

Warszawa, 3.11.2022

mgr inż. Dorota Monikowska
Katedra Chemii i Technologii Polimerów
Wydział Chemiczny Politechniki Warszawskiej

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Modyfikacja elektrolitów polimerowych związkami boru i glinu o właściwościach kwasów Lewisa

Promotor: dr hab. inż. Ewa Zygadło-Monikowska, prof. uczelni

W niniejszej rozprawie przedstawiono wyniki badań mających na celu otrzymanie elektrolitów polimerowych o zwiększonym udziale przewodnictwa kationowego do zastosowania w ogniwach litowo-jonowych. Koncepcja pracy dotyczy syntezy soli litowych o ograniczonej mobilności anionów poprzez wzrost ich masy oraz zwiększenie delokalizacji ładunku z wykorzystaniem związków boru i glinu o właściwościach kwasu Lewisa. W tym celu otrzymano dwie grupy pochodnych: boranowe sole litu oraz kompleksy karboksylanów dietyloglinu z nieorganicznymi solami litu.

Pierwsza część pracy dotyczy syntezy i charakterystyki nowych boranowych soli litu zawierających grupy oksyetylenowe w postaci bis(karboksytrifluoroboranów) litu oraz tetraalkoksyboranów litu. Bis(karboksytrifluoroborany) litu otrzymano w reakcji karboksylanów litu z BF_3 . Otrzymane sole o masach cząsteczkowych 400 i 750 charakteryzują się dobrą stabilnością elektrochemiczną, ale ulegają reakcjom w obecności silnych zasad oraz wody. Sole te wykazują zdolność do ograniczenia procesu krystalizacji PEO, a ich zastosowanie, nawet w stężeniu powyżej 60% wag., pozwala na otrzymanie membran o korzystnych właściwościach mechanicznych: elastycznych i wytrzymałych. Tetraalkoksyborany litu zawierające grupy oksyetylenowe otrzymane w reakcji trialkoksyboranów z alkoholami litu wykazują niską temperaturę zeszklenia oraz topnienia ($T_g = -70^\circ\text{C}$, $T_m < 30^\circ\text{C}$). Niska przewodność jonowa czystych soli ($< 10^{-6}$ S/cm w 20°C) wynika z obecności grup oksyetylenowych, które oddziałują z kationami litu podobnie jak w elektrolitach polimerowych na bazie PEO.

Zastosowanie bis(karboksytrifluoroboranów) litu i tetraalkoksyboranów litu jako źródła jonów w stałych elektrolitach polimerowych (SPE) z PEO pozwala otrzymać elektrolity o korzystnych właściwościach mechanicznych i przewodności jonowej charakterystycznej dla

SPE. Liczby przenoszenia kationu litu, wynoszące od 0,58 do 0,94 w zależności od masy cząsteczkowej i rodzaju soli, świadczą o niskiej ruchliwości anionu w otrzymanych SPE.

Druga część pracy dotyczy syntezy karboksylanów dietyloglinu oraz ich zastosowania jako receptorów anionów w elektrolitach polimerowych, także z udziałem rozpuszczalników organicznych lub cząstek ceramicznych. Małocząsteczkowe, oligomeryczne i polimeryczne karboksylany glinu zawierające grupy oksyetylenowe otrzymano wykorzystując dostępne komercyjnie kwasy karboksylowe i dikarboksylowe oraz monoetery metylowe glikoli oksyetylenowych. Aby zapewnić kompatybilność związku glinu z inną niż PEO matrycą polimerową, tj. poli(fluorek winylidenu-*co*-heksafluoropropylen) otrzymano również pochodną z grupami fluorowanymi.

Właściwości mechaniczne oraz przewodność jonowa elektrolitów na bazie PEO zależy od właściwości zastosowanego związku glinu. Otrzymane karboksylany glinu wykazują zdolność do immobilizacji anionów soli $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$, która przejawia się podwyższeniem wartości liczby przenoszenia kationu litu w stałych elektrolitach polimerowych do wartości z zakresu 0,6–0,8. Związki glinu zawierające grupy oksyetylenowe są kompatybilne jedynie z PEO i matrycami o znacznym udziale grup oksyetylenowych. Z punktu widzenia właściwości mechanicznych, przewodności jonowej ($3 \cdot 10^{-6}$ S/cm w 20°C) oraz udziału kationów litowych w przenoszeniu ładunku ($t_{\text{Li}^+} = 0,71$) najlepsze właściwości charakteryzują elektrolity z K7, $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ i matrycą z poli(akrylanu eteru metylowego glikolu polioksyetylenowego) (PPEGMEA).

Przeprowadzono modyfikację powierzchni cząstek ceramicznych ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ i SiO_2) za pomocą karboksylanów dietyloglinu. Zastosowanie tak zmodyfikowanych cząstek jako dodatku do elektrolitów zawierających PEO i $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ skutkuje równomiernym rozproszaniem napełniacza w objętości elektrolitu. Pokrycie cząstek napełniacza cząsteczkami karboksylanów prowadzi do spadku t_{Li^+} w badanych elektrolitach, do poziomu typowego dla układów bez dodatków, co przypisano zawodom przestrzennym, które utrudniają dostęp anionów do powierzchni cząstek.

Próby wprowadzenia grup karboksylanu glinu do łańcucha polimerowego, z wykorzystaniem bursztynianu mono-2-(metakryloiloxy)etylu (MOES) prowadzą do otrzymania usieciowanych, nierozpuszczalnych produktów. Nierozpuszczalny produkt reakcji trietyloglinu z kopolimerem MOES z akrylanem 2-metoksyetylu zastosowano jako napełniacz do otrzymania kompozytowego elektrolitu z PEO. W zależności od procedury otrzymywania napełniacza można otrzymać dodatek o różnym kształcie, rozmiarze i stopniu zdyspergowania w matrycy, które wpływają na właściwości mechaniczne elektrolitu. Wartość liczby

przenoszenia kationu powyżej 0,85 wskazuje na wysoką efektywność polimerycznego karboksylanu glinu w oddziaływaniu z anionami soli.

Zbadano wpływ dodatku małowcząsteczkowych węglianów na przewodność jonową i t_{Li^+} elektrolitów polimerowych zawierających karboksylany glinu. Dodatek plastyfikatora powoduje wzrost przewodności jonowej przy jednoczesnym spadku wartości liczby przenoszenia kationów, co jest związane z rozpadem kompleksu karboksylan-sól na skutek oddziaływania z węglanem propylenu.

Słowa kluczowe: akumulatory litowo-jonowe, elektrolity polimerowe, boranowe sole litu, karboksylany glinu, liczba przenoszenia kationu litu