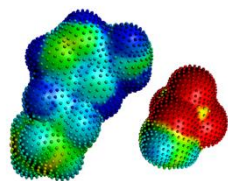


# GELOVI IONSKIH TEKUĆINA (IONOGELOVI)

Sanja Renka  
Laboratorij za funkcionalne materijale, IRB

Kemijski seminar I, 24.05.2020.

# SADRŽAJ



## UVOD

- Gelovi
- Ionske tekućine



## GELOVI IONSKIH TEKUĆINA

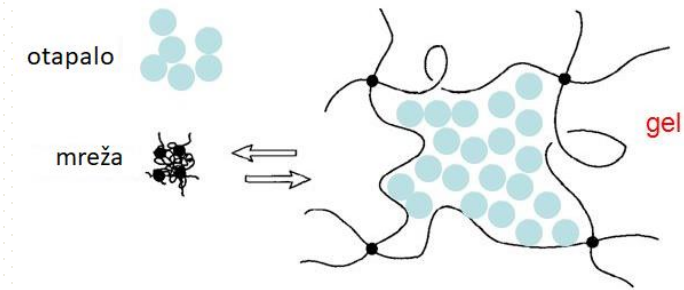
- Polimerni, Koloidni, Supramolekulski



## Primjena

- Elektrolitni materijali
- Kataliza

# Gelovi

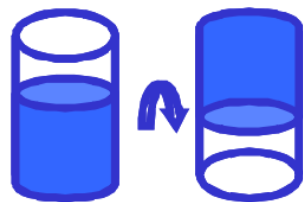


- Koloidni sustavi s dispergiranom tekućom u čvrstoj kontinuiranoj fazi

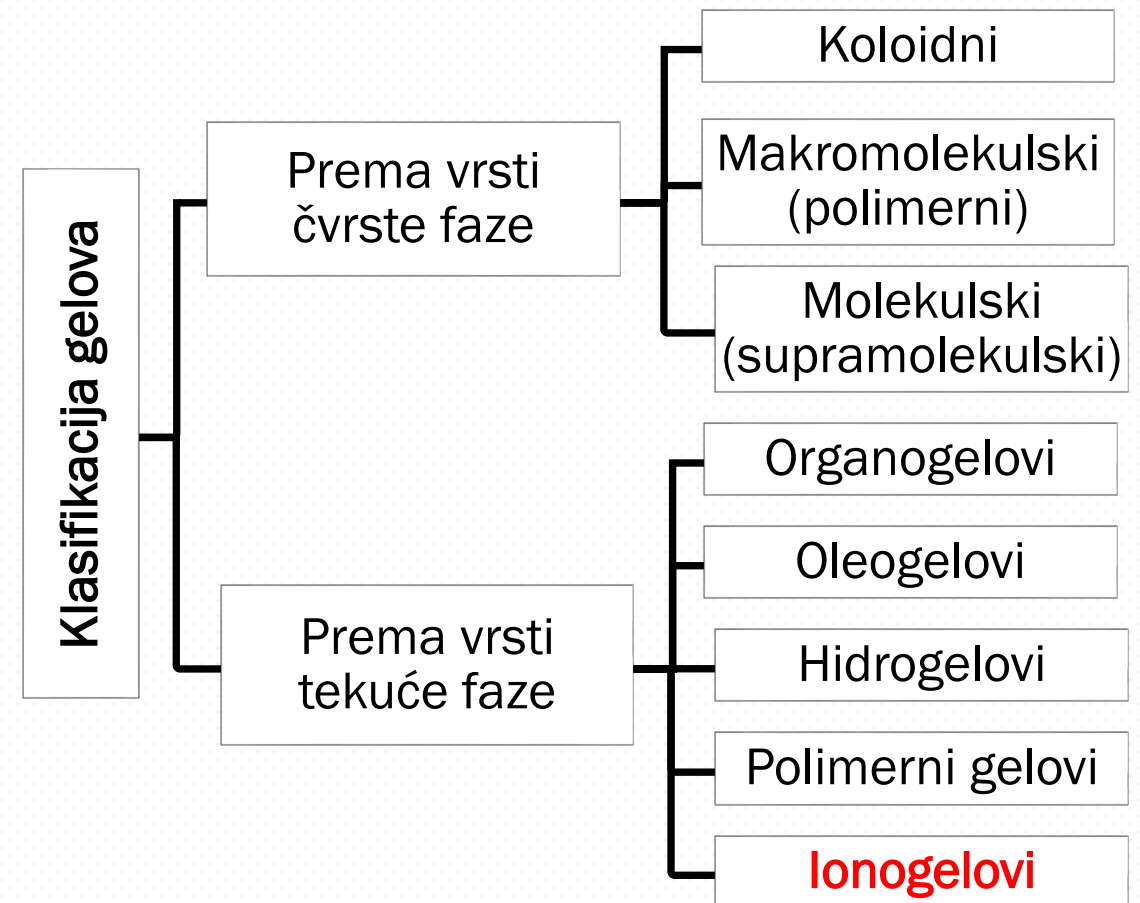
## Uvjeti:

- Komponente tekuće i čvrste faze (gelator)
- Mehanička svojstva slična krutim tvarima
- Prisutnost trodimenzijske 3D mreže gelatora

Dr. Dorothy Jordon Lloyd, 1926.:  
*„A gel is easier to recognise than to define”*

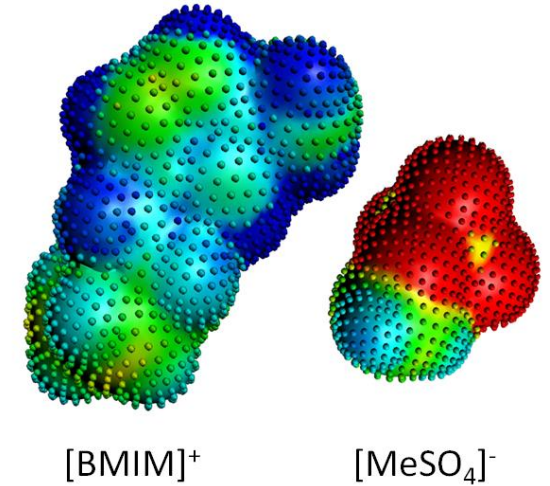


Test inverzije kao provjera stvaranja gela



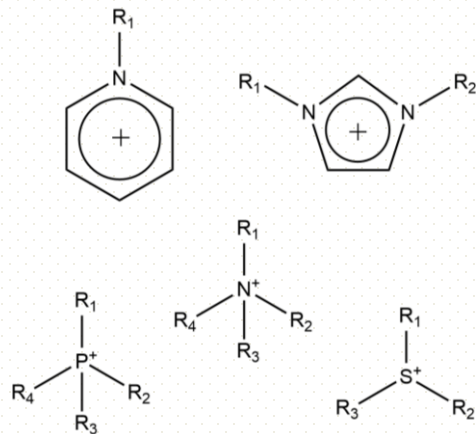
# Ionske tekućine (IL)

- Nisko-temperaturne taline soli
- Talište ispod sobne temperature (eng. *Room temperature ionic liquids, RTILs*)



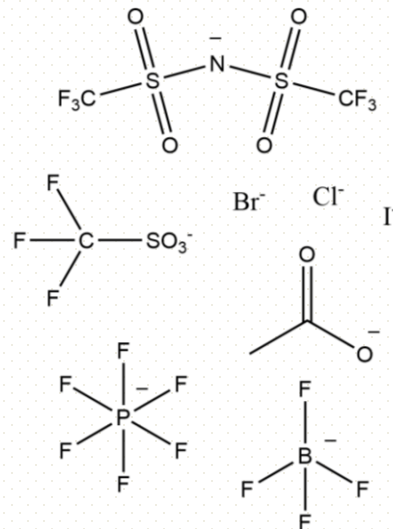
## Kationi

organske molekule niske simetrije



## Anioni

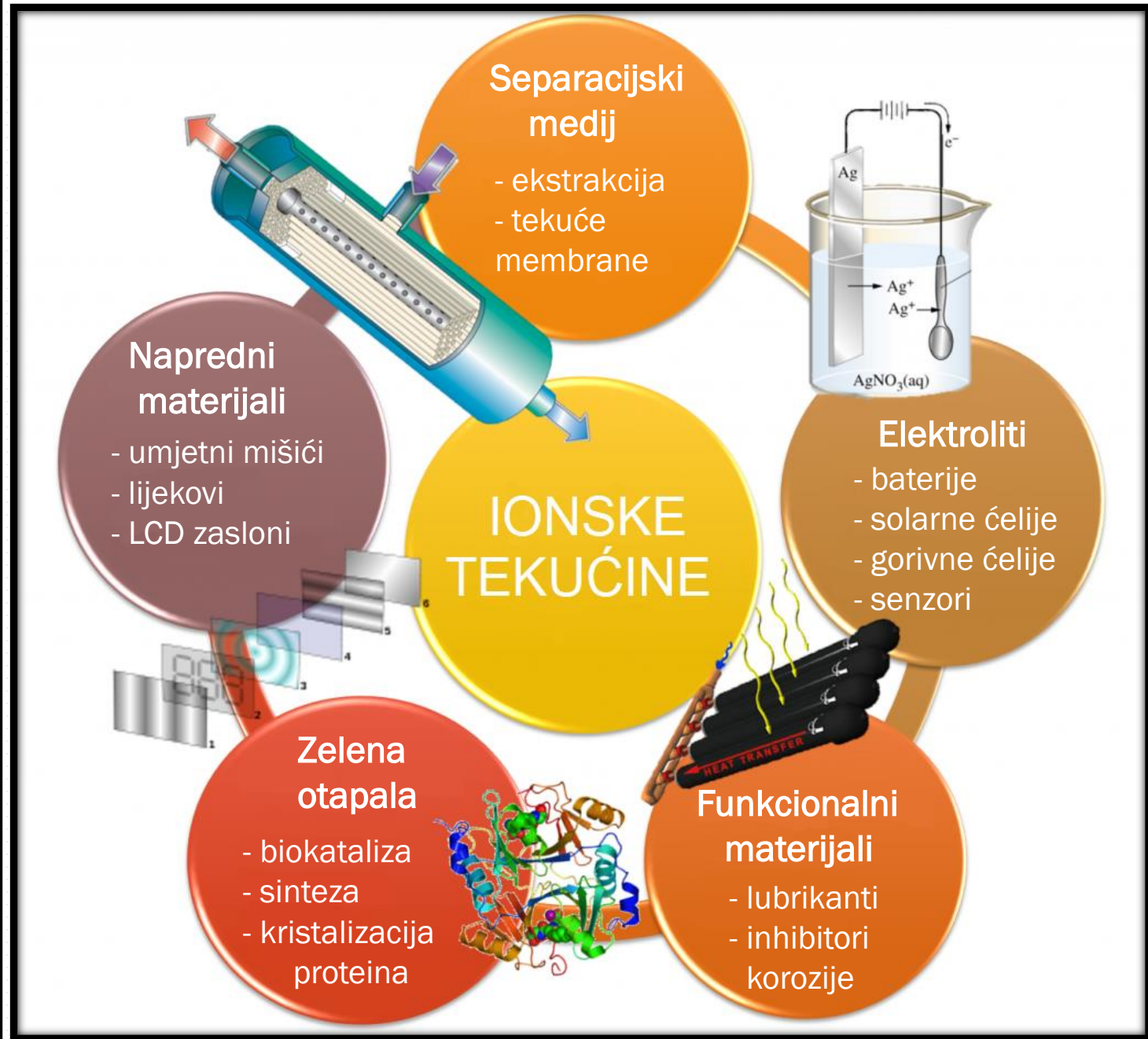
često anorganske prirode



## Fizikalno-kemijska svojstva:

- ❖ Nehlapljivost, nezapaljivost, toplinska, kemijska stabilnost, visoka ionska vodljivost, recikliranje → **zelena otapala**
- ❖ Variraju ovisno o kationu i anionu → dizajniranje IL prema specifičnoj primjeni

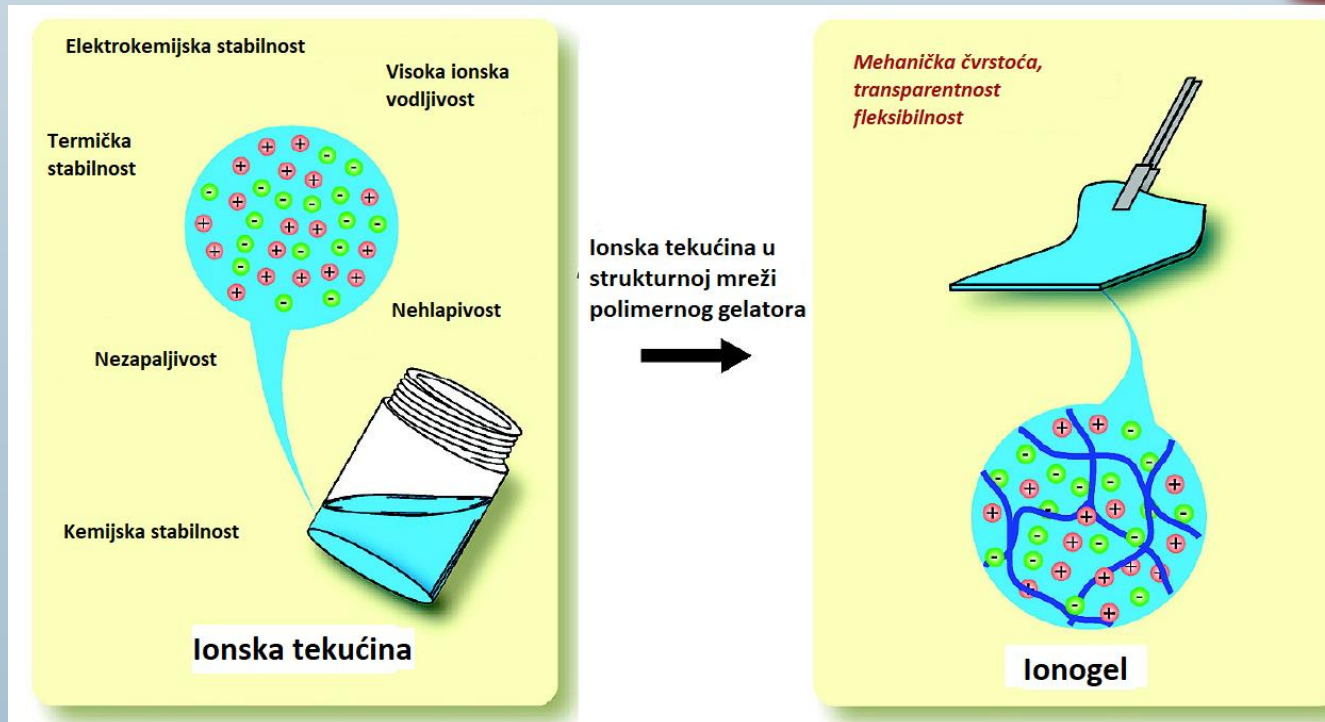
PRIMJENA IONSKIH TEKUĆINA



# Ionske tekućine (IL)

❖ Fluidnost → rizik od istjecanja elektrolita i oštećenja uređaja

Imobilizacija IL geliranjem → IONOGEL



IL

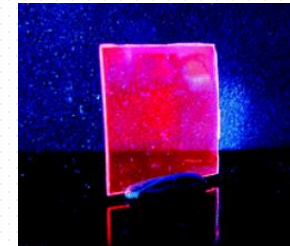


Ionogel

# Gelovi ionskih tekućina (ionogelovi)

- Ionska tekućina imobilizirana u čvrstoj kontinuiranoj fazi gelatora
- Podjela prema vrsti gelatora:

Polimerni (molekulski)



Koloidni

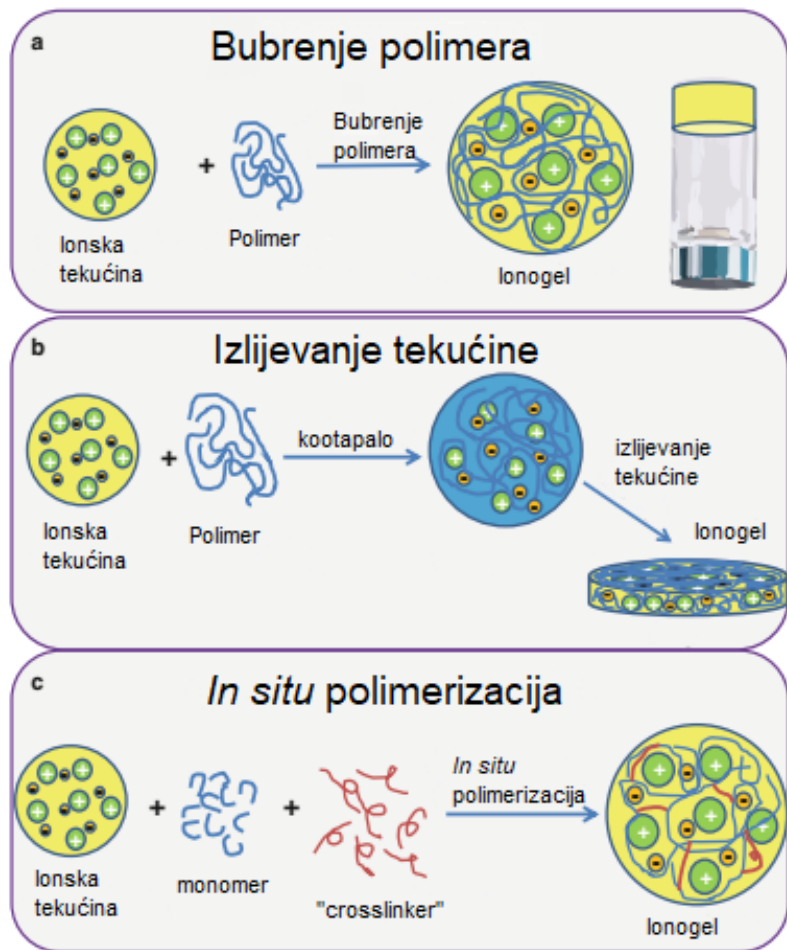


Supramolekulski (molekulski)

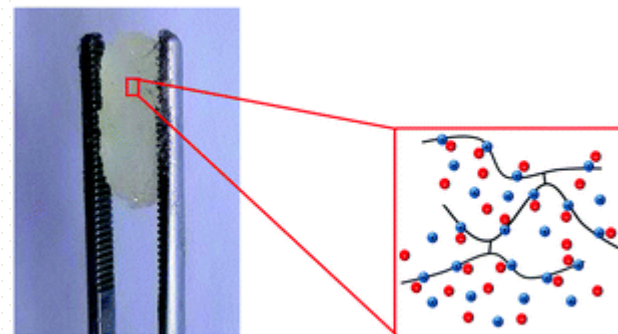
# Polimerni ionogelovi

## ■ Ionska tekućina imobilizirana u čvrstoj polimernoj fazi

METODE PRIPRAVE



- ❖ Mehanički otporni i termički stabilni, ali često narušena ionska vodljivost
- ❖ „Cross-linkers“ kovalentno povezuju polimerne lance i dodatno poboljšavaju mehanička svojstva

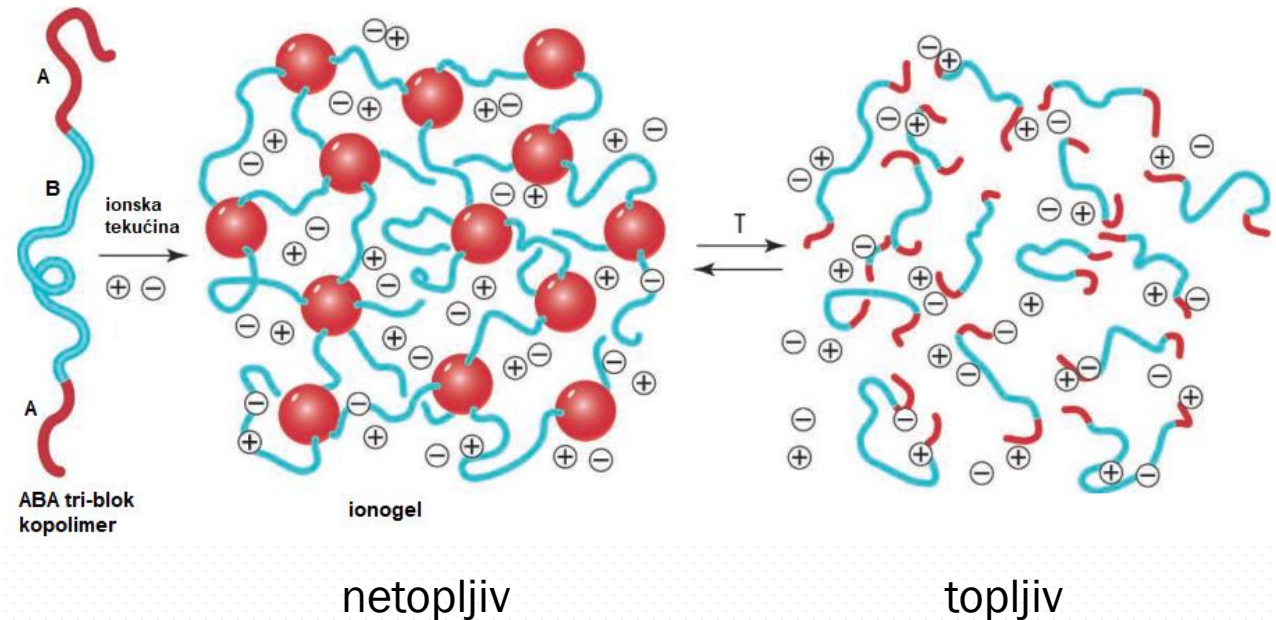
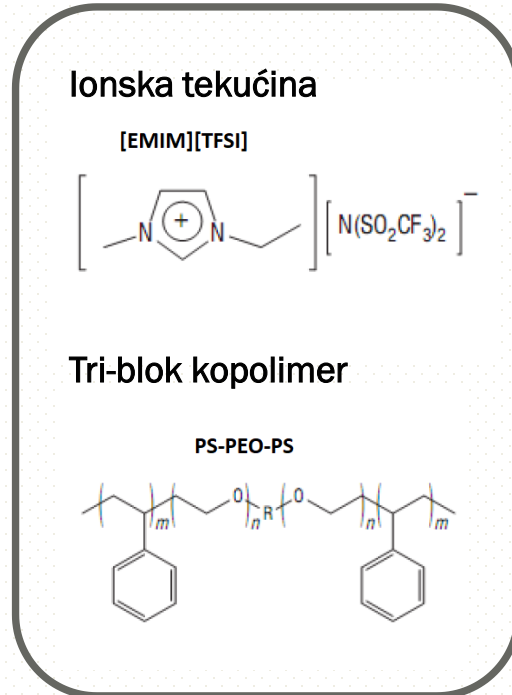


- ❖ Problem može stvarati nekompatibilnost polimera i ionske tekućine → separacija faza



# Polimerni ionogelovi

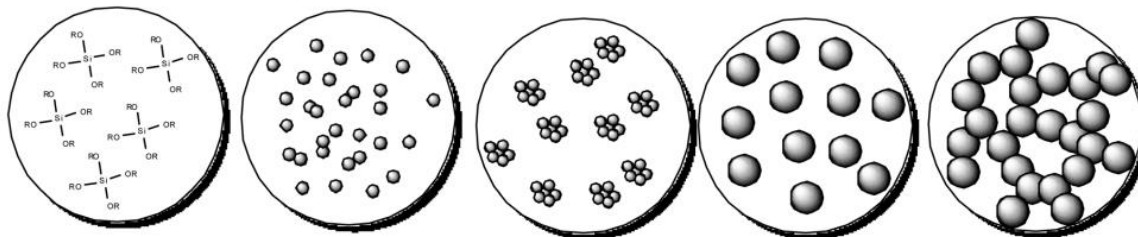
- Termoreverzibilni sol-gel prijelaz polimernog ionogela bio je izuzetno otkriće budući da im to svojstvo nije karakteristično



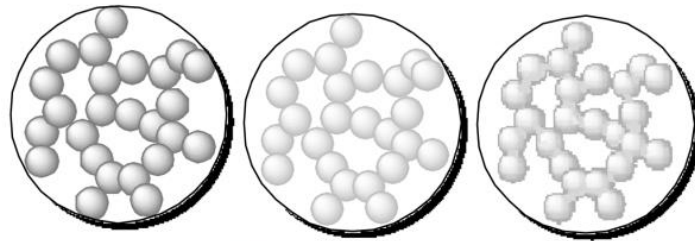
# Koloidni ionogelovi

- Ionska tekućina imobilizirana unutar čvrste faze agregiranih koloidnih čestica

## PRIPRAVA SOL-GEL PROCES



Stvaranje gela

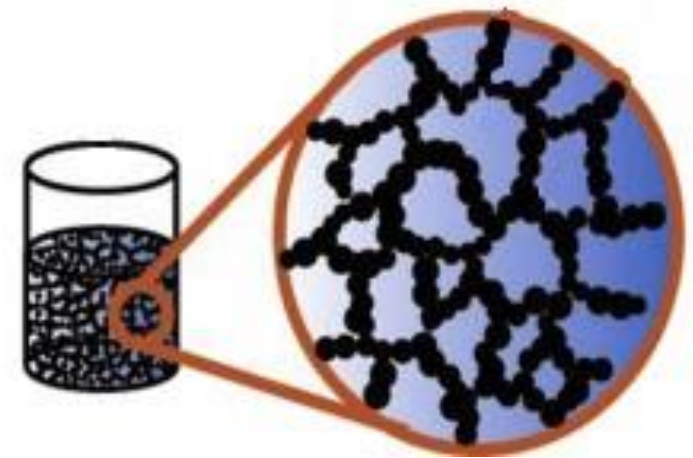
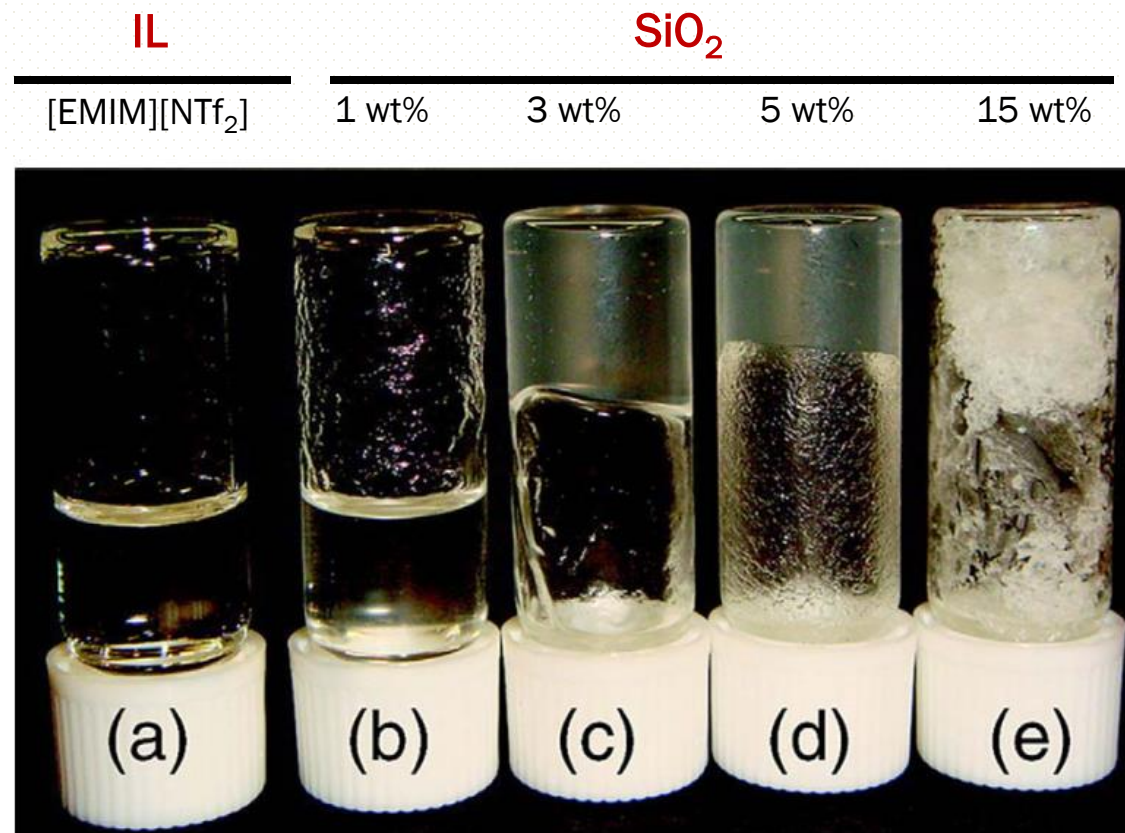


Starenje gela

- ❖ Ionogelovi koloidnih čestica →  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , ugljikove nanocjevčice...
- ❖ Dva sintetska puta:
  - a) Solvoliza u mravljivoj kiselini
  - b) Hidroliza uz katalizator (kiselina, baza)

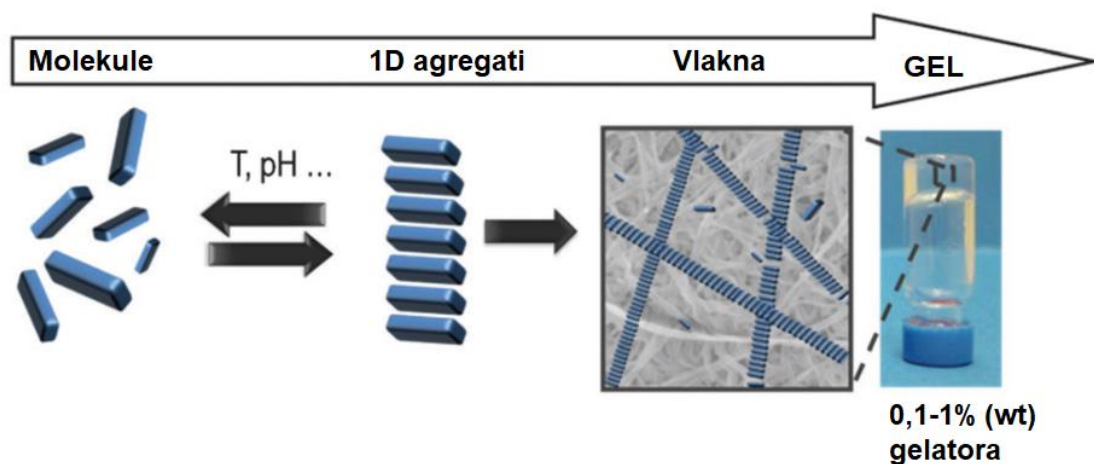
# Koloidni ionogelovi

- Ionska tekućina imobilizirana unutar čvrste faze agregiranih koloidnih čestica



# Supramolekulski ionogelovi

- Ionska tekućina imobilizirana unutar čvrste faze koju čine organske molekule male molekulske mase ( $\leq 2000$  Da)
- Pripravljaju se otapanjem supramolekulskog gelatora u ionskoj tekućini pri povišenim temperaturama, a hlađenjem dolazi do geliranja
- Različite vrste gelatora: glikolipidi, aminokiseline, amidi, urea, derivati sorbitola i kolesterola...



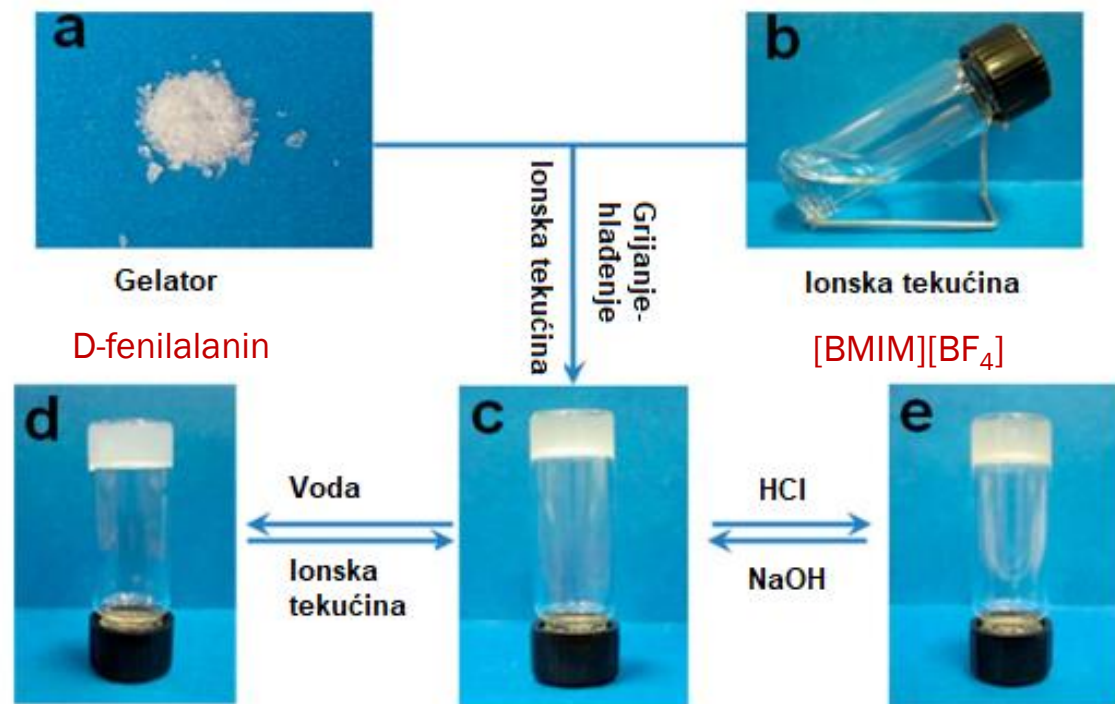
❖ Udio gelatora može biti i vrlo nizak ( $<1$  wt%) zbog čega ovi gelovi imaju ionske vodljivosti slične čistim IL (u nekim slučajevima i više)



❖ Problem niska temperatura gel-sol prijelaza i općenito lošija mehanička svojstva

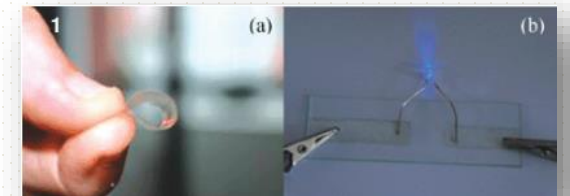
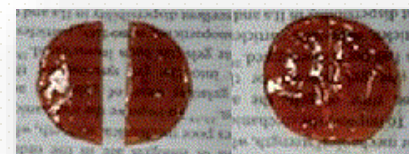
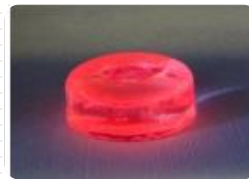
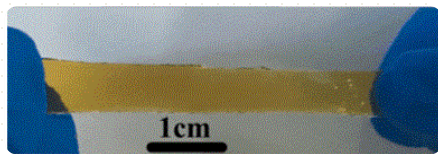
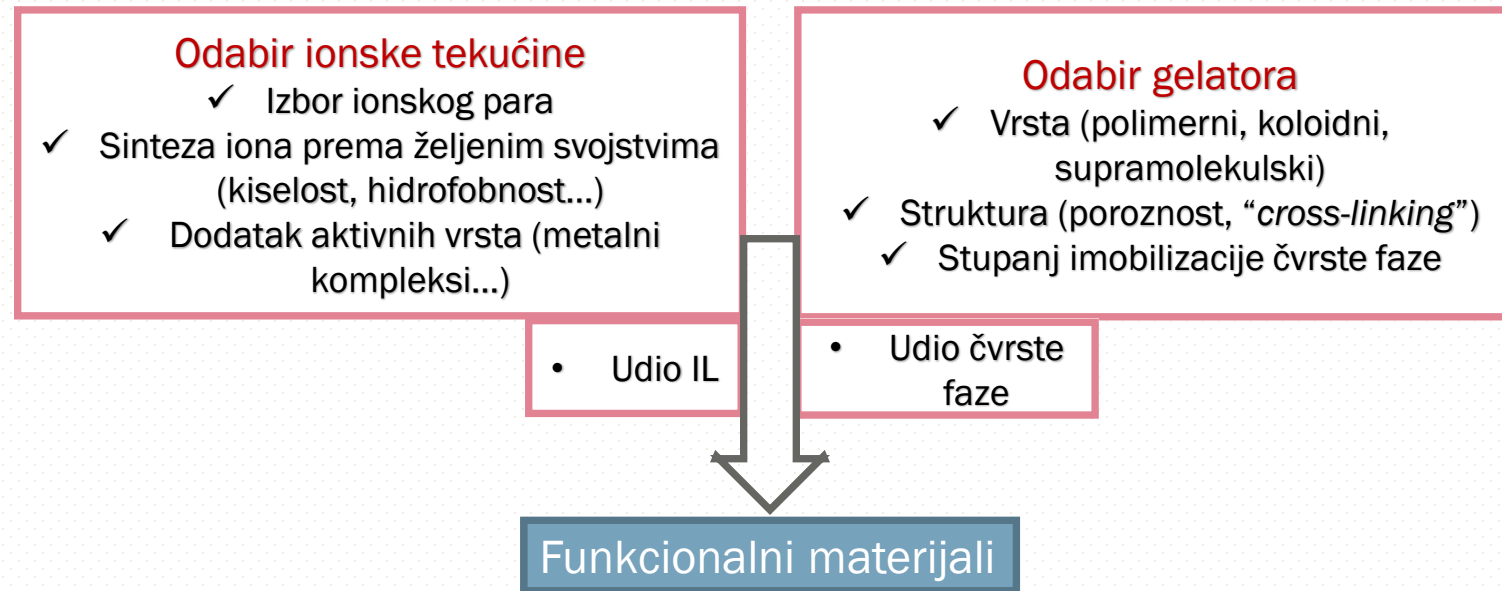
# Supramolekulski ionogelovi

- Ionska tekućina imobilizirana unutar čvrste faze koju čine organske molekule male molekulske mase ( $\leq 2000$  Da)



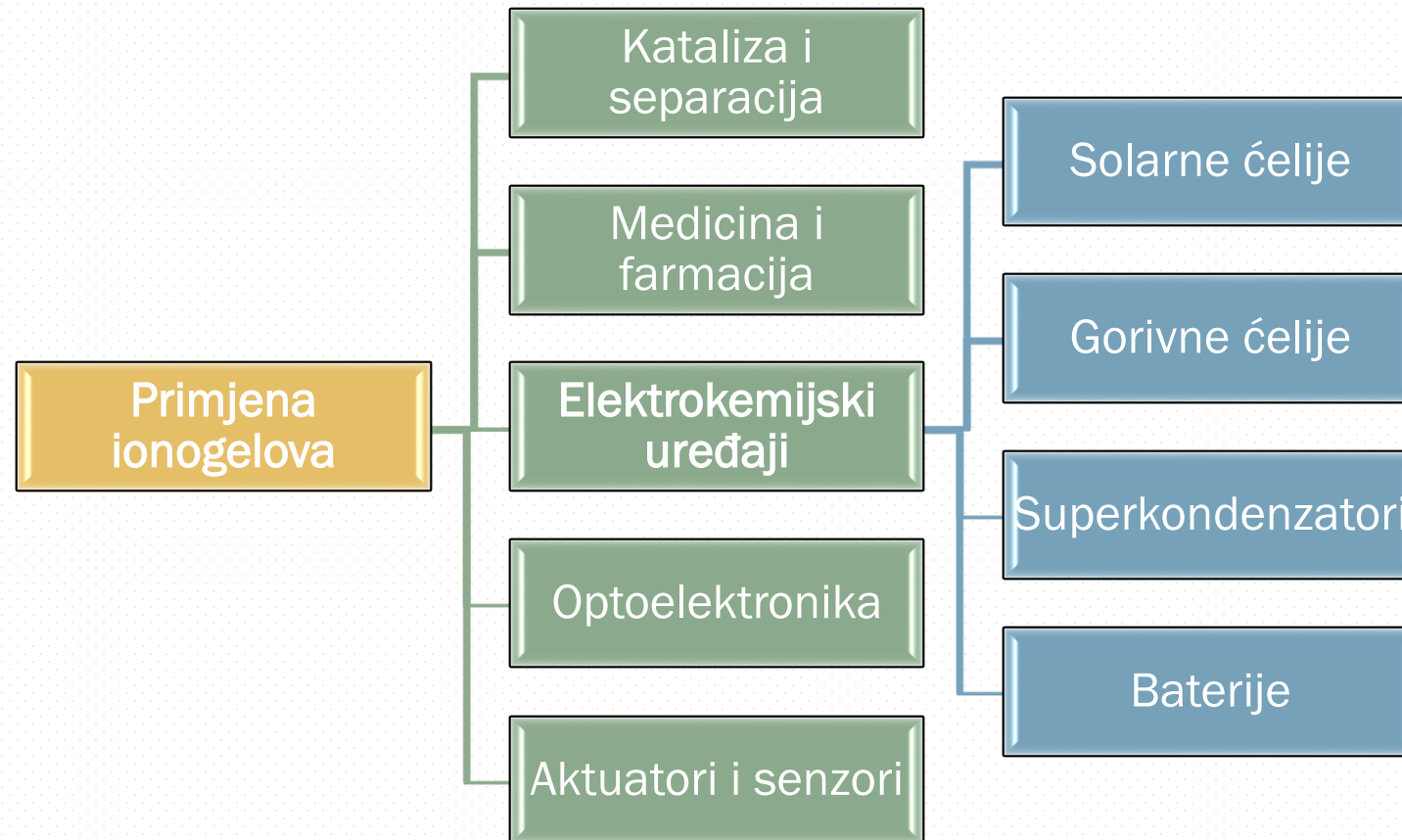
# Primjena ionogelova

- Široka primjena zbog mogućnosti dizajniranja svojstva ionogelova specifičnoj primjeni



# Primjena ionogelova

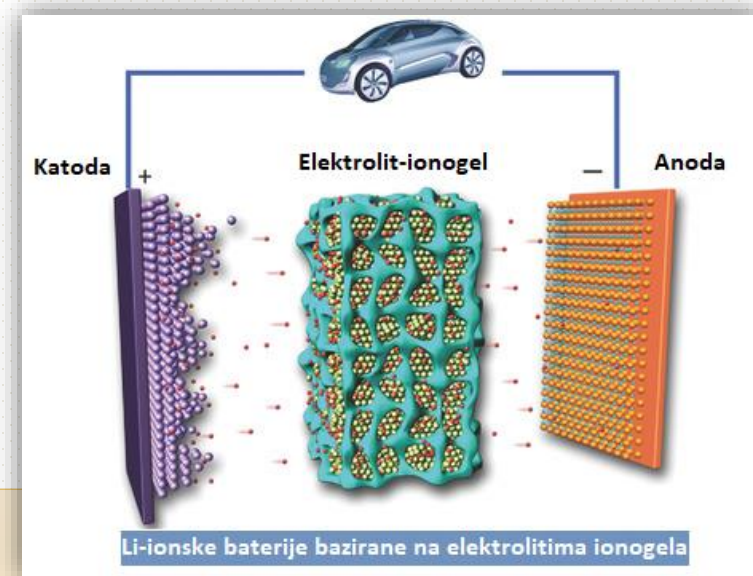
- Visoka ionska vodljivost → primarna uporaba kao elektrolitni materijali u “*solid-state*” uređajima (baterije, solarne i gorivne ćelije, kondenzatori)



# Elektroliti u baterijama

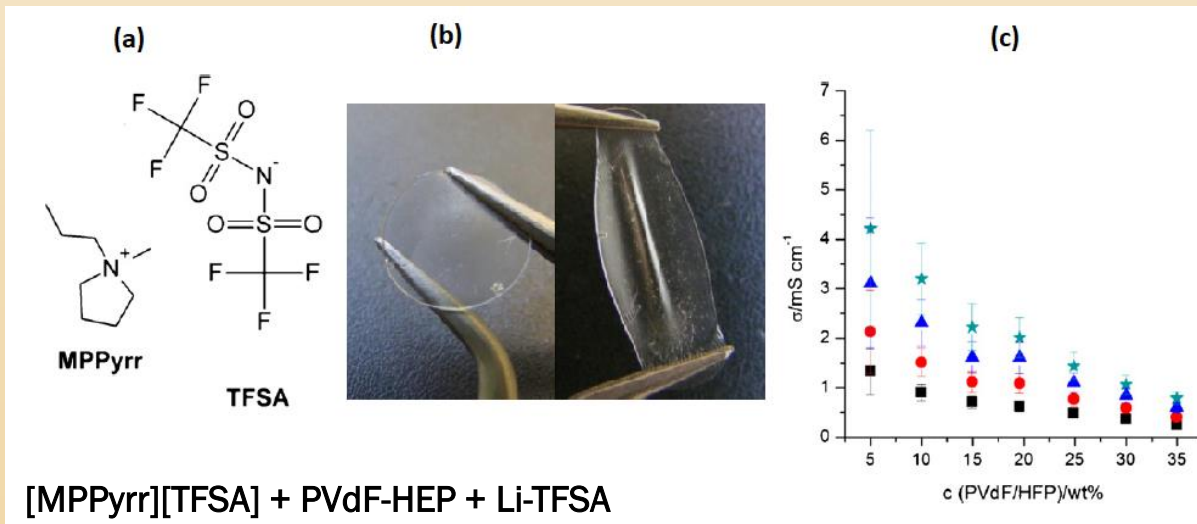
☹️ Današnje Li-ionske baterije → nestabilne, organski tekući elektrolit

😊 Elektroliti bazirani na ionogelovima → čvrsto stanje, mehanički i termički stabilniji, sigurniji za uporabu



## 1) Polimerni ionogelovi

- ❖ Najviše istraženi zbog mehaničke i termičke stabilnosti te dobrih svojstva cikliranja
- ❖ Problem je niža ionska vodljivost u odnosu na čistu IL



[MPPyrr][TFSA] + PVdF-HEP + Li-TFSA

- ✓ Fleksibilna membrana elektrolita
- ✓ Provodnost 1–2 mS/cm
- ✓ Provodnost se smanjuje povećanjem udjela polimera

## 2) Koloidni ionogelovi

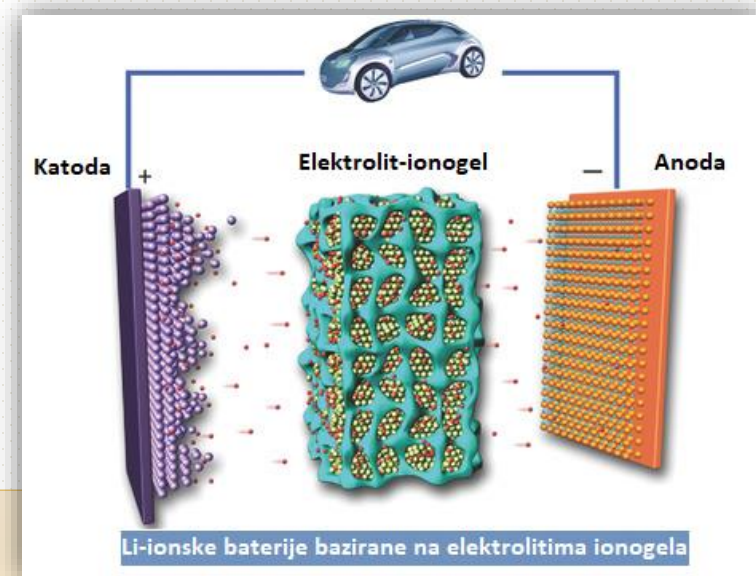
- ❖ Slična vodljivost kao IL geliranjem SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> i ugljikovim nanocjevčicama
- ❖ [EIM][OTf] + u poli(oksietilen)/siloksanu → 3.7 mS/cm i termička stabilnost do 200 °C
- ❖ Mogućnost direktne hidrolize i polikondenzacije silicijeva alkoksida na poroznu elektrodu → sustav elektroda + elektrolitni ionogel



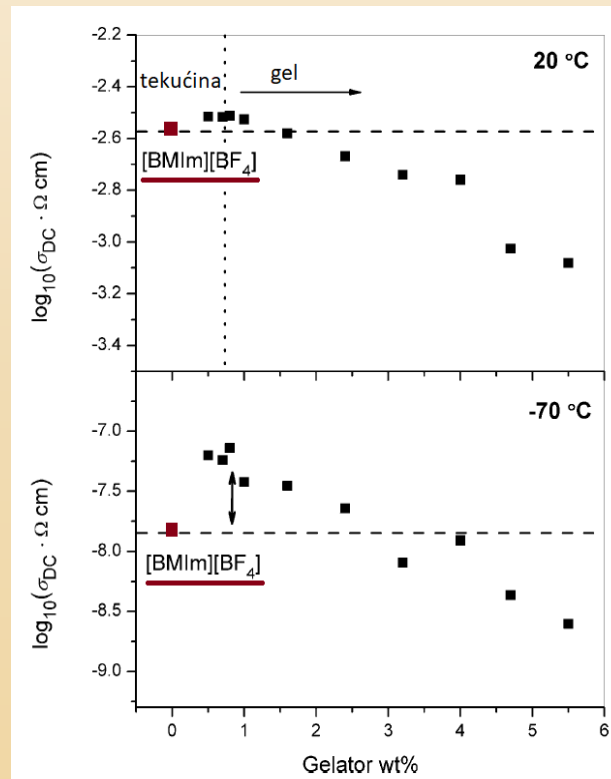
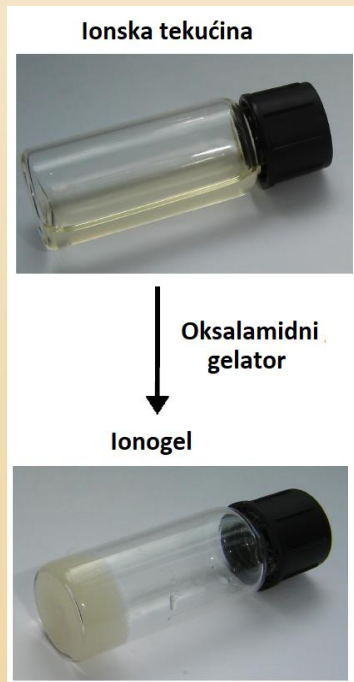
# Elektroliti u baterijama

☹ Današnje Li-ionske baterije → nestabilnost, tekući elektrolit

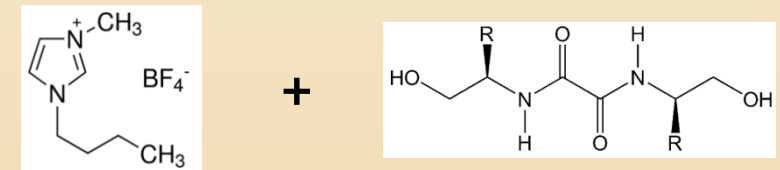
☺ Elektroliti bazirani na ionogelovima → čvrsto stanje, mehanički i termički stabilniji, sigurniji za uporabu



## 3) Supramolekulski ionogelovi



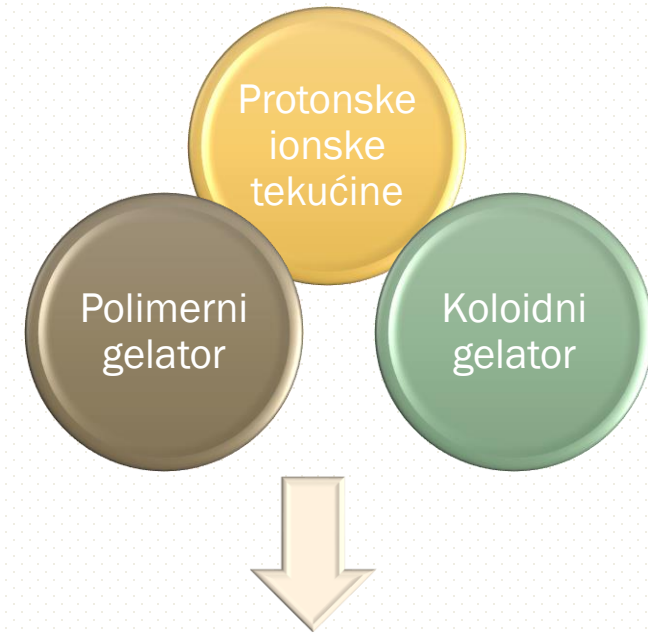
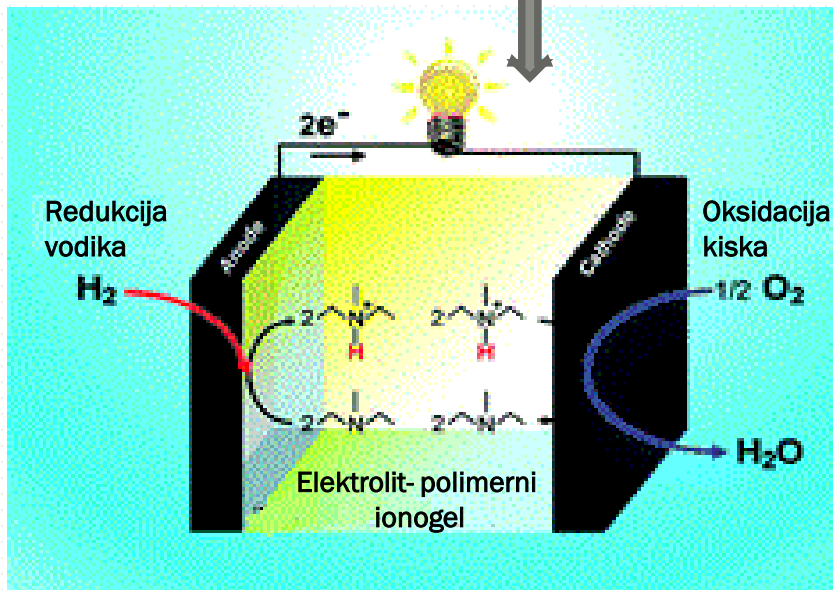
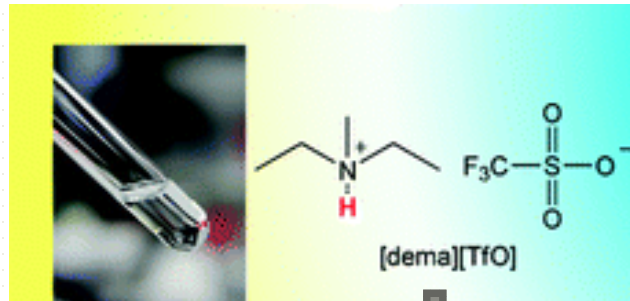
❖ Visoko vodljivi ionogelovi: [BMIM][BF<sub>4</sub>] + oksalamidni gelatori



- Niski udjeli gelatora → ionska vodljivost veća od čiste IL
- Viši udjeli gelatora → čvršća i gušća strukturna mreža, ali otežan transport iona
- Najbolja svojstva: [BMIM][BF<sub>4</sub>] i (S,S)-bis(fenilalaniol) oksalamid  
 ✓ transparentnost, termička stabilnost (-70 do 80 °C),  
 visoka električna provodnost (3.2 mS/cm),  
 mehanička stabilnost ( $G'=278$  kPa pri 20 °C)

# H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> gorivne ćelije

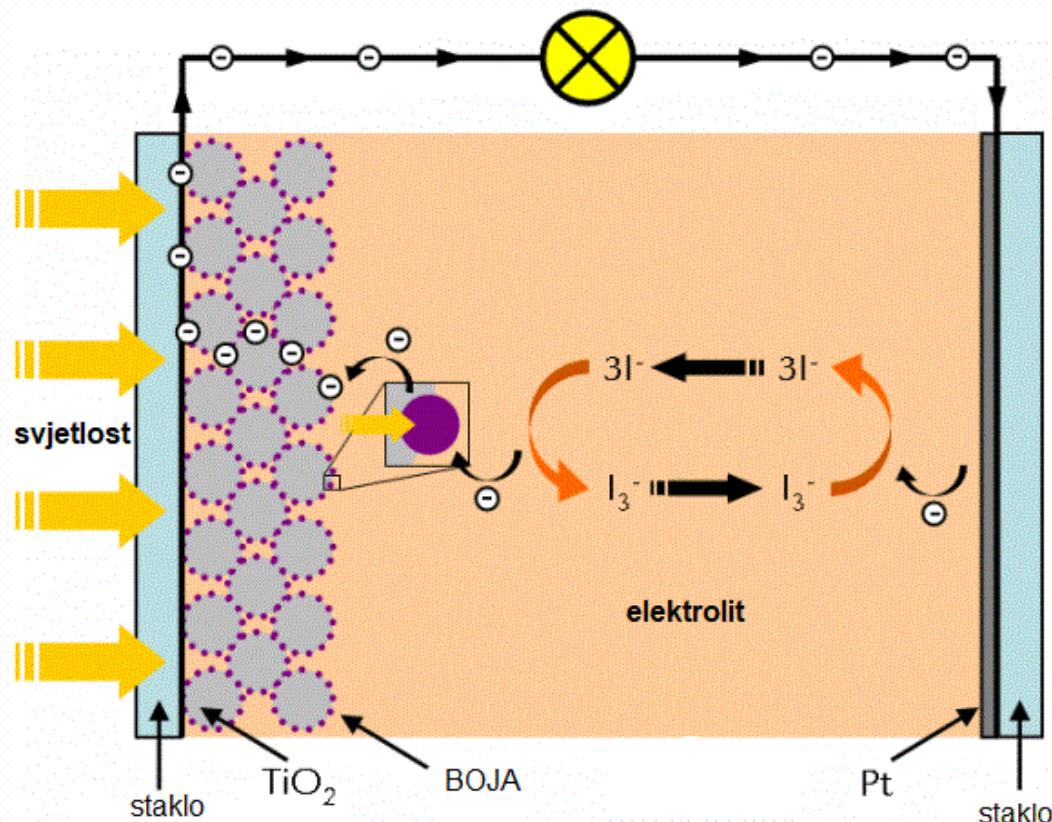
Ionske tekućine  
s protonskom  
vodljivošću



**Termički i mehanički stabilni  
ionogelovi s protonskom vodljivošću**

- ✓ Ionogelovi s PVdF-HEP, Nafion i sulfoniranim poliamidima → termička stabilnost do 300 °C
- ✓ [DEMA][TfO] + SiO<sub>2</sub> → 10 mS/cm (120-220 °C)

# Bojom senzibilizirane solarne ćelije (DSSC)



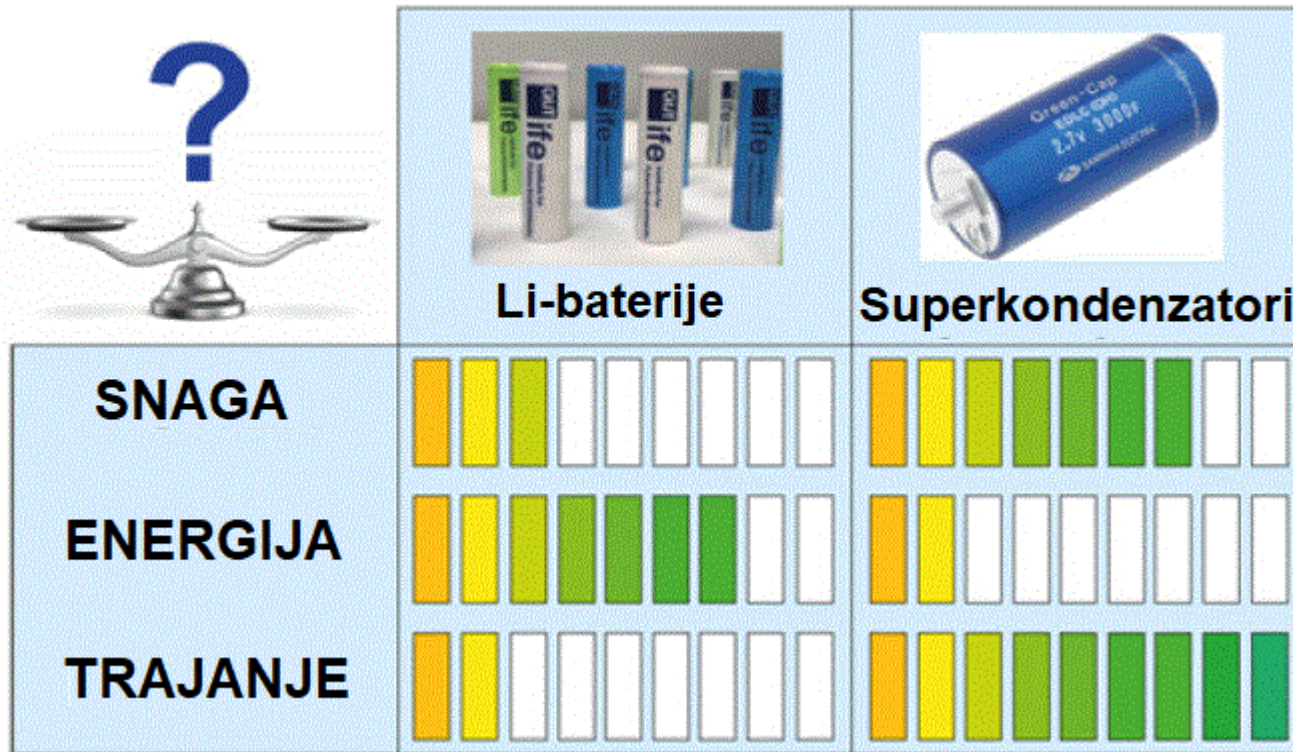
- ❖ Problem tekući elektroliti
- ❖ Za efikasnost DSSC ćelije potreban je brz transport iona



IL+ gelatori male molekulske mase  
= čvrsto stanje uz brz transport iona

- [PMMIM][I] i amidni gelator → efikasnost konverzije od 7,53%

# Superkondenzatori



Potrebna visoka ionska vodljivost elektrolita!

- ❖ Sol-gel → ionogelovi s  $[\text{EMIM}][\text{NTf}_2]$  i derivatima silikatnih prekursora (TMOS, TEOS) → visoke ionske vodljivosti i dobar kapacitet
- ❖ IL s vezanim tetraetoksilanom +TMOS → kapaciteti od 10.4 do 1 mF cm<sup>-2</sup>

# Kataliza

- Ionogelovi koji sadrže **katalitički aktivne tvari** unutar strukturne mreže gela

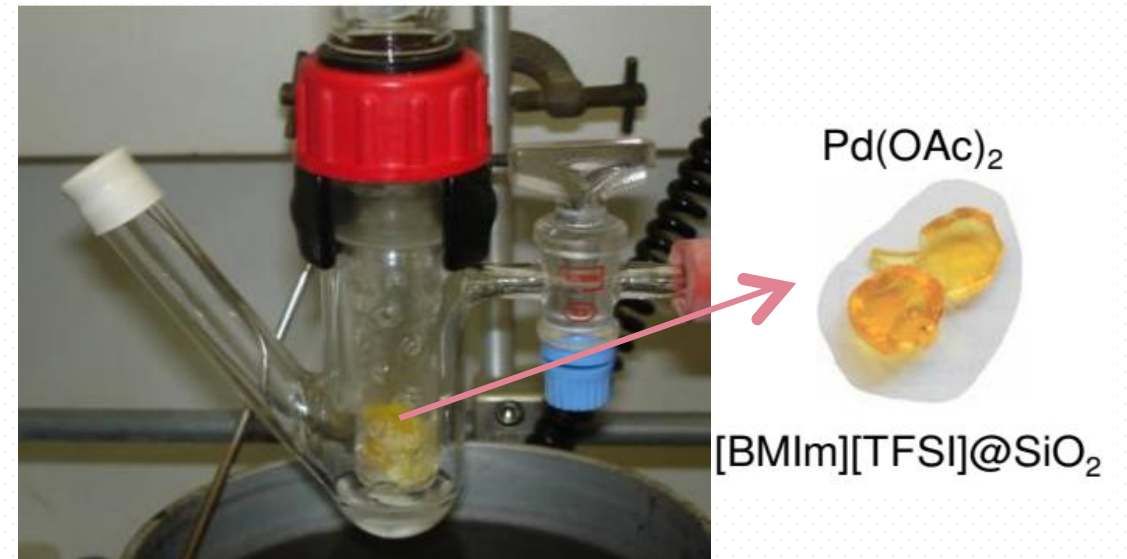
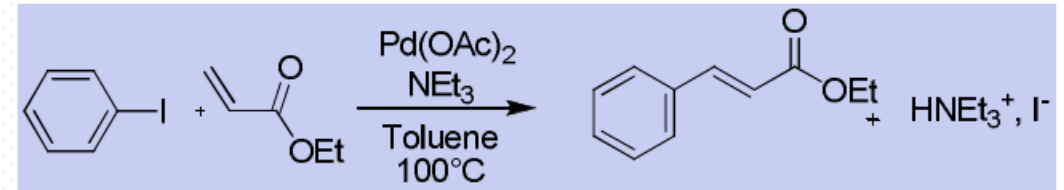
## ZELENI KATALIZATORI

- ✓ Laka priprava i imobilizacija aktivnih tvari
- ✓ Povoljno okruženje za katalitički aktivne tvari
- ✓ Poboljšana aktivnost
- ✓ Recikliranje ionske tekućine

## □ Metalni kompleksi

- Ionogelovi s  $[\text{RuCl}_2(\text{H})(\text{PPh}_3)_2]$ ,  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ ,  $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$  i  $[\text{CoCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  → karboksilacija amina i nitrobenzena
- Ionogel  $[\text{BMIM}][\text{NTf}_2]$  i  $\text{SiO}_2$  +  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  → hidrogeniranje stirena

## □ Nanočestice



# Kataliza

- ❑ Ionogelovi koji sadrže **katalitički aktivne tvari** unutar strukturne mreže gela

## ZELENI KATALIZATORI

- ✓ Laka priprava i imobilizacija aktivnih tvari
- ✓ Povoljno okruženje za katalitički aktivne tvari
- ✓ Poboljšana aktivnost
- ✓ Recikliranje ionske tekućine

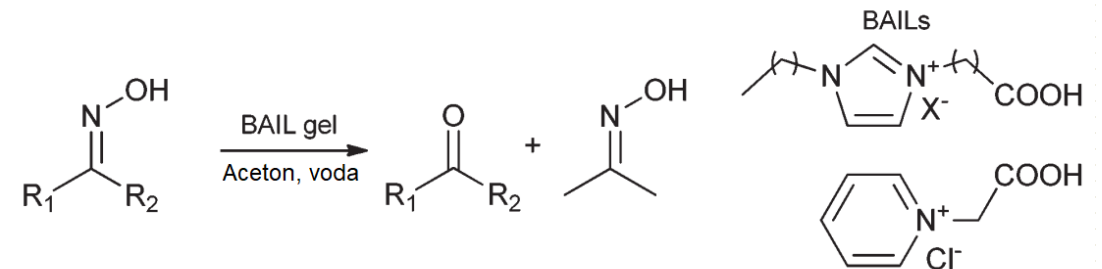
### ❑ Enzimi

- Hrenovska peroksidaza (HRP) u silika **ionogelu**  
→ 30x veća aktivnost i odlična termička stabilnost naspram silika gela bez ionske tekućine
- Ionogelovi s naringinazom

### ❑ Ionske tekućine

eng. *Brønsted acidic ionic liquid (BAIL) gel catalysts*

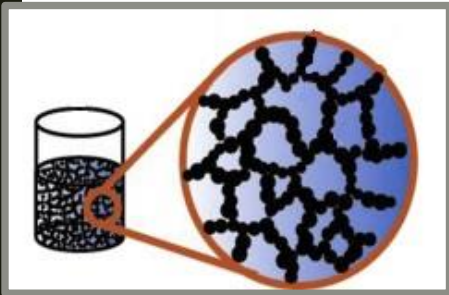
- Silika (TEOS) + karboksilne kiseline s ionskom tekućinom kao funkcionalnom skupinom → deoksimacija alifatskih i aromatskih oksima



- lagana ekstrakcija IL polarnim otapalima

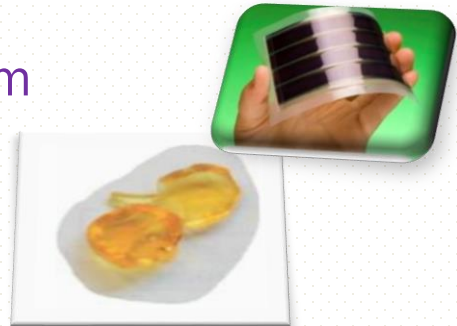
# Zaključak

- ❑ Ionogelovi → hibridni spojevi ionskih tekućina i čvrste faze (polimerna, koloidna ili supramolekulska)
- ❑ Svojstva → ovise o vrsti i udjelima čvrste i tekuće faze, a najčešće ih karakterizira toplinska i mehanička stabilnost te visoka ionska vodljivost



- ❑ Polimerni ionogelovi → dobra termička i mehanička stabilnost, ali lošija ionska vodljivost
- ❑ Koloidni ionogelovi → priprava sol-gel procesom
- ❑ Supramolekulski ionogelovi → visoka ionska vodljivost, lošija mehanička svojstva, niska temperatura prelaska iz gela u tekuće stanje

- ❑ Primjena → primarno kao elektrolitni materijali u baterijama, gorivnim i solarnim ćelijama, superkondenzatorima...  
→ kataliza dopiranjem katalitički aktivnih tvari (nanočestice, metalni kompleksi, enzimi...)



# Literatura

- 1) P. C. Marr, A. C. Marr, *Green Chem.*, 2016, **18**, 105–128
- 2) P. Chakraborty, S. Das, A. K. Nandi, *Prog. Polym. Sci.*, 2019, **88**, 189-219
- 3) M. Cvjetko Bubalo, K. Radošević, I. Radojčić Redovniković, J. Halambek, J. Vorkapić-Furač, V. Gaurina Srček, *Kem. Ind.*, 2014, **63**, 163–171
- 4) A. A. J. Torriero, *Electrochemistry in Ionic Liquids*, Volume 1, Springer, 2015, str 283-316.
- 5) J. Le Bideau, L. Viau, A. Vioux, *Chem. Soc. Rev.*, 2011, **40**, 907–925
- 6) R. Sahrash, A. Siddiqa, Humaira Razzaq, T. Iqbal, S. Qaisar, *Heliyon*, 2018 **4** e00847
- 7) T. P. Lodge, *Science*, 2008, **321**, 50-51
- 8) D. Levy, M. Zayat, *The Sol-Gel Handbook*, Wiley-VCH, 2015, str. 487-495.
- 9) A. Vioux, L. Viau, S. Volland, J. Le Bideau, *C. R. Chimie*, 2010, **13**, 242–255
- 10) B. O. Okesola, D. K. Smith, *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**, 4226-4251
- 11) W. P. Singh, U. Koch, R. S. Singh, *Soft Materials*, 2019, **17**, 1-25
- 12) J. Yan, J. Liu, P. Jing, C. Xu, J. Wu, D. Gao, Y. Fang, *Soft Matter*, 2012, **8**, 11697–11703.
- 13) A. Hofmann, M. Schulz, T. Hanemanna, *Electrochimica Acta*, 2013, **89**, 823–831
- 14) A. Maršavelski, V. Smrečki, R. Vianello, M. Žinić, A. Moguš-Milanković, A. Šantić, *Chem. Eur. J.*, 2015, **21**, 12121–12128
- 15) <https://www.irb.hr/Novosti/Ruderovci-su-razvili-nove-efikasne-gelove-ionske-tekucine> (preuzeto 21.05.2020.)
- 16) A. Šantić, M. Brinkkötter, T. Portada, L. Frkanec, C. Cremer, M. Schönhoff, A. Moguš-Milanković, *RSC Adv.*, 2020, **10**, 17070-17078