

Aneta Lewandowska  
Politechnika Poznańska  
Wydział Technologii Chemicznej

## Streszczenie rozprawy doktorskiej

### **„Synteza materiałów jonożelowych metodą fotopolimeryzacji tiol – en w obecności cieczy jonowych”**

Promotor rozprawy doktorskiej: dr hab. inż. Agnieszka Marcinkowska

Promotor pomocniczy: dr inż. Piotr Gajewski

Nieustanny rozwój cywilizacji wiąże się z rosnącym zapotrzebowaniem na materiały o polepszonych oraz nowych, nieznanych właściwościach. Dużo uwagi poświęca się urządzeniom do magazynowania energii ze względu na rosnące zapotrzebowanie na energię elektryczną, m. in. w pojazdach elektrycznych, mikroelektronice, urządzeniach biokompatybilnych czy elastycznej elektronice. Jednym z takich urządzeń jest kondensator elektrochemiczny, zbudowany z dwóch elektrod oddzielonych separatorem oraz elektrolitu. Zarówno materiał elektrodowy jak i elektrolit wpływają na jego wydajność. Wady elektrolitu, tj. parowanie rozpuszczalnika lub jego wyciek, powodują spadek wydajności kondensatora elektrochemicznego. Dlatego poszukuje się rozwiązań zapobiegających tym wadom. Jednym z nich jest stosowanie żelowych elektrolitów polimerowych (GPE) spełniających funkcje zarówno elektrolitu jak i separatora. Żelowe elektrolity polimerowe powinny charakteryzować się wysoką elastycznością, a jednocześnie mieć właściwości przewodzące oraz zachowywać stabilność wymiarową podczas pracy urządzenia. Materiałami, które wychodzą naprzeciw stawianym oczekiwaniom są jonozele polimerowe. Zaliczane są one do hybrydowych materiałów powstałych w wyniku immobilizacji cieczy jonowej w matrycy polimerowej. Taka budowa pozwala na zachowanie charakterystycznych właściwości cieczy jonowej, jak: przewodnictwo jonowe czy niska prężność par, przy równoczesnej utracie płynności. W związku z hybrydową strukturą jonożeli na ich właściwości wpływa zarówno budowa matrycy polimerowej, jak i cieczy jonowej, a oddziaływania między nimi są decydujące w utrzymaniu stabilnej wymiarowo struktury. Jonozele powinny charakteryzować się wysokim przewodnictwem jonowym ( $> 1 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), dobrą wytrzymałością mechaniczną, która pozwoli na uzyskanie GPE o jak najmniejszej grubości, tj. rzędu kilkudziesięciu mikrometrów, przy jednoczesnym braku wycieku elektrolitu z materiału, przekładając się tym samym na dobre parametry pracy kondensatora elektrochemicznego. Biorąc pod uwagę powyższe wymagania, w niniejszej pracy doktorskiej, na którą składa się cykl 6 publikacji monotematycznych, podjęto się badań nad zaprojektowaniem oraz syntezą materiałów jonożelowych mogących znaleźć zastosowanie jako GPE w kondensatorach elektrochemicznych. Do syntezy wybrano metodę *in situ*, która polega na polimeryzacji monomerów rozpuszczonych w cieczy jonowej i zaliczana jest do jednoetapowej reakcji „one-pot reaction”. Reakcje inicjowano fotochemicznie, co pozwoliło na prowadzenie procesu w temperaturze otoczenia, przy małym zużyciu energii, dodatkowo zapewniając krótki czas reakcji. Z doniesień literaturowych wynika, że do syntezy takich materiałów najczęściej stosowana jest polimeryzacja (met)akrylanów, która obok wielu zalet posiada również wady, jak: wrażliwość na tlen, skurcz polimeryzacyjny czy tworzenie heterogenicznej sieci polimerowej. W celu wyeliminowania tych wad wybrano metodę polimeryzacji tiol – en, która prowadzi do utworzenia homogenicznej sieci polimerowej oraz niewielkiego skurczu polimeryzacyjnego przy dużej szybkości reakcji. Dodatkowo dzięki obecności tiolu reakcja ta jest niewrażliwa na inhibicję tlenową.

Jonozele do zastosowań w kondensatorach elektrochemicznych powinny charakteryzować się zarówno dobrymi właściwościami mechanicznymi jak i przewodzącymi oraz brakiem wycieku elektrolitu. Dlatego w ramach pracy badano zarówno wpływ budowy monomerów, jak i cieczy jonowych oraz dodatkowo organicznego rozpuszczalnika i modyfikatorów na przebieg procesu polimeryzacji jak i właściwości otrzymanych jonożeli.

W pierwszym etapie przedkładanej dysertacji, którą stanowi cykl 6 monotematycznych publikacji, przeprowadzono badania wpływu budowy monomerów, zarówno tioli jak i enów, na kinetykę reakcji fotopolimeryzacji tiol – en oraz właściwości mechaniczne i przewodzące jonożeli. W publikacji **D-1 „The Influence of Monomer Structure on the Properties of Ionogels Obtained by Thiol – Ene Photopolymerization”** określono wpływ funkcyjności monomerów jak i ich struktury, tj. alifatycznej i aromatycznej enów oraz rzędowości tiolu, na przebieg reakcji polimeryzacji w cieczy jonowej jak i na właściwości jonożeli. Polarność stosowanych monomerów jak i cieczy jonowej wpływa na kinetykę i mechanizm polimeryzacji, który w przeprowadzonych badaniach był dyspersyjny. Dzięki temu otrzymano matryce polimerowe o strukturze połączonych mikrosfer o różnym stopniu koagulacji (wzrost koagulacji wiązał się z mniejszą funkcyjnością monomerów). To skutkowało wystąpieniem separacji faz polimer-IL wpływając na wzrost przewodnictwa jonowego jonożeli. Rozmiar i sposób łączenia mikrosfer polimerowych wpływa również na wytrzymałość na przebicie otrzymanych jonożeli. Przeprowadzone badania pozwoliły na wytypowanie układów o najlepszych właściwościach mechanicznych i przewodzących do syntezy GPE. Ze względu na powiązanie kinetyki reakcji jak i właściwości jonożeli z polarnością stosowanych związków opracowano metodykę wyznaczania solwatochromowych parametrów Kamleta-Tafta. W kolejnej publikacji **D-2 „Optimization of Ionogel Polymer Electrolytes Composition for their Best Performance in Electric Double Layer Capacitor”** zoptymalizowano skład jonożelu w kierunku otrzymania materiału łączącego wysokie przewodnictwo jonowe z dobrymi właściwościami mechanicznymi jak i odpowiednimi oddziaływaniami międzycząsteczkowymi, które z jednej strony pozwalają otrzymać układ z częściową separacją faz, a z drugiej zapobiegają wyciekowi elektrolitu. To pozwoliło na zredukowanie grubości jonożelu zastosowanego w kondensatorze elektrochemicznym i tym samym znaczne poprawienie jego gęstości mocy i energii oraz otrzymanie GPE o lepszych właściwościach niż opisywane w literaturze. Poprawę właściwości mechanicznych uzyskano przez wprowadzenie do kompozycji fotoutwardzalnej akrylanów, co wpłynęło na pojawienie się dodatkowego mechanizmu reakcji, tj. polimeryzacji łańcuchowej, obok polimeryzacji stopniowej.

W ramach kolejnego etapu badań określono wpływ drugiego składnika jonożelu, tj. cieczy jonowej, na kinetykę procesu fotopolimeryzacji tiol – en jak i właściwości jonożeli. W publikacji **D-3 „Ionogels Obtained by Thiol – Ene Photopolymerization – Physicochemical Characterization and Application in Electrochemical Capacitors”**, określono wpływ budowy stosowanych w elektrochemii imidazoliowych cieczy jonowych (kationy: [EMIm]<sup>+</sup>, [BMIm]<sup>+</sup>, aniony: [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, [OTf]<sup>-</sup>) na właściwości mechaniczne oraz przewodzące GPE, jak również zbadano ich wpływ na parametry pracy kondensatora EDLC. Przeprowadzone badania wykazały, że jonożele z cieczą jonową z anionem [NTf<sub>2</sub>]<sup>-</sup> charakteryzują się lepszymi właściwościami mechanicznymi i przewodzącymi, ze względu na silniejsze oddziaływania z matrycą polimerową, co skutkuje większą aglomeracją cząsteczek polimeru i tym samym większą powierzchnią łączenia mikrosfer polimerowych. Wyniki tych badań skorelowane są z parametrami Kamleta-Tafta. Następnie w publikacji **D-4 „Thiol-ene ionogels based on polymerizable imidazolium ionic liquids”** podjęto badania nad możliwością poprawy kompatybilności między składnikami jonożelu. W tym celu do kompozycji fotoutwardzalnej wprowadzono monomeryczne ciecze jonowe (MIL), które zaprojektowano i zsyntezowano w ramach pracy. Modyfikacja matrycy polimerowej dodatkiem MIL wpłynęła na poprawę oddziaływań polimer-IL zapobiegając wyciekowi cieczy jonowej nie tylko w temperaturze pokojowej, ale i podwyższonej (80°C). Dodatkowo wprowadzenie MIL uniemożliwia krystalizację IL i pozwala na stosowanie tych materiałów w szerokim zakresie temperatur od -80°C do 250°C. Wykazano również wpływ budowy kationu MIL na kinetykę fotopolimeryzacji tiol – en, co wiąże się m.in. z różną gęstością elektronową wiązania nienasyconego, czy zmianą oddziaływań przez wiązania wodorowe lub oddziaływań van der Waalsa. Udowodniono również wpływ oddziaływań międzycząsteczkowych na właściwości mechaniczne jonożeli.

Wszystkie jonożele otrzymane w ramach prowadzonych prac przedstawionych w publikacjach **D-1 – D-4** spełniają warunek stawiany GPE, tj. przewodnictwo jonowe  $\sigma > 1 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ . W kolejnych pracach wprowadzono do cieczy jonowej rozpuszczalnik organiczny, węgiel propylenu (PC), w celu poprawy tego parametru. Dodatek PC spowodował jednak pogorszenie oddziaływań pomiędzy składnikami jonożelu, co skutkowało wyciekaniem elektrolitu. W publikacji **D-5 „Modification of Thiol-Ene Ionogels with Octakis(methacryloxypropyl) Silsesquioxane”** zmodyfikowano matrycę polimerową dodatkiem poliedrycznego oligomerycznego silseskwioksanu funkcjonalizowanego grupami metakrylowymi. Dzięki temu wyeliminowano tą wadę oraz poprawiono właściwości mechaniczne GPE. Analiza wyników prac eksperymentalnych potwierdziła również wzrost przewodnictwa jonowego jonożeli w odniesieniu do jonożeli polimer-IL. Pozwoliło to zastosować otrzymane GPE w kondensatorach EDLC. Przeprowadzone

badania wykazały, że charakteryzują się one lepszymi parametrami pracy niż EDLC z GPE bez dodatku rozpuszczalnika organicznego. Innym kierunkiem badań, który pozwolił wyeliminować wyciek elektrolitu z jonożeli z dodatkiem PC, było zastosowanie triazoliowych cieczy jonowych. Dlatego kluczowym elementem pracy D-6 „*Gel Polymer Electrolytes with Mixture of Triazolium Ionic Liquids and Propylene Carbonate*” było zaprojektowanie struktury i synteza triazoliowych cieczy jonowych oraz synteza jonożeli w obecności IL + PC. Analiza przeprowadzonych badań wykazała wpływ budowy cieczy jonowych na kinetykę procesu polimeryzacji jak i morfologię jonożeli, którą można skorelować z ich przewodnictwem jonowym oraz właściwościami mechanicznymi. Zamiana imidazoliowej cieczy jonowej na triazoliową ciecz jonową pozwoliła uniknąć problemu wycieku elektrolitu bez dodatkowej modyfikacji matrycy polimerowej, jak również zachować odpowiednie właściwości mechaniczne i wysokie przewodnictwo jonowe jonożelu.

27.06.2023...Amela Stawianowska  
data i podpis autora