

Warszawa, dn. 3.09.2024 r.

mgr inż. Aneta Zofia Majcher
Katedra Chemii Nieorganicznej
Wydział Chemiczny
Politechnika Warszawska

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ
pt. „Stale i żelowe elektrolity zawierające receptory anionów i kationów”

promotor: dr hab. inż. Aldona Zalewska, prof. uczelni

Przemysł bateryjny jest jedną z pręźnie rozwijających się gałęzi gospodarki. Biorąc pod uwagę rosnący wzrost zużycia energii [1], poszukuje się nowych rozwiązań, aby sprostać potrzebom i oczekiwaniom użytkowników. Wprowadza się także coraz to nowe modyfikacje dotychczasowych układów - w tym ogniw litowych i litowo-jonowych w celu poprawy parametrów ich pracy [2,3].

W ramach niniejszej rozprawy wykonano badania mające na celu wyznaczenie właściwości fizykochemicznych dwóch grup polimerowych elektrolitów. Pierwsza grupa obejmowała żelowe polimerowe elektrolity oparte na kopolimerze poli(fluorku winylidenu z heksafluoropropylenem) (PVdF/HFP) z solami litu w rozpuszczalnikach organicznych i ich mieszaninach. Układy te były modyfikowane za pomocą napełniaczy ceramicznych jak i receptora kationów – eteru koronowego 12-korona-4 oraz receptora anionów 1,1',1'' - (2,2',2'' - nitrylotris(etan-2,1-diylo))tris(3-fenylomocznik). Drugą grupą układów były stałe polimerowe elektrolity oparte na poli(tlenku etylenu) (PEO) zawierających sole litu oraz modyfikowane za pomocą wcześniej wspomnianych receptorów.

W odniesieniu do wspomnianych układów wyznaczono: przewodność jonową, liczby przenoszenia kationu litu, stabilność granicy faz elektrolit-elektroda litowa przy użyciu Elektrochemicznej Spektroskopii Impedancyjnej (EIS) oraz stabilność termiczną z wykorzystaniem Różnicowej Kalorymetrii Skaningowej (DSC). Wybrane układy poddano także cyklowi ładowania-rozładowania i dokonano analizy powierzchni polimerowych membran i elektrod litowych przy użyciu Skaningowej Mikroskopii Elektronowej (SEM).

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że w przypadku układów opartych na poli(fluorku winylidenu z heksafluoropropylenem) dodatek receptora anionów

przyczynia się do stabilizacji wartości oporu warstwy pasywnej i oporu elektrolitu, obniżenia wartości przewodności jonowej w przypadku układów z węglanem propylenu i wzrostu przy zastosowaniu mieszaniny rozpuszczalników. Najwyższe wartości przewodności jonowej osiągnięto dla układu z LiPF_6 w mieszaninie PC/DEC (1:1) z 20 mmol receptora ($\sigma_{20^\circ\text{C}} = 8,32 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$), zaś najwyższe średnie wartości liczb przenoszenia kationu litu odnotowano dla układu z LiPF_6 w węglanie propylenu z dodatkiem receptora w ilości 10 mmol ($\bar{t}_+ = 0,240$). Natomiast układ z LiPF_6 w węglanie propylenu z dodatkiem receptora anionów w ilości 50 mmol charakteryzuje się największą stabilnością (przez 30 dni) oraz praktycznie stałą wartością oporu elektrolitu wynoszącą przez cały okres pomiarów ok. 100 Ω . Z kolei dodatek receptora kationów w połączeniu z dodatkiem napełniacza ceramicznego wpływa na wzrost wartości przewodności jonowej, stabilizację oraz obniżenie wartości oporu warstwy pasywnej. Najwyższe wartości przewodności jonowej osiągnięto dla układów z LiClO_4 w mieszaninie rozpuszczalników PC/DEC (1:1) bez dodatku receptora kationów oraz z dodatkiem 200 mmol eteru koronowego i membranami bez dodatku napełniaczy ceramicznych, $\sigma_{20^\circ\text{C}} = 1,05 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ oraz z LiNTf_2 w węglanie propylenu i 500 mmol receptora kationów z membranami zawierającymi modyfikowany powierzchniowo tlenek tytanu(IV), $\sigma_{20^\circ\text{C}} = 7,59 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Zaś najwyższe średnie wartości liczb przenoszenia kationu litu uzyskano dla układu z LiClO_4 z 200 mmol receptora kationów w mieszaninie rozpuszczalników PC/DEC (1:1) i membranami polimerowymi z niemodyfikowanym tlenkiem tytanu(IV) $\bar{t}_+ = 0,572$ oraz z LiNTf_2 z 50 mmol receptora w mieszaninie rozpuszczalników PC/DEC (1:1) i membranami polimerowymi bez dodatku napełniaczy ceramicznych, $\bar{t}_+ = 0,329$. Ponadto stwierdzono, że rodzaj zastosowanej soli litu oraz rozpuszczalnika bądź mieszaniny rozpuszczalników ma wpływ na stabilność warstwy pasywnej układu poddanemu cyklom ładowania i rozładowania.

W odniesieniu do układów opartych na poli(tlenku etylenu) stwierdzono, że dodatek receptora anionów nie powoduje istotnego wpływu na właściwości polimerowych elektrolitów opartych na PEO a nawet może przyczyniać się do spadku wartości przewodności jonowej czy liczb przenoszenia kationu litu. Najwyższą wartość przewodności jonowej spośród układów, dla których badano wpływ dodatku receptora anionów zaobserwowano dla układu z 10% mol. LiNTf_2 bez dodatku receptora anionów, wyniosła ona $\sigma_{20^\circ\text{C}} = 1,36 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, zaś najwyższą średnią wartość liczb przenoszenia kationu litu uzyskano dla układu z 10% mol. LiBF_4 bez dodatku receptora anionów, $\bar{t}_+ = 0,503$.

Natomiast dodatek receptora kationów przyczynia się do wzrostu wartości przewodności jonowej. Największą poprawę, wzrost prawie o jeden rząd wielkości, odnotowano w przypadku układu z 5% mol. LiClO_4 oraz 10% wag. receptora, $\sigma_{20^\circ\text{C}} = 2,09 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$. Zaś najwyższą średnią wartość liczb przenoszenia kationu litu uzyskano dla układu z 10% mol. LiBF_4 z dodatkiem receptora kationów w ilości 6% wag., $\bar{t}_+ = 0,624$. Ponadto układy zawierające sól LiNTf_2 bez względu na jej stężenie i obecność bądź nie dodatku receptora anionów lub kationów charakteryzują się wysokim stopniem amorficzności lub całkowitą amorficznością.

Słowa kluczowe: żelowe polimerowe elektrolity, stałe polimerowe elektrolity, receptor anionów, receptor kationów, eter koronowy

1. *Energy use per person* [online]. Our World in Data, 10.07.2022, [dostęp: 28 – 07 – 2023]. Dostępny w Internecie: <https://ourworldindata.org/grapher/per-capita-energy-use?time=2021>
2. Yao P., Yu H., Ding Z., Liu Y., Lu J., Lavorgna M., Wu J., Liu X., 2019, Review on Polymer-Based Composite Electrolytes for Lithium Batteries, *Frontiers in Chemistry*, **7**, 522.
3. Long L., Wang S., Xiao M., Meng Y., 2016, Polymer electrolytes for lithium polymer batteries, *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 10038-10069.

Anete Meyer