

Imię i nazwisko doktoranta: **Mohammad Ebrahimi**

STRESZCZENIE ROZPRAWY DOKTORSKIEJ

Dyscyplina naukowa: Chemia

Tytuł rozprawy doktorskiej: **Hybrydowe membrany elektrolitowe na bazie cieczy jonowej do ogniw paliwowych przewodzących proton**

Streszczenie rozprawy doktorskiej:

Ogniwa paliwowe z membraną protono-wymienną (PEMFC) cieszą się dużym zainteresowaniem zarówno w laboratoriach, jak i przemyśle, ponieważ PEMFC są klasyfikowane jako "zielone źródła energii". Polimerowa membrana jonowymienna (PEM) jest najważniejszą częścią PEMFC, odpowiadającą za przenoszenie protonów pomiędzy elektrodami. Nafion® jest najczęściej stosowanym polimerem do przygotowania PEM ze względu na swoje właściwości, takie jak dobra stabilność termiczna, mechaniczna i chemiczna oraz wysokie przewodnictwo jonowe. Polimer ten charakteryzuje się doskonałą wydajnością w niskich i umiarkowanych temperaturach i w warunkach wysokiego nawilżenia. Bardziej pożądana jest jednak praca w podwyższonej temperaturze (powyżej 80 °C) z uwagi na wyższe przewodnictwo elektryczne membrany. Niestety, w takich warunkach przewodność jonowa membrany Nafion® znacznie spada, głównie z powodu utraty pary wodnej. W celu rozwiązania tego problemu, do wytwarzania membran PEM pracujących w wyższych temperaturach i w warunkach ograniczonej wilgotności, wykorzystuje się cieczy jonowe (IL) jako nośnik protonów. Celem tej pracy doktorskiej była synteza termostabilnych i przewodzących cieczy jonowych i wykorzystanie ich jako dodatku do przygotowania membran przewodzących protony do zastosowań w PEMFC, w podwyższonej temperaturze.

Zsyntezowano protyczne cieczy jonowe (Pr-IL), zawierające różne aniony (na bazie [TFS], [TFA], [HS], [BUPH] i [EHPH]) oraz kationy ([DETA], [DEPA], [MIM] i [BIM]). Pr-IL wytworzono w reakcji neutralizacji kwasowo-zasadowej. Potwierdzenia struktury chemicznej zsyntetyzowanych Pr-IL dokonano za pomocą analizy NMR (¹H i ¹⁹F) i FTIR. Stwierdzono, że charakter IL ma silny wpływ na właściwości termiczne i elektrochemiczne otrzymanych IL. Ponadto zaobserwowano, że wpływ anionu na stabilność termiczną i przewodność jonową syntetyzowanych Pr-IL jest znacznie większy niż wpływ kationu. Wyniki analizy termogravimetrycznej (TGA) wykazały bezpośredni związek pomiędzy kwasowością kwasu a stabilnością termiczną IL. Stwierdzono, że IL na bazie [TFS] wykazywały najwyższą stabilność termiczną ($T_{deg} \sim 415-435$ °C) ze względu na wysoką kwasowość TFS ($pK_a \sim -14$). Stabilność termiczną można uszeregować następująco: [TFS] > [HS] > [EHPH] > [BUPH] > [TFA]. Pomiar przewodności jonowej prowadzono w dwóch cyklach grzania/chłodzenia i zaobserwowano, że uzyskane wartości w cyklach grzania i chłodzenia dla IL są sobie bliskie. Takie wyniki potwierdzają przewodnictwo jonowe zsyntezowanych IL. Ponadto zaobserwowano, że rodzaj anionu ma dominujący



wpływ na przewodnictwo jonowe syntetyzowanych Pr-IL. IL na bazie [TFS] wykazały najwyższe wartości przewodności jonowej ($\sim 34.5\text{--}63.7 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ w $150 \text{ }^\circ\text{C}$), ponieważ kwas trifluorometanosulfonowy jest silniejszym kwasem w porównaniu z innymi kwasami używanymi do syntezy IL. Na podstawie wyników można zaproponować następujący szereg przewodnictwa jonowego badanych anionów: $[\text{TFS}] > [\text{HS}] > [\text{TFA}] > [\text{BUPH}] > [\text{EHPH}]$. Uzyskane wyniki wykazały, że zsyntetyzowane Pr-IL mają duży potencjał do zastosowania w PEMFC. Jednakże ze względu na stan fizyczny IL nie jest możliwe zastosowanie ich jako elektrolitu w PEMFC. Aby uzyskać układ przewodzący jony, należy przygotować membrany kompozytowe (polimer zawierający przewodzącą ciecz jonową IL).

Membrany kompozytowe CAB/[DETA][TFS]-[DEPA][BUPH] przygotowano techniką inwersji faz. Membrany kompozytowe zawierające 0, 23, 33 i 41% wag. zawartości ILs (odpowiednio M_0 , M_1 , M_2 i M_3) przygotowano metodą inwersji faz. Obecność ILs w strukturze błony potwierdzono analizami FTIR i EDX. Analiza SEM wykazała jednorodną i gęstą strukturę membran M_0 i M_1 . Jednakże w przypadku membran M_2 i M_3 (zawierających 33 i 41% mas. Pr-IL) zmniejsza się homogeniczność struktury membrany. Analiza AFM ujawniła, że szorstkość powierzchni czystej membrany CAB wzrosła wraz ze wzrostem zawartości IL, z powodu niskiej kompatybilności pomiędzy [DETA][TFS] a polimerem CAB. Analiza termiczna wykazała niższą stabilność termiczną membran kompozytowych ($T_{\text{deg}} \sim 256\text{--}265 \text{ }^\circ\text{C}$) w porównaniu z czystą membraną CAB ($T_{\text{deg}} \sim 360 \text{ }^\circ\text{C}$). Membrana kompozytowa wykazywała również niższe wartości T_g w porównaniu z czystą membraną CAB, co potwierdza plastyfikujący wpływ IL. Próba rozciągania wykazała, że dodatek ILs spowodował zmniejszenie stabilności mechanicznej membrany kompozytowej w porównaniu z czystą membraną CAB, przy jednoczesnym wzroście elastyczności membrany. Membrany kompozytowe wykazały dobrą przewodność jonową ($0.1\text{--}1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ w temperaturze $120 \text{ }^\circ\text{C}$) i stwierdzono, że wzrost stężenia ILs z 23 do 41% wag. powodował wzrost przewodności jonowej membran kompozytowych dzięki wzrostowi ilości obszarów przewodzących w strukturze membrany. Ponadto, przewodność jonowa membrany wzrosła poprzez podniesienie temperatury roboczej z 25 do $120 \text{ }^\circ\text{C}$, dzięki zwiększeniu ruchliwości jonów. Membrana M_3 wykazała najwyższą przewodność jonową wynoszącą $0.443 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ w temperaturze $120 \text{ }^\circ\text{C}$ bez obecności wilgoci. Wykazano stabilną przewodność jonową membran kompozytowych (M_1 , M_2 i M_3) w temperaturze $100 \text{ }^\circ\text{C}$ podczas 24-godzinnego testu, potwierdzając możliwość wykorzystania membrany kompozytowej CAB/[DETA][TFS]-[DEPA][BUPH] do długotrwałego użytkowania w HT-PEMFC. Stwierdzono, że przewodzenie protonów odbywa się według mechanizmu Grotthussa, gdyż obliczone $E_a > 14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Wyniki potwierdzają, że wytworzone membrany kompozytowe CAB/[DETA][TFS]-[DEPA][BUPH] mogą być praktycznie wykorzystane w elektrodializie i w ogniwach paliwowych.

.....
podpis doktoranta