Dekonwolucja pasma ν_{CN} w widmie 1M roztworu LiPDI w PEODME (M_{cz} 500) [H5].

Na rysunku 8 przedstawiłam przykładową dekonwolucję pasma dla elektrolitu LiPDI-PEODME. Wyraźne poszerzenie w kierunku wyższych liczb falowych wskazuje na istnienie co najmniej dwóch typów anionów w badanym układzie, przy czym składowa o maksimum przy 2224 cm^{-1} została przypisana wolnym jonom, a mniej intensywna o maksimum powyżej 2235 cm^{-1} , pojawiająca się przy wyższym stężeniu soli, agregatom jonowym. Wyniki dekonwolucji dla dwóch serii elektrolitów dotowanych solami o bardzo zbliżonej budowie, LiTDI i LiPDI zestawiałam w tabeli 3.

Tabela 3

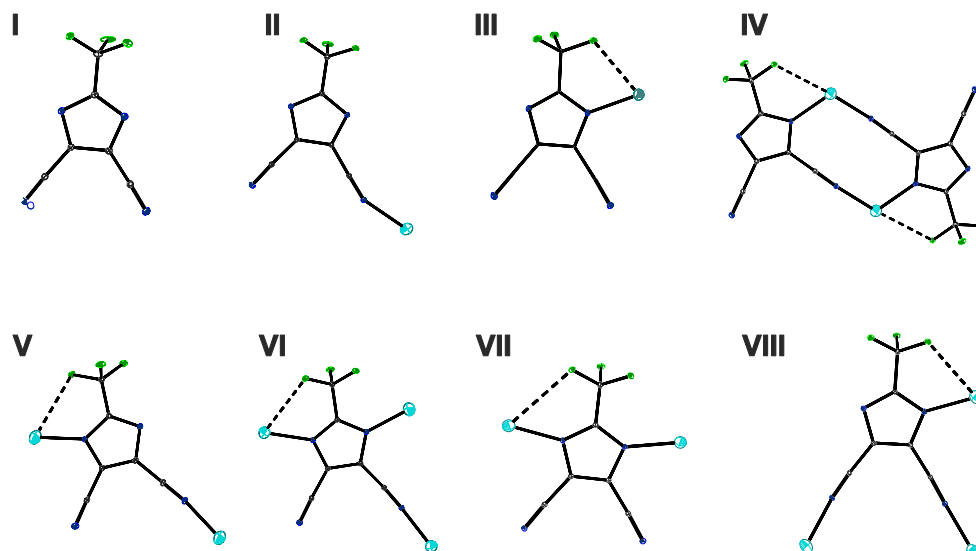
Wyniki dekonwolucji pasma ν_{CN} w widmach PEODME-LiTDI i PEODME-LiPDI*

Stęż. soli./ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	LiTDI		LiPDI	
	Wolne jony/ %	Pary jonowe/ %	Wolne jony/ %	Pary jonowe/ %
1	100	0	65	35
0.5	100	0	83	17
0.32	100	0	84	16

* dane z [H5]

Tak duża różnica pomiędzy udziałem agregatów jonowych oszacowanych dla obu soli wskazywałaby na konieczność użycia dodatkowej składowej, co jednak wymagałoby dokładnej znajomości sposobu koordynacji anionów obu soli. Obliczenia teoretyczne, wykonane przez J. Scheersa [A58], pozwoliły zaproponować kilka pasm w widmach Ramana jako wygodne wskaźniki asocjacji jonowych, jednak do dokładnej analizy oddziaływań jonowych, prowadzących do powstawania agregatów różnego typu, niezbędne było otrzymanie grupy modelowych związków-solwatów badanych soli z różnymi rozpuszczalnikami i wyznaczenie ich struktury [H9, H10]. Na tej

podstawie wyodrębniłam typy koordynacyjne, którym odpowiadały charakterystyczne przesunięcia w widmach Ramana. Na rysunku 10 zestawiono typy koordynacyjne wyodrębnione w strukturach solwatów LiTDI z oligoeterami oraz eterami koronowymi, zaś w tabeli 3 położenie wybranych pasm w widmach Ramana tych solwatów.



Rys. 9
Typy koordynacyjne w kompleksach LiTDI z oligoeterami [H9]

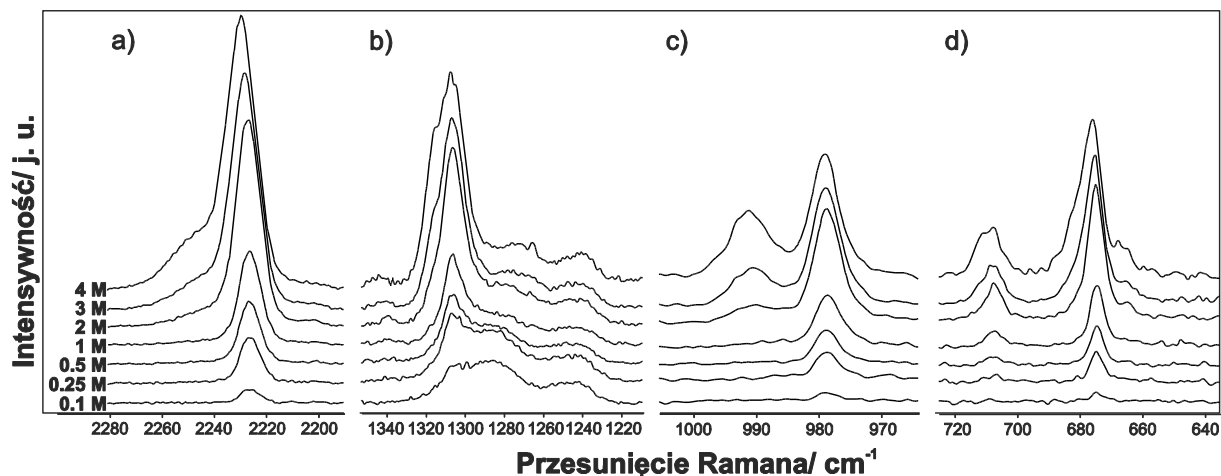
Tabela 4

Przyporządkowanie pasm w widmach Ramana dla krystalicznych kompleksów LiTDI.

	wzór	Motyw strukt.	$\nu_{\text{CN}}/\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{CNIm}}/\text{cm}^{-1}$	$\delta_{\text{NCN}}/\text{cm}^{-1}$	$\delta_{\text{CF}_3}/\text{cm}^{-1}$	$\rho_{\text{CH}_2} + \nu_{\text{CO}}/\text{cm}^{-1}$
1	Li(12C4) ₂ ⁺ TDI	I	2225	1307	977	674 , 664	861 , 843
2	Li(15C5)·TDI	II	2228, 2239	1302	979	678 , 673	871 , 828, 812
3	Li(G1) ₂ ·TDI	III	2230	1316	991	676	872 , 840
4	Li(G3)·TDI	III	2230	1320	991	675 , 667	865 , 844, 828
5	[Li(G2)·TDI] ₂	IV	2250, 2233	1313	988 , 976	680 , 672, 668	871 , 842, 831
7	Li(G1)·TDI	V+VI	2259, 2235	1321, 1316	1005, 996	682 , 674	875 , 841
8	Li(G3) _{0,5} ·TDI	V+VI	2259, 2234	1322, 1316	1005, 996 , 989 , 977	683, 674	867 , 843
9	[Li ₂ G4) ₂ ²⁺][Li ₄ TDI ₆ ²⁻]	VII+VIII	2258, 2230	1322, 1312	1007, 990	686 , 674, 668	877 , 830
10	Li(G1) _{0,5} ·TDI	VI	2261, 2240	1324	1009	684 , 674	876 , 841
11	Li(G2) ₂ ⁺ TDI	I	2226	1308	978	672	871 , 840, 832
14	PEO-LiTDI faza α	III	2231	1318	995	674	878 , 839, 815
15	PEO-LiTDI faza β	V	2260, 2232	1319	1001, 992	684 , 672	875, 848

*pogrubieniem zaznaczono silne pasma; dane z [H11]

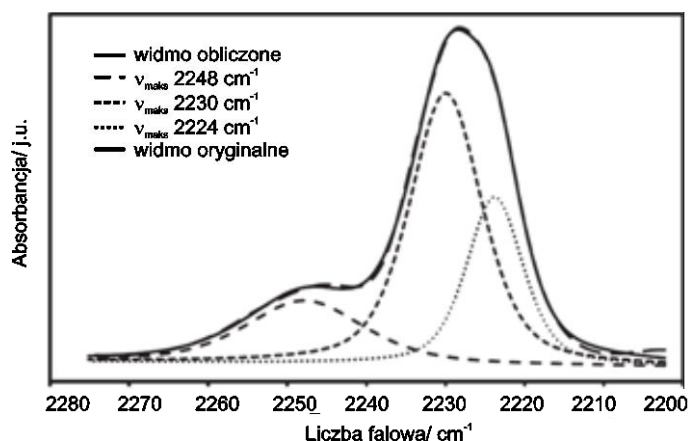
Otrzymałą bazę danych wykorzystałam następnie do analizy asocjacji w układach amorficznych lub polikrystalicznych, co pozwoliło na bardziej precyzyjne opisanie sposobu asocjacji zarówno w ciekłych elektrolitach, jak i w semikrystalicznych membranach polimerowych. Na rysunku 10 przedstawiono porównanie widm Ramana roztworów LiTDI w tetraglimie.



Rys. 10

Widma Ramana roztworów LiTDI-G4 w zakresach spektralnych odpowiadających drganiom (a) ν_{CN} , (b) $\nu_{\text{CN Im}}$ (c) δ_{NCN} i (d) δ_{CF_3} [H14].

Układ pasm anionu dla roztworów o najmniejszym stężeniu (0.1- 0.25M) odpowiada wolnym jonom **I**. Zmiany obserwowane przy zwiększaniu stężenia soli, czyli pojawienie się nowych pasm przy ~ 990 , 1318 i 2230 cm^{-1} świadczą o obecności par jonowych **III**, natomiast pasmo około 2245 cm^{-1} , widoczne w widmach trzech najbardziej stężonych roztworów dowodzi istnienia wyższych asocjatów, najprawdopodobniej dimerów **IV** i łańcuchów **V**. Co ważne, informacje otrzymane dla modelowych roztworów LiTDI w oligoeterach mogą być stosowane do interpretacji widm zarówno

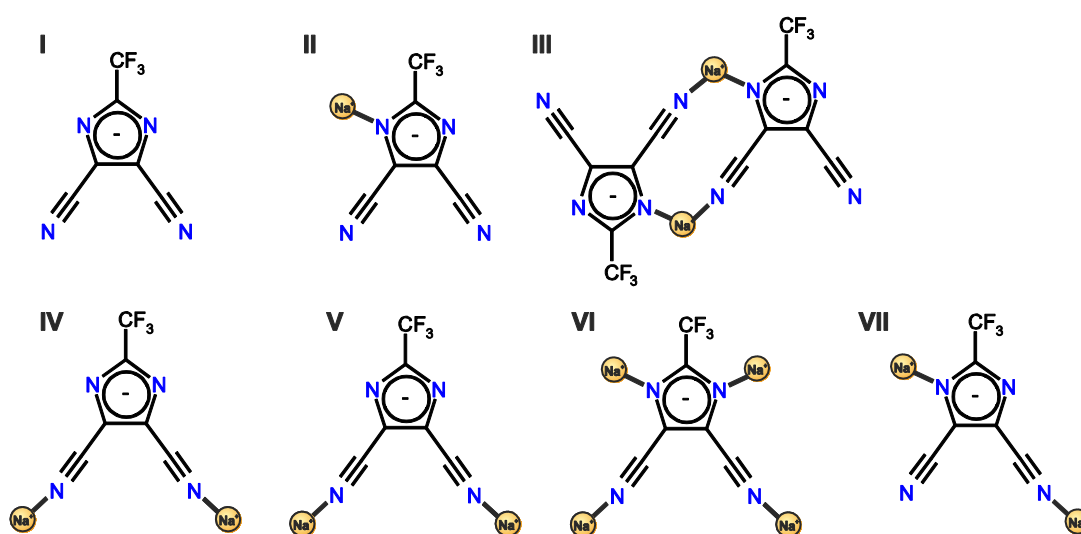


Rys. 11. Przykładowa dekonwolucja pasma ν_{CN} dla roztworu 0.7 mol kg^{-1} LiTDI w mieszaninie EC-DMC (stosunek wagowy 1:2) [H7]

podawanych w literaturze dla innych dobrze dysocjujących soli litowych.

Ramana jak i FTir w innych niewodnych, aprotowych rozpuszczalnikach, na przykład w węglanach cyklicznych. Przykładową dekonwolucję dla zakresu ν_{CN} w widmie FTir roztworu LiTDI w mieszaninie EC/DMC przedstawia rysunek 11. Udział wolnych oszacowany na podstawie dekonwolucji pasma ν_{CN} dla zakresu 0.5- 1M wynosi 18- 20%, co jest wartością porównywalną do

Równolegle prowadziłam prace nad asocjacjami w elektrolitach dotowanymi solami sodowymi. Zarówno w przypadku prostych nieorganicznych soli sodowych, takich, jak NaClO₄, NaBF₄ czy NaPF₆, jak i bardziej złożonych soli takich, jak NaCF₃SO₃ lub sole z anionami Hückla (np. NaTDI), przy dużym stosunku O/Na otrzymuje się solваты z oligoeterami typu CIP lub SSIP, będące analogami solwatów soli litowych. Ze względu na większy promień kationu sodowego i jego wyższą liczbę koordynacyjną solваты tego samego typu powstają przy większym stosunku O/Na niż O/Li, na przykład solwatami typu SSIP są [Li(G2)₂]₊TDI⁻ i [Na(G3)₂]⁺TDI⁻, a dimerami odpowiednio [Li(G2)TDI]₂ i [Na(G3)TDI]₂. Na rysunku 12 zestawiono typy koordynacyjne wyodrębnione w strukturach solwatów NaTDI z oligoeterami oraz eterami koronowymi [A80], zaś w tabeli 5 położenie wybranych pasm w widmach Ramana tych solwatów.



Rys. 12

Motywy koordynacyjne w krystalicznych kompleksach NaTDI z oligoeterami i eterami koronowymi [A80]

Tabela 5

Przyporządkowanie pasm w widmie Ramana dla krystalicznych kompleksów NaTDI.

	Wzór	Motyw strukt.	$\nu_{\text{CN}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{CN Im}} / \text{cm}^{-1}$	$\delta_{\text{NCN}} / \text{cm}^{-1}$
16	Na(12C4) ₂ ⁺ TDI ⁻	I	2222	1304	974
17	Na(15C5)·TDI	II	2228	1315	986
18	Na(18C6)·TDI	IV	2238	1308	979
19	Na(G4)·TDI	IV	2239	1308	979
20	[Na(G3)·TDI] ₂	III	2238, 2230	1313	984
21	Na(G2)·TDI	V	2243, 2231	1313	986
22	Na(G1) _{0.67} ·TDI	VI	2257, 2252, 2245	1322, 1317, 1311	994, 983
23	Na(THF)·TDI	VI	2249	1314	992
24	Na(PC)·TDI	VI	2249	1315	991
25	Na(EC)·TDI	VI	2246	1315	994
26	Na(AN)·TDI	VI	2249	1317	993

dane z [A80]

Obserwowane zmiany w położeniu pasm ν_{CN} , $\nu_{\text{CN Im}}$ i δ_{NCN} są podobne do opisanych powyżej dla solwatów LiTDI. Przesunięcie lub rozszczepienie pasma jasno wskazuje określony typ koordynacji, rozumiany jako oddziaływania między kationami a poszczególnymi centrami donorowymi. Na przykład, układ charakterystycznych pasm dla motywu **IV**, tworzącego łańcuch przez grupy nitrylowe daje przesunięcie pasma ν_{CN} typowe dla agregatów, zaś pasma $\nu_{\text{CN Im}}$ i δ_{NCN} mają przesunięcia prawie takie same, jak motyw **I** z anionem niezasocjowanym. Główną różnicą pomiędzy solwatami soli litowych i sodowych reprezentujących ten sam motyw koordynacyjny, na przykład dimer **III**, jest wyższa liczba atomów tlenu w sferze koordynacyjnej kationu w solwatach NaTDI. Obserwowane przesunięcie pasm w widmach solwatów NaTDI jest mniejsze, niż w ich analogach z LiTDI ze względu na słabszy efekt polaryzujący kationu Na^+ . Efekt ten silnie zależy od kwasowości Lewisa i jest słabszy dla sodu. Z tego samego względu słabiej zaznaczony jest wpływ kationu na położenie tzw. breathing $\text{M}^+\text{-O}$ mode w widmach Ramana solwatów NaTDI [**H8**, **H14**, **A80**].

Dla niektórych układów NaTDI-rozpuszczalnik wyniki spektroskopowe oraz badań analizy termicznej sugerowały istnienie innych jeszcze faz, jednak wyznaczenie struktury otrzymanych solwatów nie było możliwe. W tych wypadkach jednak dzięki otrzymanej bazie mogłam przypisać im określone motywy strukturalne na podstawie widm Ramana.

Tabela 6.

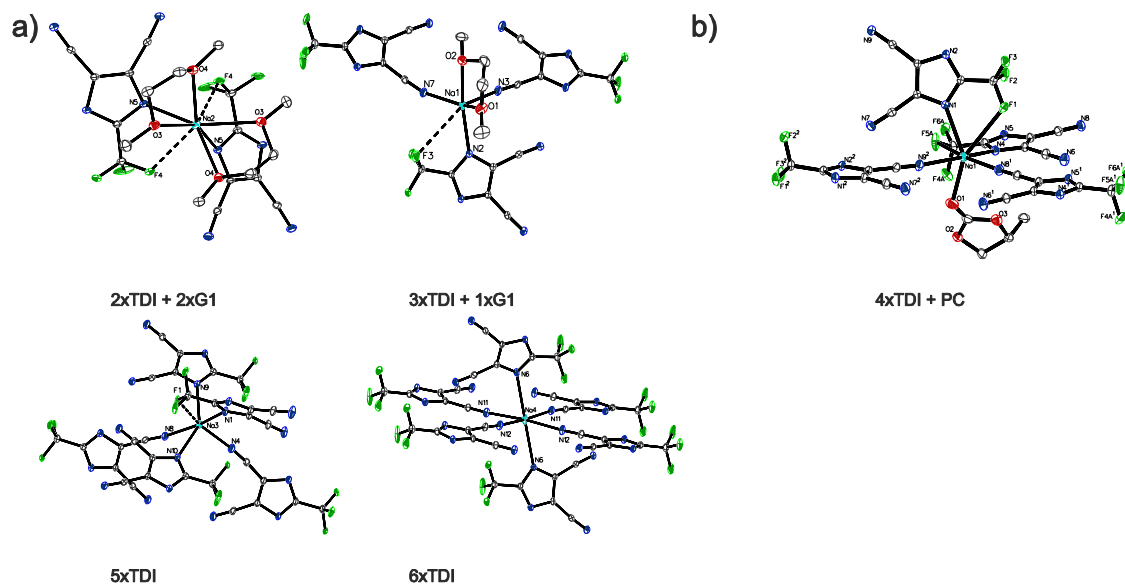
Identyfikacja dodatkowych faz na podstawie wyników DSC i badań spektroskopowych.

Faza	$\nu_{\text{CN}}/\text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{CN Im}}/\text{cm}^{-1}$	$\delta_{\text{NCN}}/\text{cm}^{-1}$	$T_m / ^\circ\text{C}$	Motyw strukturalny	Proponowany wzór
A	2228	1310 (sh), 1305	985, 979	15	II/CIP	$\text{Na}(\text{G1})_3\text{TDI}$
B	2226	1307	979	12	I/SSIP	$[\text{Na}(\text{G3})_2]^+\text{TDI}^-$
C	2246, 2234	1314	988	76	VII/łańcuch	$[\text{Na}(\text{G3})\cdot\text{TDI}]_n$
D	2249, 2238	1320 (sh), 1307	990, 979	79	VII/łańcuch	$[\text{Na}(\text{G4})\cdot\text{TDI}]_n$
E	2252	1318	995	176	VI/agregat 3-D	$\text{Na}(\text{G1})_{0.5}\cdot\text{TDI}$
F	2250	1313	993	NM ^a	VI/ agregat 3-D	$\text{Na}(\text{G2})_{0.33}\cdot\text{TDI}$
G	2249	1320	996	NM ^a	VI/ agregat 3-D	$\text{Na}(\text{G3})_{0.25}\cdot\text{TDI}$

^a NM nie mierzona

Widoczna jest tendencja do krystalizacji solwatów reprezentujących ten sam motyw strukturalny **VI** ze stężonych roztworów różnych rozpuszczalników, zarówno eterowych, jak i węglanów cyklicznych [**H8**, **A80**]. Należy podkreślić, że na położenie pasm w widmie Ramana wpływ ma nie tylko ilość kationów sodu koordynowanych przez anion, lecz także otoczenie kationu, a więc to, czy znajdują się w nim cząsteczki rozpuszczalnika i w jaki sposób są koordynowane przez kation. Dobrymi przykładami są solwaty **22-26** (tabela 5), wszystkie reprezentujące motyw **VI**. Układ pasm anionu solwatu **22** jest jednak bardziej złożony, niż prawie identyczne widma pozostałych. Efekt ten można przypisać obecności w strukturze tego kompleksu kationów o różnym otoczeniu i różnej liczbie koordynacyjnej. Jak widać na rysunku **13**, w strukturze tego solwatu obecne są fragmenty przypominające zarówno czystą sól, jak i mniej zagregowane solwaty. Długości wiązań $\text{Na}^+\text{-N}$ wynoszą od 2.36 do 2.89 Å, podczas gdy w pozostałych czterech kompleksach są bardziej zbliżone i

wynoszą 2.4 do 2.53 Å. Widmo Ramana tego kompleksu można zatem uznać za złożenie widm kompleksów różnych typów, tak, jak w przypadku kompleksów LiTDI **9** czy **8**. Z kolei położenie pasm charakterystycznych kompleksów **E**, **F**, **G** (tabela **6**) jest takie samo, jak dla solwatu **25**, co pozwala sądzić, że reprezentują one ten sam motyw strukturalny **VI**.

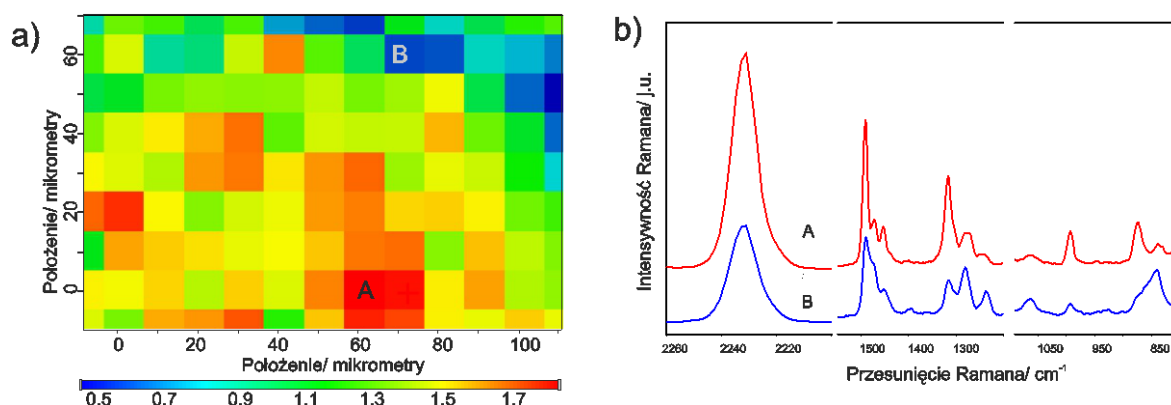


Rys. 13 Otoczenie kationu w solwatach $\text{Na}(\text{G1})_{0.67} \cdot \text{TDI}$ i $\text{Na}(\text{PC}) \cdot \text{TDI}$

Dysocjacja soli z anionami Hückla w stałych elektrolitach polimerowych

W przypadku elektrolitów stałych, w których rolę rozpuszczalnika pełni polimer, dodatkową komplikację wprowadza ich złożony skład fazowy. Większość typu układów jest w mniejszym lub większym stopniu krystaliczna i jedna lub więcej faz krystalicznych współistnieje z fazą lub fazami amorficznymi. Najlepiej zbadanymi elektrolitami polimerowymi są kompleksy poli (tlenku etylenu) z solami litowców. Znane z literatury krystaliczne kompleksy PEO mogą mieć stosunek O/M od 8 do 1 i reprezentować różne typy agregacji, od wolnego jonu SSIP, jak $\text{PEO}_8\text{NaAsF}_6$ [32] lub $\text{PEO}_6\text{LiPF}_6$, do agregatów jonowych jak PEO-LiI , $\text{PEO-NaCF}_3\text{SO}_3$ czy $\text{PEO}_3\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ [33]. Dla kompleksów amorficznych średni stosunek O/Li jest mniejszy, niż dla krystalicznych kompleksów o tym samym rodzaju koordynacji, na przykład dla kompleksów soli litowych typu SSIP wynosi 6 dla faz krystalicznych i 4-5 dla fazy amorficznej. Kompleksy wielkocząsteczkowego PEO z solami litowców z reguły są heterogeniczne, składając się z domen zawierających różne fazy. Przy większym stosunku O/Li (8-20), a więc w bardziej rozcieńczonych układach fazą krystaliczna jest PEO, w bardziej stężonych elektrolitach zastępowany przez fazy krystaliczne kompleksów o różnej stechiometrii. Zawartość soli w fazie amorficznej zmienia się w zależności od rodzaju i zawartości faz krystalicznych. Badając segregację faz w układzie PEO-LiTFSI stwierdziłam, że w obrębie sferulitów tworzących fazę krystaliczną PEO zawarta jest pewna ilość fazy amorficznej o wyższym stężeniu soli, niż uśrednione dla całej próbki [A49]. Podobne zjawisko występuje w elektrolitach zawierających

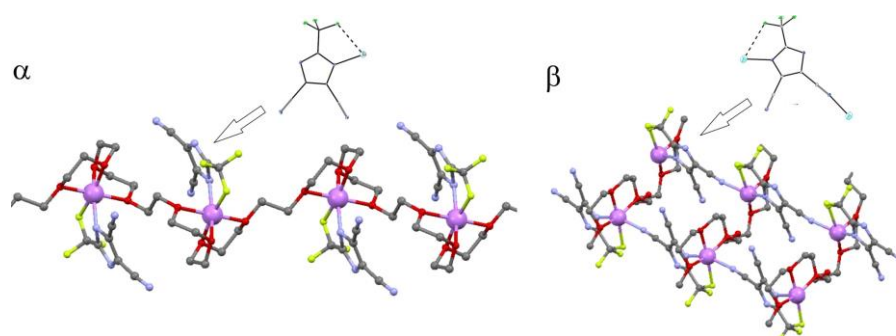
sole z anionami heterocykliczne. Typowy przykład takiej mozaikowej budowy elektrolitu PEO-LiTDI przedstawia rysunek 14.



Rys. 14 Mapa Ramana przedstawiająca dystrybucję soli w membranie PEO–LiTDI (O:Li = 8:1), otrzymana przez porównanie stosunku powierzchni pasm ν_{CN} (sól) i ν_{CH} (polimer). (b) Widma Ramana zarejestrowane w miejscach próbki o dużej (A, czerwona linia) i małej (B, niebieska linia) zawartości soli [H12].

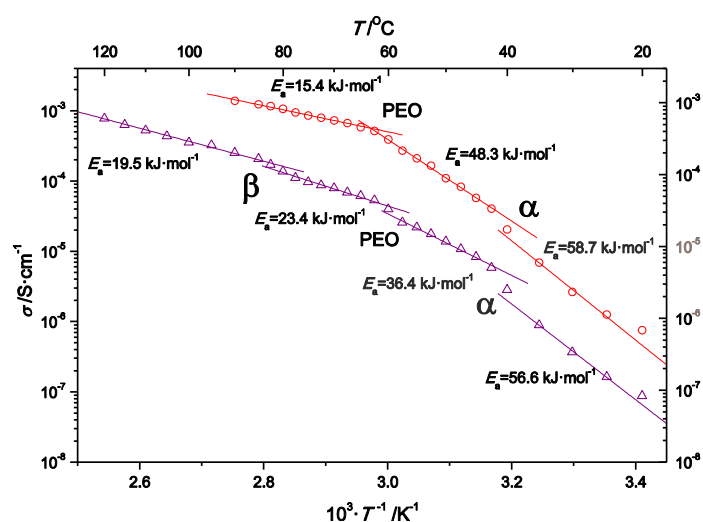
Pokazaną tu mapę spektralną otrzymałam przez porównanie stosunku pola pasma ν_{CN} , charakterystycznego dla soli LiTDI, do pola pasm ν_{CH} polimeru. Widma obszarów o różnej zawartości soli mają odmienny układ pasm polimeru, w rejonach bogatszych w sól świadczącym o powstaniu kompleksu, zaś typowym dla krystalicznego PEO w domenach, gdzie soli jest mniej. Na podstawie badań spektroskopowych w układzie LiTDI-PEO zidentyfikowałam dwie fazy krystaliczne kompleksów. Układ pasm niżej topliwej fazy, określonej jako α -LiTDI-PEO, odpowiada parze jonowej utworzonej przez azot imidazolowy (rys. 9, typ koordynacji III). Widmo fazy powstającej przy wysokich stężeniach soli, nazwanej β -LiTDI-PEO, wykazuje rozszczepienie pasm anionu wskazujące na obecność wolnych i skoordynowanych grup nitrylowych oraz wolnych i skoordynowanych azotów w pierścieniu imidazolu. Tego typu układ pasm może odpowiadać dimerom IV lub łańcuchom V. Za bardziej prawdopodobną uznałam strukturę typu łańcucha, ze względu na podobieństwa pomiędzy widmem β -LiTDI-PEO a widmami kompleksów posiadających aniony typu V i VI. Obecność dwóch różnych faz krystalicznych kompleksów LiTDI w badanym układzie potwierdziły badania rentgenostrukturalne.

Wyznaczenie struktur tych kompleksów nie jest możliwe, ze względu na trudność w otrzymaniu monokryształów. Na podstawie informacji uzyskanych z badań strukturalnych (dla krystalicznych solwatów) i spektroskopowych, uzupełnionych przez obliczenia teoretyczne mogłam zaproponować ich modele, przedstawione na rysunku 15.



Rys. 15 Modele struktur kompleksów α -PEO-LiTDI i β -PEO-LiTDI [H11].

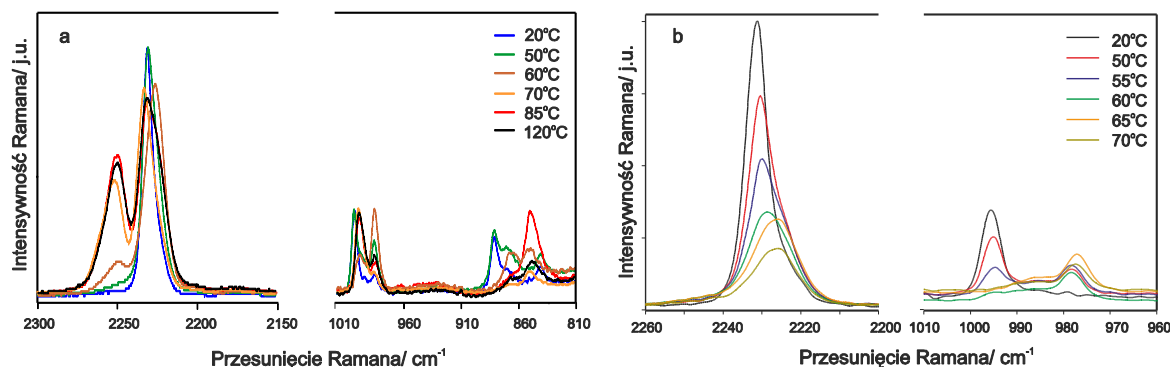
Co ciekawe, w odróżnieniu od większości znanych kompleksów PEO z solami litowymi, temperatura topnienia mniej stężonej fazy α -PEO-LiTDI jest niższa, niż temperatura topnienia krystalicznego PEO (40°C vs 60°C). Dzięki temu elektrolity PEO-LiTDI, w których fazami



Rys. 16

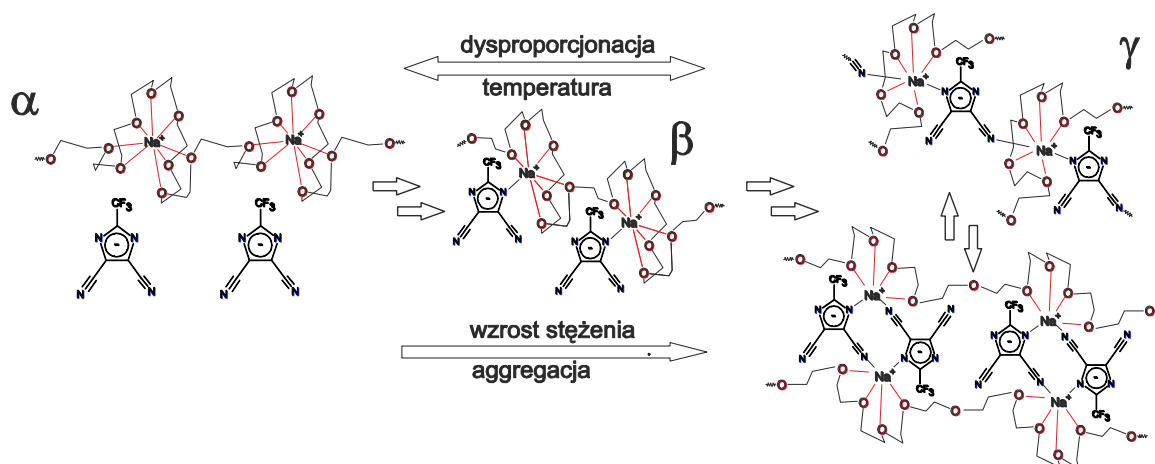
Zależność przewodności od odwrotności temperatury dla elektrolitów PEO-LiTDI przy Li:O równym 1:6 (fioletowe trójkąty) oraz 1:20 (czerwone kółka) [H11].

krystalicznymi są α -PEO-LiTDI i PEO (O/Li od 1:8 do 1:16) w temperaturze 40-50°C wykazują stosunkowo wysokie przewodnictwo ($\sim 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$) pomimo obecności fazy krystalicznej (rys. 16). Topnienie krystalicznego kompleksu prowadzi do zwiększenia stężenia soli w fazie amorficznej, jednak układ pozostaje dobrze zdysocjowany, jak widać na rysunku 17a. W przypadku bardziej stężonych próbek, w których fazę krystaliczną stanowią α -PEO-LiTDI i β -PEO-LiTDI, wzrost temperatury powoduje stopienie bardziej rozcieńczonej fazy α -PEO-LiTDI, a następnie dysproporcjonację układu, poprzez krystalizację fazy krystalicznego PEO i zwiększenie udziału agregatów w fazie amorficznej (rys 17b). Zmiany przebiegu zależności temperaturowej przewodnictwa jonowego, widoczne na rys. 16 odpowiadają topnieniu istniejących i tworzących się w układzie faz krystalicznych.

**Rys. 17**

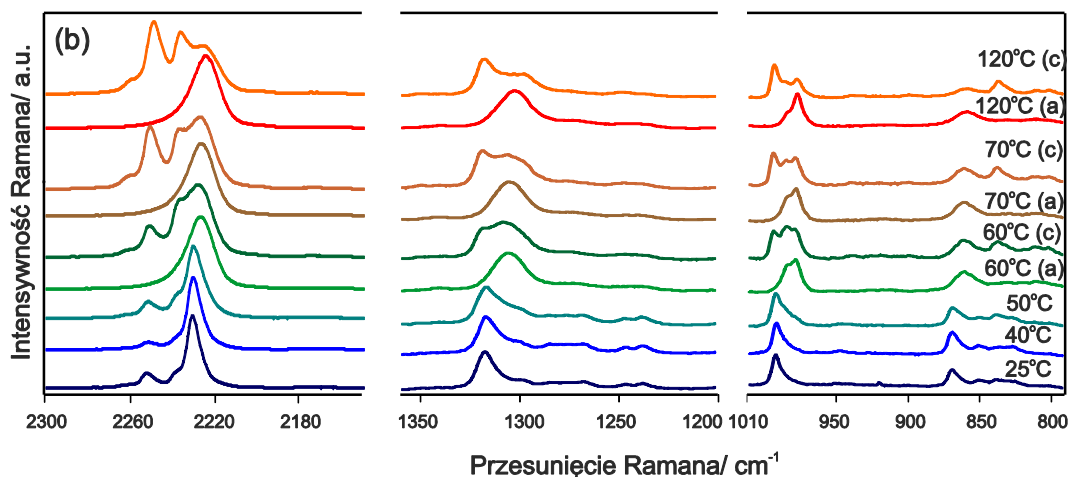
Widma Ramana membran PEO-LiTDI 6:1 (**17a**) i PEO-LiTDI 8:1 (**17b**) w zależności od temperatury.

Bardziej złożonym układem jest PEO-NaTDI. W tym wypadku stwierdziłam obecność trzech różnych faz krystalicznych kompleksów, α -PEO-NaTDI, β -PEO-NaTDI i γ -PEO-NaTDI, którym na podstawie korelacji widm Ramana z otrzymana bazą widm solwatów [A80, H14] przypisałam typ koordynacji **I**, **II** i **VII** (rys. 18). Dwie z tych faz, α -PEO-NaTDI (SSIP) oraz β -PEO-NaTDI (CIP), wykazują temperatury topnienia zbliżone do temperatury topnienia krystalicznego PEO (40 i 70°C), zaś trzecia, γ -PEO-NaTDI (AGG) ma wysoką temperaturę topnienia (170°C), typową dla silnie zagregowanych faz kompleksów PEO.

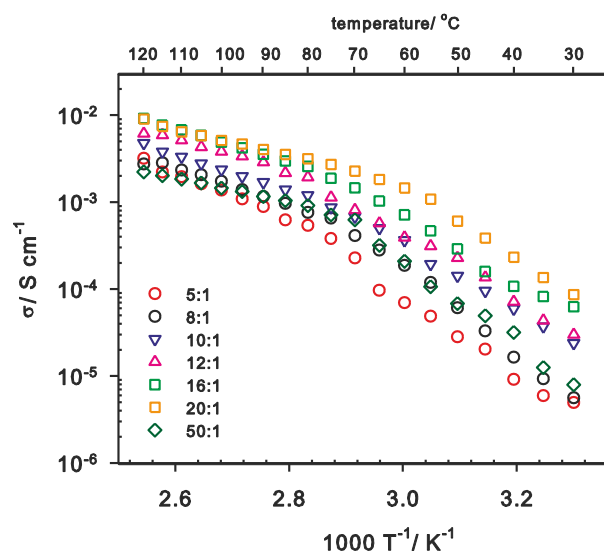
**Rys. 18** Mechanizm agregacji zaproponowany w układzie PEO-NaTDI [H14].

Kompleksowi α -PEO-NaTDI przypisałam stechiometrię 8:1 (O/Na), taką, jaką ustalono dla znanych kompleksów typu SSIP z innymi solami sodowymi, zaś kompleksowi β -PEO-NaTDI stechiometrię 6:1. Na podstawie badań spektroskopowych i rentgenostrukturalnych stwierdziłam, że wzrost temperatury w przypadku elektrolitów o wyższym stosunku Na:O (1:8 i mniej) powoduje dysproporcjonację, podobnie, jak w układzie PEO-LiTDI. Istniejące w niższych temperaturach fazy α -PEO-NaTDI i β -PEO-NaTDI topią się lub rozpuszczają w fazie amorficznej, pojawia się natomiast bardziej zagregowana krystaliczna faza γ -PEO-NaTDI i następuje wzrost zawartości wolnych jonów w fazie amorficznej (rys. 19). Skutkiem tego jest podobny trend temperaturowej zależności przewodnictwa jonowego i skokowa zmiana charakteru przewodnictwa obserwowana około 60- 70°C

w całym zbadanym zakresie O/Na (5:1 do 50:1) (rys. 20).



Rys. 19 Widma Ramana membrany PEO-NaTDI 6:1 w zależności od temperatury [H14]



Rys. 20 Zależność przewodności od odwrotności temperatury dla elektrolitów PEO-NaTDI przy Na:O równym od 1:5 do 1:50

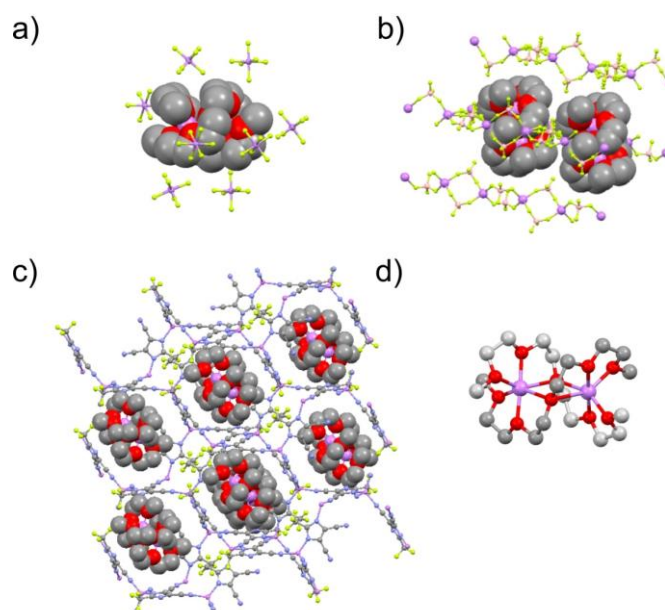
percyjanowane sole, NaTIM i NaTCP, wykazują też słabszą, niż NaTDI tendencję do tworzenia agregatów jonowych w rozpuszczalnikach eterowych.

Warto zauważyć, że typ anionu ma większy wpływ na strukturę krystalicznych kompleksów soli litowych niż sodowych. Kompleksy α -PEO-LiTDI zawiera aniony typu CIP, podczas gdy w większości znanych kompleksów PEO z dobrze dysocjującymi solami litowymi aniony są izolowane od kationów, reprezentując typ SSIP. Natomiast postulowana stechiometria kompleksów PEO-NaTDI, 8:1 and 6:1, jest taka sama, jak w wielu innych kompleksach z solami sodowymi.

Wspólną cechą NaTDI oraz dwóch innych badanych soli posiadających aniony Hückla, NaTIM i NaTCP, jest plastyfikujący efekt anionu. Efekt ten w przypadku anionu TCP przypisany został oddziaływaniom między anionów przez oddziaływania π -stacking, wskutek czego łączą się one w większe agregaty. Może on być odpowiedzialny za wysokie przewodnictwo tych elektrolitów, wskutek zmniejszenia krystaliczności membran, a poprzez zmniejszenie ruchliwości anionów zwiększać przewodnictwo kationowe. Obie

Przewodnictwo krystalicznych asocjatów

Koncepcja zastosowania krystalicznych solwatów jako elektrolitów wywodzi się z prac P. Bruce'a i pierwotnie dotyczyła solwatów typu SSIP, tworzonych przez dobrze dysocjujące sole LiPF_6 i LiAsF_6 z oligoeterami o łańcuchu liczącym od 4 do 11 merów. Jak się jednak okazało, solваты takie mają bardzo niskie przewodnictwo kationowe, ponieważ wszystkie kationy w ich strukturze są związane przez cząsteczki rozpuszczalnika, a wszystkie aniony są wolne. Dużo ciekawsze właściwości wykazują solваты, w których sól ulega dysproporcjonacji. Aniony oraz część kationów tworzy polianiony, pozostałe kationy są natomiast solwatowane wyłącznie przez cząsteczki polieteru. Tego rodzaju solваты tworzą LiBF_4 oraz LiTDI z tetraglimem (rys. 21). Cechą wspólną obu struktur jest obecność dikationów $\text{Li}_2(\text{G4})_2^{2+}$ oraz polianionów utworzonych przez część kationów i aniony. Brak wolnych anionów w ich strukturach sprawia, że przewodnictwo takich elektrolitów ma charakter głównie kationowy. Szczególnie ciekawe wyniki otrzymano dla krystalicznego elektrolitu $[\text{Li}_2(\text{G4})_2^{2+}][\text{Li}_4\text{TDI}_6^{2-}]$, którego przewodnictwo w 30°C , a więc w fazie stałej, wynosi $1,8 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$, a t_+ w tej temperaturze wynosi 0.82 [H9].

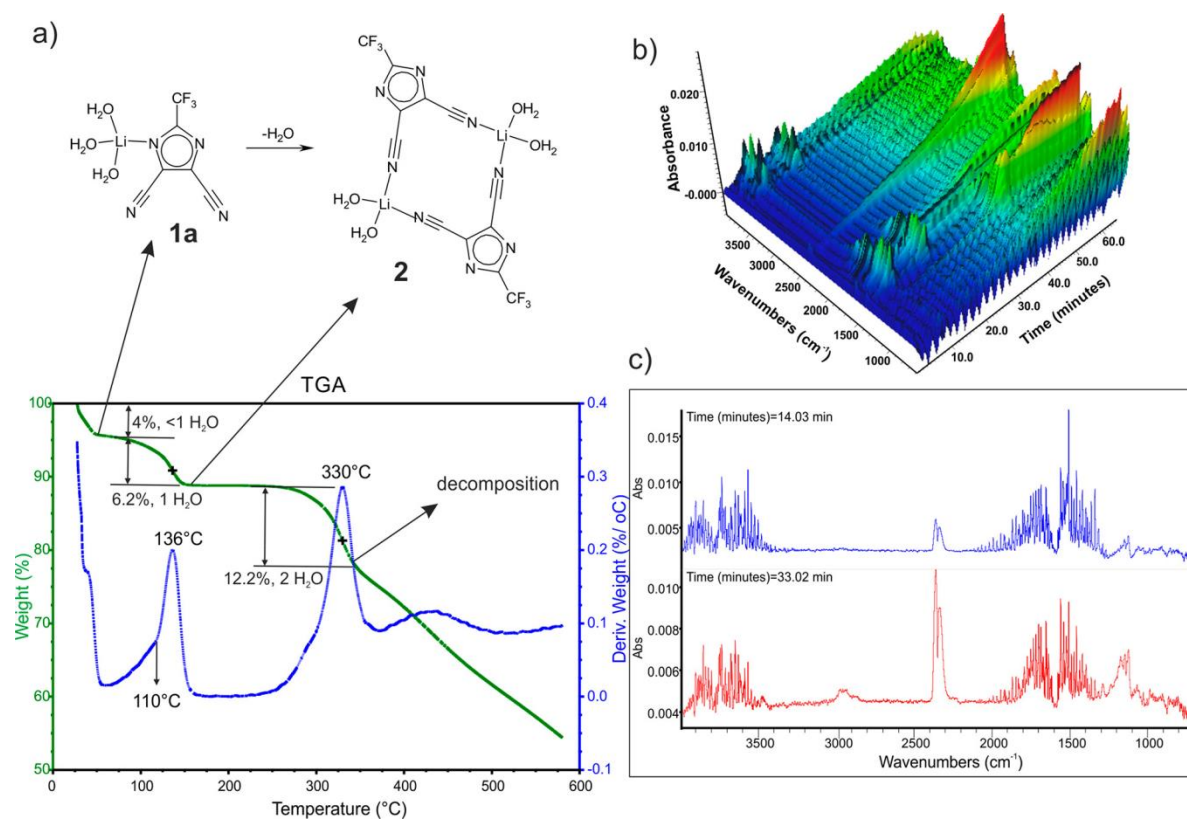


Rys. 21. Struktury solwatów a) $[\text{Li}_2(\text{G4})_2^{2+}](\text{AsF}_6^-)_2$ [15], b) $[\text{Li}_2(\text{G4})_2^{2+}][\text{Li}_2(\text{BF}_4)_4^{2-}]$ [12], c) $[\text{Li}_2(\text{G4})_2^{2+}][\text{Li}_4\text{TDI}_6^{2-}]$ [H9], d) dikation $\text{Li}_2(\text{G4})_2^{2+}$

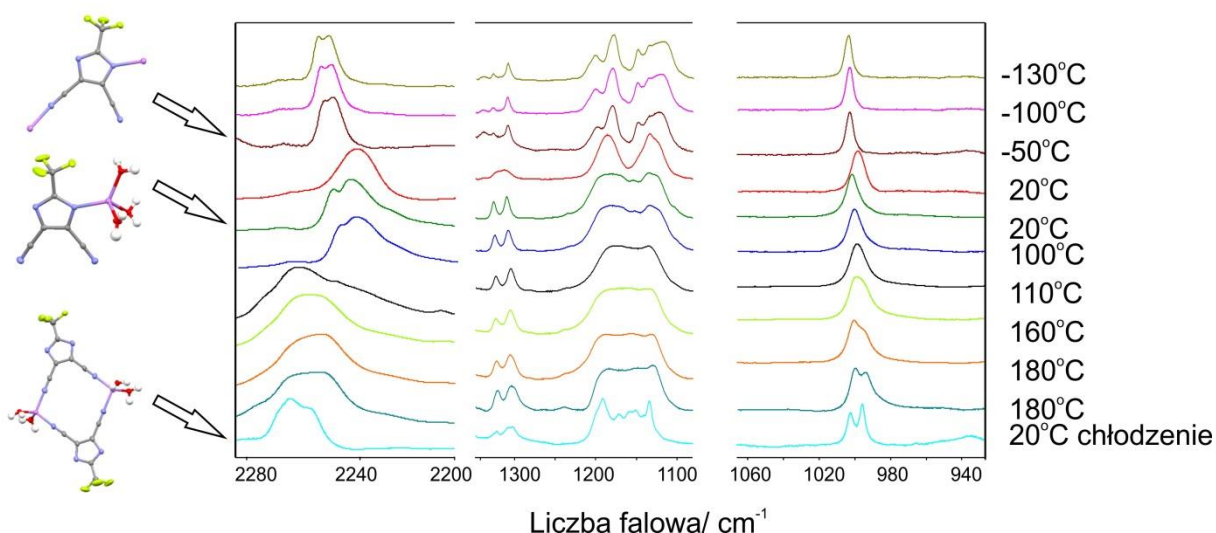
Wykorzystując spektroskopię Ramana wykazałam, że struktura tego solwatu jest częściowo zachowana w stężonych roztworach LiTDI w mieszaninach G4 i BMImTDI [A77]. Udział poszczególnych frakcji jonowych zależy od stosunku LiTDI i G4, w elektrolitach najbardziej stężonych (stosunek molowy LiTDI: G4 równy 1) układ pasm anionu przypomina stopiony $[\text{Li}_2(\text{G4})_2^{2+}][\text{Li}_4\text{TDI}_6^{2-}]$, przy większej zawartości G4 rośnie zawartość par jonowych i wolnych jonów. Wzrost przewodnictwa kationowego w tego rodzaju elektrolitach jest zatem skutkiem obecności całkowicie solwatowanych kationów lub dikationów obok zagregowanych polianionów.

Asocjacje w obecności wody

Właściwości soli z anionami Hückla, zwłaszcza LiTDI, są przedmiotem badań także innych zespołów. Uwagę zwróciła możliwość zastosowania ich jako tzw. „water scavenger”, czyli dodatku pozwalającego na wychwytywanie śladów wody z układu. Proponowany w literaturze mechanizm opierał się jednak na błędnym założeniu dotyczącym stabilności termicznej hydratów LiTDI, a w rezultacie błędnej interpretacji danych spektroskopowych [34]. Połączenie badań strukturalnych, spektroskopowych oraz analizy termicznej doprowadziło do identyfikacji trzech faz krystalicznych hydratów. W temperaturze pokojowej stabilny jest trihydrat **1a** (rys. 22), który po utracie jednej cząsteczki wody przechodzi w dimer **2**. Nie udało się wyznaczyć struktury tego solwatu na podstawie badań rentgenostrukturalnych, jednak mogłam ją zaproponować na podstawie analizy widm Ramana i IR rejestrowanych powyżej 120°C (rys. 23). Hydrat ten wykazuje stabilność termiczną powyżej 200°C (rys. 22) i posiada pożądaną właściwość usuwania wody ze środowiska wodnego. [H13]



Rys. 22 (a) Krzywe TGA i DTGA procesu odwodnienia LiTDI·3H₂O przy szybkości grzania 10 °C /min, (b) widna 3D FT-IR wydzielonych gazów (c) widna FT-IR pary wodnej zarejestrowane w 140 i 330 °C [H13].



Rys. 23

Widma FTIR hydratów LiTDI w zależności od temperatury

Praca nad hydrolizą solwatów LiTDI pozwoliła mi na zbudowanie kolejnej bazy danych, w tym przypadku dla solwatów posiadających w strukturze zarówno cząsteczki oligoeterów lub eterów koronowych, jak i wody. Stwierdziłam, że wiązania wodorowe pomiędzy cząsteczkami wody a anionami imitują oddziaływania anion- kation. Zarówno w roztworach wodnych, jak i w rozpuszczalnikach niewodnych podstawowym typem koordynacji kationu jest utworzenie kompleksu przez azot pierścienia imidazolowego (rys. 9, III). Obecność wiązań wodorowych pomiędzy grupami nitylowymi anionu a cząsteczkami wody (lub innego rozpuszczalnika protonowego) powoduje przesunięcie maksimum pasm ν_{CN} do pozycji typowej dla kompleksów utworzonych poprzez grupy nitylowe, dlatego też przy interpretacji widm elektrolitów zawierających wodę wskazana jest dogłębna znajomość możliwych sposobów koordynacji i staranna interpretacja wyników spektroskopowych.

Podsumowanie

Przedstawione w pracy wyniki badań spektroskopowych miały na celu wyjaśnienie zależności między sposobem tworzenia asocjatów w różnych rodzajach elektrolitów, a ich właściwościami elektrochemicznymi, takimi jak przewodnictwo jonowe i liczby przenoszenia jonów. W pracy swojej zajmowałam się z jednej strony asocjacjami w elektrolitach niewodnych zawierających proste, dobrze scharakteryzowane sole, jak LiClO_4 czy LiCF_3SO_3 , w obecności różnego rodzaju receptorów anionów [H1, H3, H4]. Stwierdziłam, że w tego typu układach niezbędne jest zbadanie oddziaływań pomiędzy wszystkimi ich składnikami i zwrócenie szczególnej uwagi na tworzenie kompleksów pomiędzy receptorem i rozpuszczalnikiem, konkurencyjne wobec oddziaływań receptor-anion. W przypadku elektrolitów stałych dodatkowo należy rozważyć skład fazowy, ponieważ nawet elektrolity o stosunkowo małej zawartości soli (O:Li powyżej 20) zawierają często kilka faz o różnym składzie. Analizując mapy Ramana stałych elektrolitów stwierdziłam, że stosowane przez nas receptory makrocykliczne wykazują silniejsze oddziaływania z anionami soli, niż z matrycą oligoeterową. Wniosek ten został potwierdzony przez badania oddziaływań w układach ciekłych zawierających te same receptory metodą spektroskopii NMR [A28].

W prowadzonych przeze mnie pracach nad elektrolitami zawierającymi sole nowego typu z anionami Hückla z powodzeniem zastosowałam rozwinięcie metody polegającej na badaniach rentgenostrukturalnych solwatów tych soli o wyniki analiz spektroskopowych oraz analizy termicznej otrzymanych dla tych samych solwatów [H8- H14, A80]. W pracy tej szczególnie istotne było **ściśle** skorelowanie wyników uzyskanych różnymi metodami oraz dążenie do otrzymania możliwie kompletnej bazy danych. Wyodrębnione układów pasm w widmach oscylacyjnych solwatów tych soli z rozpuszczalnikami niewodnymi oraz hydratami charakterystycznych dla typów koordynacyjnych anionów wykorzystałam następnie do analizy asocjacji jonowych zachodzących w układach ciekłych i polimerowych. Dzięki temu mogłam zaproponować sposób koordynacji w elektrolitach polimerowych, zarówno w fazie krystalicznej jak i amorficznej, wytłumaczyć mechanizm przewodnictwa w elektrolitach polimerowych zawierających sole o anionach tego typu [H8- H14, A77, A80], a także wyjaśnić działanie jednej z badanych soli (LiTDI) jako dodatku pochłaniającego wilgoć [H13].

Główne osiągnięcia i przyszłe cele badawcze

W serii publikacji H1-H14 przedstawiłam wypracowany przez siebie sposób analizy oddziaływań międzycząsteczkowych w układach o złożonym składzie fazowym. Zastosowanie mikroskopii Ramana pozwala rozróżnić typy asocjatów dominujące w poszczególnych obszarach elektrolitu i zidentyfikować fazy, w których skład wchodzi. Pozwala również stwierdzić, które z tych faz zanikają, a które tworzą się przy zmianie temperatury układu, dzięki czemu możliwe jest pełniejsze zrozumienie mechanizmu przewodnictwa w zależności od temperatury. Tę samą metodę zastosowałam przy badaniach przemian fazowych asocjatów soli litowych i sodowych, co pozwoliło

na wyodrębnienie faz niestabilnych w temperaturze pokojowej, jednak istotnych dla zrozumienia procesu asocjacji. Zastosowana metodyka jest użyteczna zwłaszcza w przypadku elektrolitów polimerowych, a także cieszących się od kilku lat dużym zainteresowaniem ciekłych, stężonych elektrolitów tzw. „solwatowych cieczy jonowych”. Szczególnie ciekawe spośród badanych układów okazały się superstężone elektrolity, takie, jak krystaliczny addukt $\text{Li}_2(\text{G4})_2^{2+}[\text{Li}_4\text{TDI}_6^{2-}]$. Sposób otrzymywania tego elektrolitu jest przedmiotem zgłoszenia patentowego WO 2016/157087. Zarówno w stanie krystalicznym, jak i po stopieniu w elektrolitach tych brak nieskoordynowanych anionów oraz wolnych cząsteczek rozpuszczalnika, co podwyższa przewodnictwo kationowe oraz zwiększa stabilność elektrochemiczną w porównaniu z powszechnie stosowanymi elektrolitami $\text{LiPF}_6/\text{EC}/\text{DMC}$. Obecnie znany jest tylko jeden inny elektrolit o podobnych właściwościach, $\text{Li}_2(\text{G4})_2^{2+}[\text{Li}_2(\text{BF}_4)_4^{2-}]$, niewykluczone jednak, że solваты tego rodzaju można będzie uzyskać z innymi solami litowymi

Za moje szczególne osiągnięcia uważam:

- *Wyjaśnienie mechanizmu działania makrocyclicznych receptorów anionów w elektrolitach polimerowych*
- *Wyjaśnienie mechanizmu dysocjacji soli posiadających aniony Hückla na podstawie opracowanej biblioteki charakterystycznych pasm w widmach Ramana krystalicznych solwatów tych soli,*
- *Wyjaśnienie wpływu składu fazowego stałych elektrolitów polimerowych dotowanych solami posiadającymi aniony heterocykliczne na właściwości przewodzące układu*
- *Wyjaśnienie mechanizmu działania hydratów LiTDI jako pochłaniaczy wilgoci w bezwodnych elektrolitach litowych*

Przedstawiona wyżej metoda określenia sposobu asocjacji może się okazać niewystarczająca w przypadku soli o anionach posiadających wiele grup funkcyjnych tego samego typu, jak 2,4,5-tricyanoimidazolek (TIM^-) oraz pentacyjanopropenek (PCP^-). W tym wypadku konieczne będzie wykorzystanie zarówno spektroskopii Ramana jak i w podczerwieni, wspartych metodami obliczeniowymi. W przyszłych pracach zamierzam zajmować się badaniem właściwości krystalicznych elektrolitów będących adduktami oligomerów tlenku etylenu (G4-G8) i soli litowych, takich jak bis (fluorometanosulfony) imidek litowy oraz nowych soli bezfluorowych, jak LiTIM i LiPCP . Zamierzam również zająć się badaniami nad procesem degradacji elektrolitów litowych i sodowych, w szczególności dotowanych solami o anionach heterocyklicznych pod wpływem takich czynników, jak temperatura czy wilgoć.

Literatura

- [1] R. M. Fuoss, C. A. Kraus, Properties of Electrolytic Solutions. IV. The Conductance Minimum and the Formation of Triple Ions Due to the Action of Coulomb Forces, *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, 55, 2387–2399
- [2] G.J. Janz, K. Balasubrahmanyam, B. G. Oliver, Ionic association in electrolyte solutions: Criteria of electrical conductance and vibrational spectroscopy, *J. Chem. Phys.* 51 (1969) 5723-5724
- [3] G. J. Janz, D. W. James. Raman Spectra and Ionic Interactions in Molten Nitrates, *J. Chem. Phys.* 35 (1961) 739-744
- [4] S.C.Wait Jr., A.T Ward, Ionic association in molten AgNO₃, *J. Chem. Phys.*(44) 1966, 448-450
- [5] H. L. Yeager, H. Reid, Spectroscopic studies of ionic association in propylene carbonate, *J. Phys. Chem.* 1976, 80, 850-853
- [6] S.-D. Han, S.-H. Yun, O. Borodin, D.M. Seo, R.D. Sommer, V.G. Young, W.A. Henderson, Solvate structures and computational/spectroscopic characterization of LiPF₆ electrolytes, *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119, 8492-8500
- [7] J. Grondin, D. Talaga, J.-C. Lassègues, W.A. Henderson, LiClO₄ electrolyte solvate structures, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2004, 6, 938-944
- [8] R. Frech, C.P. Rhodes, M. Khan, A comparison of local structures in crystalline P(EO)₃LiCF₃SO₃ and glyme-LiCF₃SO₃ systems, *Macromol. Symp.*, 2002, 186, 41-49
- [9] W.A. Henderson, F. McKenna, M.A. Khan, N.R. Brooks, V.G. Young Jr., R. Frech, Glyme-lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide and glyme- lithium bis(perfluoroethanesulfonyl)imide phase behavior and solvate structures, *Chem. Mater.* 2005, 17, 2284-2289
- [10] W. A. Henderson, N. R. Brooks, W. W. Brennessel, V. G. Young, Triglyme–Li⁺ Cation Solvate Structures: Models for Amorphous Concentrated Liquid and Polymer Electrolytes (I) *Chem. Mater.*, 2003, 15, 4679–4684
- [11] W. A. Henderson, Crystallization Kinetics of Glyme-LiX and PEO-LiX Polymer Electrolytes, *Macromolecules*, 2007, 40, 4963-4971
- [12] D.M. Seo, P. D. Boyle, J. L. Allen, S.- D. Han, E. Jónsson, P. Johansson, W. A. Henderson, Solvate structures and computational/spectroscopic characterization of LiBF₄ electrolytes, *J. Phys. Chemistry C*, 2014, 118, 18377-18386
- [13] D. M. Seo, P. D. Boyle, R. D. Sommer, J. S. Daubert, O. Borodin, W. A. Henderson, Solvate structures and spectroscopic characterization of LiTFSI electrolytes, *J. Phys. Chem.*, 2014, B, 118, 13601-13608
- [14] W.A., Henderson, Glyme-lithium salt phase behavior, *J. Phys. Chem. B*, 2006, 110, 13177-13183
- [15] C. Zhang, D. Ainsworth, Y. G. Andreev, P.G., Bruce, Ionic conductivity in the solid glyme complexes [CH₃O(CH₂CH₂O)_nCH₃]:LiAsF₆ (n = 3,4), *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 8700-8701
- [16] T. Mandai, K. Yoshida, S. Tsuzuki, R. Nozawa, H. Masu, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, Effect of Ionic Size on Solvate Stability of Glyme-Based Solvate Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B*, 2015, 119, 1523-1534
- [17] T. Morawitz, H.-W. Lerner, M. Bolte, Bromido(12-crown-4) lithium *Acta Cryst.*, 2007, 63, m1923
- [18] K. Reuter, G. Thiele, T. Hafner, F. Uhlig, C. von Hänisch, *Chem. Commun.*, 2016, 52, 13265
- [19] D. M. Seo, T. Afroz, J. L. Allen, P. D. Boyle, P. C. Trulove, H. C. De Long, W. A. Henderson, Structural Interactions within Lithium Salt Solvates: Cyclic Carbonates and Esters *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118, 25884
- [20] D. W. McOwen, D. M. Seo, O. Borodin, J. Vatamanu, P. D. Boyle, W. A. Henderson, Concentrated electrolytes: decrypting electrolyte properties and reassessing Al corrosion mechanisms, *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7, 416-426
- [21] P. Y. Zavalij, S. Yang, M. S. Whittingham, Structural chemistry of new lithium bis(oxalato)-borate solvates, *Acta Cryst.* 2004., B60, 716-724
- [22] K. Ueno, K. Yoshida, M. Tsuchiya, N. Tachikawa, K. Dokko, M. Watanabe, Glyme–Lithium Salt Equimolar Molten Mixtures: Concentrated Solutions or Solvate Ionic Liquids? *J. Phys. Chem. B* 2012, 116, 11323–11331
- [23] S. Terada, H. Susa, S. Tsuzuki, T. Mandai, K. Ueno, K. Dokko, M. Watanabe, Glyme–Sodium Bis(fluorosulfonyl)amide Complex Electrolytes for Sodium Ion Batteries *J. Phys. Chem. C* 2018, 122, 16589–16599

- [24] Y. Kitazawa, K. Iwata, R. Kido, S. Imaizumi, S. Tsuzuki, W. Shinoda, K. Ueno, T. Mandai, H. Kokubo, K. Dokko, M. Watanabe, Polymer Electrolytes Containing Solvate Ionic Liquids: A New Approach to Achieve High Ionic Conductivity, Thermal Stability, and a Wide Potential Window, *Chem. Mater.* 2018, 30, 252-261
- [25] D.Y. Oh, Y. J. Nam, K. H. Park, S. H. Jung, S.-J. Cho, Y. K. Kim, Y.-G. Lee, S.-Y. Lee, Y.S. Jung, Excellent Compatibility of Solvate Ionic Liquids with Sulfide Solid Electrolytes: Toward Favorable Ionic Contacts in Bulk-Type All-Solid-State Lithium-Ion Batteries, *Adv. Energ. Mat.* 2015, 5, art. no. 1500865
- [26] C. Zhang, S. C. Lilley, D. Ainsworth, E. Staunton, Y. G. Andreev, A. M. Z. Slawin, P. G. Bruce, Structure and Conductivity of Small-Molecule Electrolytes $[\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{CH}_3]:\text{LiAsF}_6$ ($n = 8-12$) *Chem. Mater.*, 2008, 20, 4039-4044
- [27] C. Zhang, Z. G. Andreev, P. G. Bruce, Crystalline Small-Molecule Electrolytes, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2007, 46, 2848-2850
- [28] S. Seki, N. Serizawa, K. Takei, S. Tsuzuki, Y. Umebayashi, Y. Katayama, T. Miura, K. Dokko, M. Watanabe, Effects of non-equimolar lithium salt glyme solvate ionic liquid on the control of interfacial degradation in lithium secondary batteries, *RSC Adv.*, 2016, 6, 33043–33047
- [29] H. S. Lee, Z. F. Ma, X. Q. Yang, X. Sun, J. McBreen, Synthesis of a Series of Fluorinated Boronate Compounds and Their Use as Additives in Lithium Battery Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 2004, 151, A1429-A1435
- [30] H. S. Lee, X. Sun, X. Q. Yang, J. McBreen, Synthesis and Study of New Cyclic Boronate Additives for Lithium Battery Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 2002, 149, A1460-A1465
- [31] P. Johansson, S. Beranger, M. Armand, H. Nilsson, P. Jacobsson, Spectroscopic and theoretical study of the 1,2,3-Triazole-4,5-dicarbonitrile anion and its lithium ion pairs, *Solid State Ionics*, 2003, 156, 129-139
- [32] C. Zhang, S. Gamble, D. Ainsworth, A. M. Z. Slawin, Y. G. Andreev, P. G. Bruce, Alkali metal crystalline polymer electrolytes, *Nature Materials*, 2009, 8, 580-584
- [33] Y. G. Andreev, P. G. Bruce, Using crystallography to understand polymer electrolytes, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2001, 13, 8245–8255
- [34] C. Xu, S. Renault, M. Ebadi, Z. Wang, E. Björklund, D. Guyomard, D. Brandell, K. Edström, T. Gustafsson, LiTDI: A Highly Efficient Additive for Electrolyte Stabilization in Lithium-Ion Batteries, *Chem. Mater.*, 2017, 29, 2254-2263

Spis używanych skrótów

12C4- eter koronowy 12-korona-4
15C5- eter koronowy 15-korona-5
18C6- eter koronowy 18-korona-6
SSIP- para jonowa separowana rozpuszczalnikiem, „wolny jon”
AGG- agregat jonowy
AN- acetonitryl
CIP- para jonowa kontaktowa
CX2- 5,11,17,23-tetra-p-tert-butyl-25,27-bis(((N-p-nitrofenylo) moczni) butyl) oksy)-26, 28-
dipropoksykaliks[4]aren
DMC- węglan dimetylu
DMSO- dimetylosulfotlenek
DN- liczba donorowa
DSC- skaningowa kalorymetria różnicowa
EC- węglan etylenu
FTir- spektroskopia w podczerwieni z transformacją Fouriera
G1- eter dimetylowy glikolu etylenowego
G2- eter dimetylowy glikolu dietylenowego
G3- eter dimetylowy glikolu trietylenowego
G4- eter dimetylowy glikolu trietylenowego
LiBETI- imidek kwasu bis (pentafluoroetanosulfonowego)
LiBOB - bis (szczawianoboran) litu
LiDCTA- 4,5-dicyjanotriazolek litu
LiTFSI- imidek kwasu bis (trifluorometanosulfonowego)
LiPDI-2-pentafluorotylo-4,5-dicyjanoimidazolek litu
LiTDI- 2-trifluorometylo-4,5-dicyjanoimidazolek litu
LiTIM- 2,4,5-tricyjanoimidazolek litu
NaDCC- 2-chloro-4,5-dicyjanoimidazolek sodu
NaPDI- 2-pentafluorotylo-4,5-dicyjanoimidazolek sodu
NaTCP- 2,3,4,5-tetracyjanopiroleki sodu
NaTDI- 2-trifluorometylo-4,5-dicyjanoimidazolek sodu
NaTIM- 2,4,5-tricyjanoimidazolek sodu
PC- węglan propylenu
PEO- poli (tlenek etylenu)
PEODME- eter dimetylowy poli (glikolu etylenowego)
TGA- termograwimetria
THF- tetrahydrofuran

Dorobek naukowy obejmujący lata 1996-2018 – zestawienie

liczba publikacji z listy filadelfijskiej: **96** (w 14 jestem autorem korespondencyjnym), w tym 15 przed uzyskaniem stopnia doktora.

sumaryczny IF publikacji: **290,824** (WoS, z roku publikacji), w tym 28,659 przed uzyskaniem stopnia doktora.

cytowania bez autocytowań: **1349** (WoS)

cytowania (łącznie): **1525** (WoS)

indeks Hirscha: **21** (WoS)

indeks Hirscha (bez autocytowań): 17 (WoS)

wystąpienia konferencyjne: 6 (krajowe i międzynarodowe)

Spśród tych prac 14 stanowi cykl publikacji powiązanych tematycznie (H1-H14), który przedstawiam jako osiągnięcie naukowe w celu otrzymania stopnia doktora habilitowanego, powołując się na art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 65, poz. 595 ze zmianami). W 5 publikacjach jestem autorem korespondencyjnym.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych (artystycznych).

Pracę naukową nad badaniem elektrolitów polimerowych rozpoczęłam w 1997 roku w ramach mojej pracy doktorskiej, prowadzonej pod kierunkiem prof. dr hab. Władysława Wieczorka. Dotyczyła ona badania mechanizmu przewodnictwa niewodnych elektrolitów przewodzących protonowo, w których matryce stanowiły poli (fluorek winylidenu) oraz kopolimery metakrylanów metylu i glicydyli. Jej wyniki opisałam w mojej pracy doktorskiej, były one ponadto podstawą dziewięciu artykułów z listy JRC [A4-A5, A8-A14] w moim dorobku, z których w trzech byłam autorem korespondencyjnym. Równolegle uczestniczyłam w badaniach nad elektrolitami litowymi, prowadzonymi w zespole profesora Władysława Wieczorka, a rozpoczętych już w latach osiemdziesiątych XX wieku w ówczesnym Zakładzie Chemii Ciała Stałego. Wynikiem tej współpracy, w której odpowiedzialna byłam głównie za badania spektroskopowe, były między innymi trzy artykuły [A3, A6-A7] z listy JRC, do tej pory cytowane ponad dwustukrotnie. Tematyką tą, czyli analizą budowy matrycy polimerowej oraz wpływem oddziaływań międzycząsteczkowych w elektrolitach protonowych i litowych na właściwości elektrolitu zajmowałam się również w czasie mojego stażu postdoktorskiego, odbytego na wydziale fizyki University of Guelph (Ontario, Kanada) w grupie profesora Jamesa R. Stevensa, wykorzystując w tym celu szereg metod spektroskopowych, między innymi 2D hetero-TOCSY NMR, Field Gradient NMR oraz spektroskopię Ramana. Badania te pozwoliły określić przebieg reakcji i budowę matrycy polimerowej w zależności od stężenia kwasu fosforowego [A18] oraz wyjaśnić mechanizm przewodnictwa jonowego.[A20] W tym samym czasie, we współpracy z

zespołem profesora Wieczorka, zajmowałam się też badaniem oddziaływań w elektrolitach zawierających napełniacz nieorganiczny a także wpływem obecności grup końcowych na mechanizm asocjacji w elektrolitach z matrycą polieterową [A22, A23]. Po powrocie ze stażu zostałam zatrudniona na Wydziale Chemii Politechniki Warszawskiej w Zakładzie Technologii Ciała Stałego.

W pracy mojej wykorzystuję głównie techniki spektroskopowe, do badań zjawisk zachodzących w elektrolitach polimerowych. Wyniki mojej pracy zostały opublikowane w 96 artykułach. Znaczna ich część powstała we współpracy z naukowcami z innych ośrodków, np. Uniwersytetu Warszawskiego, Uniwersytetu Wrocławskiego, Instytutu Chemii Fizycznej PAN, Chalmers University of Technology, LRCS- University de Picardie Jules Verne, University of Guelph i Lawrence Berkeley National Laboratory. W pracach tych, oprócz podstawowej dla mnie tematyki związanej z oddziaływaniami międzycząsteczkowymi w elektrolitach, zajmowałam się wykorzystaniem metod spektroskopowych do badań materiałów węglowych (A36, A44, A45, A48), katalizatorów metaloorganicznych (A61, A69, A75), a nawet badań dzieł sztuki (A47, A56, A64, A81). Publikacje z lat 2009- 2010 stanowiły mój wkład do Nagrody Zespołowej II stopnia JM Rektora PW z roku 2010, z lat 2010-2011 były podstawą do Nagrody Indywidualnej II stopnia JM Rektora PW z roku 2012, zaś z lat 2016-2017 były moim wkładem do Nagrody Zespołowej I stopnia JM Rektora PW z roku 2018. Od kilkunastu lat prowadzę zajęcia związane z zastosowaniem technik spektroskopowych, w ramach Laboratorium Metod Badania Materiałów. Prowadziłam również zajęcia laboratoryjne w ramach przedmiotu Laboratorium Techniki Spektroskopowych i Laboratorium Syntezy, Charakteryzacji i Przetwórstwa Materiałów Funkcjonalnych, dla studiów II stopnia, oraz wykład Techniki Spektroskopowe (spektroskopia oscylacyjna). Prowadzę również zajęcia laboratoryjne z chemii nieorganicznej i chemii ogólnej dla pierwszego roku studiów dla Wydziałów Inżynierii Materiałowej, Fizyki oraz Inżynierii Chemicznej i Procesowej. Byłam promotorem 5 prac inżynierskich i 4 magisterskich. Prowadzę również zajęcia laboratoryjne z technik spektroskopowych dla studentów Materials Science and Electrochemistry (w języku angielskim). W ramach działalności popularyzatorskiej prowadziłam w latach 2008- 2010 zajęcia dla Uniwersytetu Dzieci oraz Szkoły Młodego Chemika.

