

Podsumowanie pracy doktorskiej

Autor pracy doktorskiej: Carolina Cruz Cradona

Promotor: Prof. dr hab. Alina Ciach

Drugi promotor: Prof. Enrique Lomba

Temat pracy doktorskiej: Effects of confinement on ionic liquids (Wpływ ograniczonej przestrzeni na ciecze jonowe)

Data przygotowania niniejszego podsumowania: 07-06-2021

Ciecze jonowe i ich mieszaniny przyciągają uwagę badaczy jako rozpuszczalniki w tzw. zielonej chemii, nauce o powierzchniach i chemii fizycznej ze względu na ich znakomite własności takie jak szeroki przedział stabilności elektrochemicznej i termicznej, niskie ciśnienie pary i możliwość uzyskania pożądanych własności poprzez ich mieszanie. Jedno ze swoich najważniejszych zastosowań ciecze jonowe znajdują w projektowaniu i rozwoju urządzeń gromadzących energię, takich jak ogniwa paliwowe, baterie i super-kondensatory, gdzie są one zwykle zawarte w materiale porowatym, lub z nim sąsiadują. Mimo to, termodynamiczne i strukturalne własności cieczy jonowych i ich mieszanin z obojętnym rozpuszczalnikiem nie są w pełni poznane. Ponadto, tego typu układy wykazują interesujące własności w pobliżu przejść fazowych, jednak wciąż brak teorii prawidłowo przewidującej przejścia fazowe mieszanin cieczy jonowej w ograniczonej przestrzeni. Trudności w modelowaniu teoretycznym wynikają z niejednorodności i współzawodnictwa efektów entropowych, oddziaływań dyspersyjnych i długozasięgowych oddziaływań Coulomba.

Niniejsza rozprawa doktorska poświęcona jest teoretycznemu opisowi mieszaniny cieczy jonowej i cieczy obojętnej w pobliżu przejścia fazowego mieszalności. W tym celu rozwinięty został teoretyczny model typu pola średniego i zastosowany następnie do badanej mieszaniny ograniczonej przez selektywne elektrody. W modelu uwzględniane są siły elektrostatyczne, krótkozasięgowe siły dyspersyjne i efekty entropowe, w których zastosowano dwa przybliżenia dla opisu wykluczonej objętości, mianowicie przybliżenia Carnahana-Starlinga i gazu sieciowego. Ponadto, selektywność elektrod opisywana jest parametrem nazwanym 'jonofilowość' (ionophilicity), który mierzy różnicę w przyciąganiu jonów lub cząsteczek rozpuszczalnika przez powierzchnię. Przy powyższych założeniach został wyprowadzony funkcjonal wielkiego potencjału termodynamicznego, a następnie z warunku minimum zostały wyprowadzone równania Eulera-Lagrange (EL) dla profili nadmiarowej gęstości jonów i gęstości ładunku. Zaproponowane zostały analityczne i numeryczne podejścia do rozwiązania równań EL i stwierdzono, że analityczne przybliżenie perturbacyjne jest zgodne z wynikami numerycznymi tylko dla małych napięć. W związku z tym, dla szerokich przedziałów napięć w dalszej analizie stosowane były wyniki numeryczne.

Rozważane były dwa przypadki. W pierwszym, mieszanina znajdowała się w kontakcie z pojedynczą elektrodą. Pokazaliśmy, że prócz znanych kształtów krzywej pojemności różniczkowej, zwanych 'camel' i 'bell', występuje pojemność o kształcie ptaka w locie 'bird' z trzema maximami w funkcji potencjału, która pojawia się w pobliżu separacji faz. Ponadto pokazaliśmy, że choć pojemność o kształcie 'camel' występuje w rozcieńczonych elektrolitach, może pojawić się też w elektrolicie skondensowanym, pod warunkiem że elektroda silnie przyciąga cząsteczki rozpuszczalnika. Jeśli chodzi o efekty temperaturowe, zaobserwowaliśmy, że pojemność rośnie

gdy temperatura zbliża się do temperatury przejścia fazowego i towarzyszy temu efektowi wzrost zgromadzonej energii.

W drugim przypadku badaliśmy mieszaninę cieczy jonowej i rozpuszczalnika w szczelinowym porze o szerokości większej od kilku średnic jonów i odkryliśmy, że w układzie tym zachodzi przejście kapilarnej jonizacji, gdzie szczelina spontanicznie jonizuje lub dejonizuje się wskutek infinitezimalnych zmian temperatury, szerokości lub potencjału na elektrodzie. Pokazaliśmy, że kapilarna jonizacja może być wywołana wzrostem napięcia i co ciekawe, po tym przejściu fazowym następuje dejonizacja gdy napięcie nadal wrasta. Pokazaliśmy, że przejście kapilarnej jonizacji prowadzi do skokowych zmian zgromadzonego ładunku i energii, co może mieć praktyczne zastosowania w gromadzeniu energii i przetwarzaniu ciepła w energię.

Ponadto przeprowadzone zostały symulacje komputerowe metodą dynamiki molekularnej w celu zbadania efektów fluktuacji koncentracji dla uproszczonego modelu elektrolitu, gdzie mieszanina kul Lennarda-Jonesa składająca się z jednakowej ilości przeciwnie naładowanych kul i kul obojętnych, zawarta była między elektrodami tworzonymi przez równoległe warstwy grafenu. Wpływ bliskości przejścia fazowego mieszalności badany był na dwa sposoby: przy stałym potencjale i przy stałym ładunku na elektrodach. Zgodnie z wcześniejszymi wynikami teoretycznymi, otrzymaliśmy znaczny wzrost pojemności przy zbliżaniu się do przejścia fazowego w rozcieńczonym elektrolicie. Ten wzrost zmniejsza się przy wzroście gęstości jonów. Ponadto zaobserwowaliśmy, że przewidziana w naszej teorii pojemność o kształcie 'bird' pojawia się, gdy oddziaływania Lennarda-Jonsa są wzięte pod uwagę i mogą prowadzić do separacji faz.