

# Rozprawa doktorska

mgr inż. Karol Michał Pożyczka

**Badanie zjawisk transportu jonów w elektrolitach polimerowych oraz polielektrolitach bazujących na poli(tlenku etylenu).**

Promotor  
dr hab. inż. Michał Marzantowicz, prof. uczelni

# Streszczenie

Celem pracy jest opisanie zjawisk transportu jonów litu w elektrolitach polimerowych oraz wyznaczenie charakterystycznych wielkości określających ten transport. Pierwszym typem zbadanych elektrolitów były tradycyjne układy otrzymane poprzez rozpuszczenie soli litu  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  w poli(tlenku etylenu). W drugim rodzaju elektrolitów wykorzystano boranowe soli litu, w których anion o strukturze oligomeru zawiera krótkie łańcuchy oksyetylenowe. Aniony tego typu wykazują właściwości polielektrolitu.

W pracy rozwinięto, w stosunku do powszechnie stosowanych, zarówno techniki pomiarów wartości wielkości elektrycznych charakteryzujących elektrolit jak i metody analizy danych. Ulepszono zaproponowaną w pracy magisterskiej autora procedurę pomiarową, Symmetric Polarization Procedure (SPP). Istotą procedury SPP jest wykonywanie dubletów pomiarów o wzajemnie przeciwnych znakach wymuszenia. Na procedurę SPP składają się pomiary chronoamperometryczne, chronopotencjometryczne oraz pomiary wykonane metodą spektroskopii impedancyjnej. Wprowadzone modyfikacje pozwalają na szybką weryfikację jakości danych i polepszają precyzję oszacowania wartości wielkości transportowych.

W pracy zaproponowano nowe podejście do analizy danych opisujących dyfuzję na ograniczonej długości. Nowa metoda analizy wykorzystuje do opisu transportu jonów równanie kinetyczne. Metoda ta pozwala na dokładne obliczenie współczynnika dyfuzji soli i innowacyjnie ilościowy opis zjawiska dyfuzji anomalnej (poprzez rząd relaksacji). Dzięki zastosowaniu tej metody rozpoznano i po raz pierwszy scharakteryzowano zachowanie subdyfuzyjne we wszystkich badanych elektrolitach.

Przedstawiono również cztery podejścia prowadzące do wyznaczenia kationowej liczby przenoszenia. Pokazano, jak wiedza na temat współczynnika dyfuzji soli, kationowej liczby przenoszenia i przewodności jonowej może być wykorzystana do oceny wydajności procesu transportu jonów w elektrolicie. Wskazano również, jak te wielkości mogą być wykorzystane do przybliżonego oszacowania prądu ograniczonego dyfuzją i odstępstwa od równania Nernsta-Einsteina.

Elektrolit polimerowy, zawierający sól  $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$  i poli(tlenek etylenu) zmieszanych w stosunku molowym EO:Li=16:1, w ogólnym rozrachunku stanowił najlepsze połączenie właściwości elektrochemicznych spośród wszystkich zbadanych w tej pracy elektrolitów. W szczególności w dolnym zakresie zastosowanych temperatur (ca. 70 °C) wykazywał najwyższą przewodność jonową i kationową oraz wysoką wartość maksymalnej gęstości prądu ograniczonego dyfuzją. Ciekawy, ze względu na wysoką wartości współczynnika dyfuzji soli i kationowej liczby przenoszenia, okazał się być także elektrolit sporządzony z użyciem nowo wytworzonej boranowej soli litu o długich na ok. 7 merów ramionach oligomerowych i stosunku molowym EO:Li=27.5:1.

## Osiągnięcia pracy:

- Zaproponowanie elektrochemicznej procedury pomiarowej, umożliwiającej szybkie potwierdzenie poprawności założeń poprzez ocenę oczekiwanej symetrii odpowiedzi.
- Nowo opracowane podejście do szacowania współczynnika dyfuzji soli i miary umiejscowienia w domenie dyfuzji anomalnej.
- Doświadczalne potwierdzenie subdyfuzyjnego ruchu jonów.

**Słowa kluczowe:** elektrolity polimerowe, współczynnik dyfuzji soli, kationowa liczba przenoszenia, dyfuzja anormalna, elektryczny obwód zastępczy, LiTFSI, sole boranowe litu, poli( tlenek etylenu).