

Opracowanie funkcjonalnych materiałów opartych na klatkach boranowych do magazynowania i przetwarzania energii

1,10-difunkcyjne pochodne anionu $[closo-B_{10}H_{10}]^{2-}$ są atrakcyjne do syntezy samoorganizujących się materiałów prętopodobnych o kontrolowanych właściwościach elektronicznych i fotofizycznym, oraz stopniu wewnątrzcząsteczkowych oddziaływań elektronowych. W części A rozprawy zbadano podstawową chemię 1,10-difunkcjonalizowanych pochodnych anionu closo-dekaboranu $[closo-B_{10}H_{10}]^{2-}$ w celu ułatwienia opracowania nowych jonowych materiałów funkcjonalnych.

Podstawienie nukleofilowena $[closo-B_{10}H_8-1,10-(IPh)_2]$ anionem CN^- i cząsteczką DMF dało odpowiednio pochodną dinitrylu $[closo-B_{10}H_8-1,10-(CN)_2]^{2-}$ i addukt DMF $[closo-B_{10}H_8-1,10-(OCHNMe_2)_2]$. Pochodne te miały służyć jako prekursorzy dla dikwasu $[closo-B_{10}H_8-1,10-(COOH)_2]^{2-}$ i pochodnej dihydroksylowej $[closo-B_{10}H_8-1,10-(OH)_2]^{2-}$. Próby hydrolizy lub redukcji dinitrylu niepowiodły się obserwowano brak reakcji lub tworzenie się złożonej mieszaniny produktów. Natomiast addukt DMF z sukcesem poddano hydrolizie, w wyniku czego otrzymano dimrówczan $[closo-B_{10}H_8-1,10-(OCHO)_2]^{2-}$, a następnie protonowaną pochodną dihydroksylowa $[closo-B_{10}H_8-1,10-(OH_2)_2]$, która była O-acylowana za pomocą $PhCOCl$. Określono strukturę krystaliczną i molekularną pięciu pochodnych za pomocą technik rentgenowskich i porównano je z innymi pochodnymi $[closo-B_{10}H_8-1,10-X_2]^{2-}$. Wyniki obliczeń DFT (B3LYP/TZVP) wykorzystano do sprawdzenia i skorelowania trendów w geometrii molekularnej i reaktywności dinitrylu i pośrednich pochodnych poprzez analizę wiązań, rozkładu ładunku i częstotliwości wibracji.

Co więcej, niedawno opracowaną w naszym laboratorium metodą do funkcjonalizacji wierzchołków anionu $[closo-B_{10}H_{10}]^{2-}$ wykorzystano do otrzymywania fotoaktywnych jonowych ciekłych kryształów z przestrajalnym międzycząsteczkowym przeniesieniem ładunku. W ten sposób zademonstrowano nowy paradygmat jonowych ciekłych kryształów wykazujących pasma przenoszenia ładunku o niskiej energii. Przygotowano cztery serie par jonowych składających się z 1,10-dipodstawionych pochodnych anionu $[closo-B_{10}H_{10}]^{2-}$ oraz podstawionych kationów pirydyniowych i zbadano ich właściwości termiczne i fotofizyczne. Wszystkie pary jonów pirydyniowych tworzą fazę smektyczną A (SmA) z temperaturami klarowania powyżej 200 °C i pasmem międzycząsteczkowego przeniesienia ładunku (CT) w roztworach stałych, ciekłych i

CH₂Cl₂. Maksimum pasma CT mieści się w zakresie od 320 do 510 nm, a jego położenie koreluje z różnicą energii granicznych orbitalów molekularnych (FMO) jonów (najwyższy zajęty orbital molekularny (HOMO) dla anionów i najniższy niezajęty orbital molekularny (LUMO) dla kationów), które z kolei dobrze korelują z parametrami podstawników σ_p . Obszerne obliczenia z zakresu teorii funkcjonału gęstości (DFT) i analizy dyfrakcji promieni rentgenowskich (XRD) uzupełniają wyniki eksperymentów.

Część B pracy koncentruje się na opracowaniu anizotropowych materiałów przewodzących jony na bazie anionu [*closo*-CB₁₁H₁₂]⁻ do zastosowania jako materiał elektrolitowy w akumulatorach litowo-ionowych. Wydajne i bezpieczne elektrolity stanowią wąskie gardło w rozwoju akumulatorów litowo-jonowych, a co za tym idzie, zrównoważonej mobilności. Oprócz niebezpieczeństwa eksplozji powstającej z powodu wysoce lotnego i łatwopalnego rozpuszczalnika organicznego, istnieją również problemy środowiskowe związane z konwencjonalnymi, toksycznymi, nieorganicznymi elektrolitami na bazie roztworów soli. Klastry boru są korzystne do stosowania jako sole litu w elektrolitach ze względu na ich doskonałą stabilność termiczną i elektrochemiczną oraz słabo koordynujący.

W związku z tym zbadano nową strategię dla anizotropowych ciekłych elektrolitów, w której anionem soli litowej jest 1,12-dipodstawiona pochodna [*closo*-CB₁₁H₁₂]⁻, która jest strukturalnie podobna do cząsteczek ciekłokrystalicznej matrycy gospodarza wykazującej fazy smektyczną C (SmC) i fazy nematyczną (N). Próbki elektrolitu przygotowano poprzez domieszkowanie soli litu w niejonowym nośniku ciekłokrystalicznym i zbadano metodami optycznymi, termicznymi, analizą rentgenowską metodą proszkową i spektroskopią impedancyjną w szerokim zakresie temperatur. Wyniki wykazały, że rosnące stężenia dodatków jonowych mają niewielki wpływ na stabilność mezofazy, ale rozszerzają lamelarną fazę SmA za pomocą kanałów przewodzących jony. Stwierdzono, że przewodnictwo jonowe nieuporządkowanej próbki elektrolitu wzrasta monotonicznie od 10⁻⁸ do 10⁻⁴ S cm⁻¹ wraz ze wzrostem temperatury i stężenia jonów litowo-jonowych. Analiza Arrheniusa danych dotyczących przewodnictwa ujawniła stopniowo malejącą energię aktywacji E_{aIC} , od fazy krystalicznej (~102 kJ mol⁻¹), przez fazy SmA (~70 kJ mol⁻¹) do fazy nematycznej (~30 kJ mol⁻¹). Określono, że okno stabilności elektrochemicznej elektrolitu o stężeniu 15% molowych wynosi od 1,3 do 4,6 V w stosunku do anody metalicznej Li.

Dodatkowo zbadano anizotropię transportu litowo-jonowego uporsdkowanej próbce elektrolitu, a wstępne wyniki wykazały, że przewodnictwo jonowe w kierunku prostopadłym wynosi do $0,09 \text{ mS cm}^{-1}$ w temperaturze 120°C , podczas gdy w kierunku równoległym wynosi ona zaledwie $0,04 \text{ mS cm}^{-1}$ w tej samej temperaturze. Zsyntetyzowano i przetestowano także pierwszy prototyp stałego elektrolitu polimerowego przeznaczonego do zastosowań w akumulatorach litowo-jonowych. Obejmowało to kilka etapów rozwoju, w tym szeroko zakrojoną syntezę i charakterystykę próbki ciekłokrystalicznego elektrolitu, równoległe uporsdkowanie próbki elektrolitu przy użyciu różnych metod obróbki powierzchni, fotopolimeryzację równoległe ustawionych ciekłokrystalicznych elektrolitów w celu wytworzenia stałych warstw polimerowych elektrolitów, a na koniec montaż ogniwa i testowanie baterii. Pomiary EIS (z ang. Electro Chemical Impedance Spectroscopy) przeprowadzone dla ogniw pastylkowych typu CR2032 zbudowanych przy użyciu częściowo uporsdkowanej próbki elektrolitu polimerowego wykazały wysoką rezystancję wewnętrzną w zakresie $\text{k}\Omega$. W tej części rozprawy podsumowano również najnowsze postępy w kierunku uzyskania całkowicie uporządkowanego elektrolitu polimerowego.