

Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät

Institut für Chemie

Fachgebiet: *Chemie*

Betreuer: Prof. Dr. Ralf Ludwig
Ihr Name: Jule Kristin Philipp-Taube
(e-mail: jule.philipp@uni-rostock.de)

Water in Solvate Ionic Liquids: Elucidating Structure–Property Relationships Towards Novel Battery Electrolytes

Englische Zusammenfassung

There is a growing demand for advanced battery electrolytes for the efficient and safe storage of renewable energy. This dissertation investigates highly concentrated glyme-based electrolytes for lithium batteries using molecular dynamics simulations and complementary experimental techniques. Binary mixtures of lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ($[\text{Li}][\text{NTf}_2]$) and triglyme (G3), as well as water-diluted mixtures, are studied to establish composition–structure–property relationships.

For the binary systems, increasing salt concentration transforms the lithium coordination environment from twofold G3 coordination to highly stable $[\text{Li}(\text{G3})]^+$ chelate complexes in the equimolar mixture. At higher salt concentrations, persistent contact ion pairs and ionic aggregates form, resulting in reduced ion transport.

The equimolar $[\text{Li}(\text{G3})][\text{NTf}_2]$ electrolyte is identified as the composition with the strongest solvate ionic liquid (SIL) character and, in the second part of this work, is diluted with controlled amounts of water to improve ionic transport. Upon addition of up to two water equivalents per lithium cation, water is incorporated into the chelate complexes, enhancing ionic transport while largely preserving the favourable electrochemical properties of the SIL. These compositions are introduced as the novel class of *water-in-solvate ionic liquid (WISIL)* electrolytes. Further dilution leads to the gradual disintegration of the G3 chelate complexes and the formation of extended water clusters, resulting in increasingly bulk-like aqueous behaviour and reduced electrochemical stability.

Deutsche Zusammenfassung

Der steigende Bedarf an fortschrittlichen Batterieelektrolyten zur effizienten und sicheren Speicherung erneuerbarer Energien erfordert die Entwicklung geeigneter Elektrolytsysteme. Diese Dissertation untersucht hochkonzentrierte Elektrolyte für Lithiumbatterien auf Glyme-Basis mithilfe molekular-dynamischer Simulationen und ergänzender experimenteller Methoden. Hierzu werden binäre Mischungen aus Lithiumbis(trifluormethansulfonyl)imid ($[\text{Li}][\text{NTf}_2]$) und Triglyme (G3) sowie mit Wasser verdünnte Mischungen untersucht, um Zusammenhänge zwischen Zusammensetzung, Struktur und Eigenschaften zu etablieren.

Für die binären Systeme zeigt sich, dass eine zunehmende Salzkonzentration die Lithium-Koordinationsumgebung von einer zweifachen G3-Koordination hin zu hochstabilen $[\text{Li}(\text{G3})]^+$ -Chelatkomplexen in der äquimolaren Mischung verändert. Bei höheren Salzkonzentrationen bilden sich persistente Kon-taktionenpaare und ionische Aggregate, was zu einem verringerten Ionentransport führt.

Der äquimolare Elektrolyt $[\text{Li}(\text{G3})][\text{NTf}_2]$ wird als die Zusammensetzung mit dem stärksten Charakter einer solvatisierten ionischen Flüssigkeit (SIL) identifiziert und im zweiten Teil dieser Arbeit mit kontrollierten Mengen an Wasser verdünnt, um den Ionentransport zu verbessern. Bei Zugabe von bis zu zwei Wasseräquivalenten pro Lithiumkation wird das Wasser in die Chelatkomplexe eingebunden, wodurch der Ionentransport verbessert wird, während die vorteilhaften elektrochemischen Eigenschaften der SIL weitgehend erhalten bleiben. Diese Zusammensetzungen werden als neuartige Klasse von *Wasser-in-solvatisierter ionischer Flüssigkeit (WISIL)*-Elektrolyten eingeführt. Eine weitere Verdünnung führt zur schrittweisen Auflösung der G3-Chelatkomplexe und zur Bildung ausgedehnter Wassercluster, wodurch das Verhalten zunehmend dem verdünnter wässriger Lösungen annähert und die elektrochemische Stabilität abnimmt.