

Załącznik nr 2

# **AUTOREFERAT**

**Michał Bielejewski**

Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk  
Środowiskowe Laboratorium Badań Radiospektroskopowych

Poznań 2018

*Natalii, Małgorzacie i Magdalenie ... osobom, dla  
których warto osiągać najwyższe cele*

**1. Imię i nazwisko:** Michał Bielejewski

**2. Wykształcenie:**

- 1996-2000** XXII Liceum Ogólnokształcące, Poznań, klasa o profilu ochrona środowiska
- 2000-2005** Studia magisterskie na Wydziale Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej, specjalność: fizyka materiałów i nanotechnologie
- 2005-2009** studia doktoranckie w Instytucie Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu
- 2005-2007** Studia podyplomowe Pedagogiczno-Dydaktyczne na Wydziale Fizyki Technicznej Politechniki Poznańskiej
- 2011** Studia podyplomowe dla pracowników naukowych: Menedżer Projektu Badawczo – Rozwojowego realizowane na Wyższej Szkole Bankowej w Poznaniu

**3. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe (nazwa, miejsce i rok uzyskania)**

**Dyplom doktora nauk fizycznych:**

Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu (2009 r.)

Praca doktorska pt. „*Dynamika molekularna żelatora organicznego 1,2-O-(1-etylopropylideno)- $\alpha$ -D-Glukofuranozy i właściwości termodynamiczne otrzymanych żeli*”

Promotor: prof. Dr hab. Jadwiga Tritt-Goc

Recenzenci: prof. dr hab. Barbara Blicharska, dr hab. Arkadiusz Brańka prof. IFM PAN

**Dyplom magistra inżyniera fizyki:**

Politechnika Poznańska, Wydział Fizyki Technicznej (2005 r.)

Praca magisterska pt. „*Wpływ zawartości wody w polimerowych opakowaniach spożywczych na grupy chromoforowe i obecność wolnych rodników*”

**Świadectwo ukończenia studiów podyplomowych: pedagogiczno-dydaktycznych:**

Politechnika Poznańska, Wydział Fizyki Technicznej (2007 r.)

Praca dyplomowa pt. „*Podstawy kształcenia i nauczania*”

**Świadectwo ukończenia studiów podyplomowych: Menedżer Projektów Badawczo-Rozwojowych:**

Wyższa Szkoła Bankowa w Poznaniu (2011 r.)

Praca dyplomowa pt. „*Biuro ds. Promocji i Transferu Technologii jako narzędzie rozwoju Instytutu Naukowego Polskiej Akademii Nauk*”

#### 4. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych

01.2010 -	Adiunkt
obecnie	Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu
03.2011 –	Postdoc
11.2012	Kungliga Tekniska Högskolan KTH, Stockholm, Sweden
10.2005 –	Doktorant
09.2009	Instytut Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu

#### 5. Wskazanie osiągnięcia naukowego wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 roku o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. nr 66, poz. 595 ze zm.)

4A. Tytuł osiągnięcia naukowego:

*Wpływ procesu samoorganizacji cząsteczkowej na dynamikę molekularną, przewodnictwo elektryczne i własności termiczne odnawialnych żeli jonowych*

4B. Wykaz publikacji wchodzących w skład osiągnięcia naukowego (w porządku chronologicznym); (\*) – „autor korespondencyjny”:

- [H1]. **Michał Bielejewski**, Marianne Giesecke, István Furó\*  
*On electrophoretic NMR. Exploring high conductivity samples*  
Journal of Magnetic Resonance, 243 (2014) 17-24
- [H2]. Jadwiga Tritt-Goc\*, Adam Rachocki, **Michał Bielejewski**  
*The solvent dynamics at pore surfaces in molecular gels studied by field-cycling magnetic resonance relaxometry*  
Soft Matter, 10 (2014) 7810-7818
- [H3]. **Michał Bielejewski\***, Anna Puzkarska, Jadwiga Tritt-Goc  
*Thermal Properties, Conductivity and Spin-lattice relaxation of Gel Electrolyte Based on Low Molecular Weight Gelator and Solution of High Temperature Ionic Liquid*  
Electrochimica Acta, 165 (2015) 122-129
- [H4]. **Michał Bielejewski\***  
*Novel approach in determination of ionic conductivity and phase transition temperatures in gel electrolytes based on Low Molecular Weight Gelators*  
Electrochimica Acta, 174 (2015) 1141-1148
- [H5]. **Michał Bielejewski\***, Kamila Nowicka, Natalia Bielejewska, Jadwiga Tritt-Goc  
*Ionic Conductivity and Thermal Properties of a Supramolecular Ionogel Made from a Sugar-Based Low Molecular Weight Gelator and a*

- [H6]. **Michał Bielejewski\***, Mahdi Ghorbani\*, Mohamad Ali Zolfigol\*, Jadwiga Tritt-Goc, Sohelia Noura, Mahdi Narimani, Mohsen Oftadeh  
*Thermally reversible solidification of novel ionic liquid [im]HSO<sub>4</sub> by self-nucleated rapid crystallization: investigations of ionic conductivity, thermal properties, and catalytic activity*  
RSC Advances, 6 (2016) 108896-108907
- [H7]. **Michał Bielejewski\***, Andrzej Łapiński, Oleg Demchuk  
*Molecular interaction in high conductive gel electrolytes based on low molecular weight gelator*  
Journal of Colloid and Interface Science, 490 (2017) 279-286
- [H8]. **Michał Bielejewski\***  
*Thermal Scanning Conductometry (TSC) as a General Method for Studing and Controlling the Phase Behavior of Conductive Physical Gels*  
Journal of Visualized Experiments, 131 (2018) e56607
- [H9]. **Michał Bielejewski\***, Adam Rachocki, Joanna Kaszyńska, Jadwiga Tritt-Goc  
*The gelation influence on diffusion and conductivity enhancement effect in renewable ionic gels based on LMWG*  
Physical Chemistry Chemical Physics, 20 (2018) 5803-5817
- [H10]. **Michał Bielejewski\***  
*Effect of self-assembly aggregation on physical propoerties of non-aqueous ionogels based on LMWG*  
Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2018, DOI:10.1007/s10971-018-4831-7

**6. Omówienie celu naukowego ww. prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania**

**Spis treści**

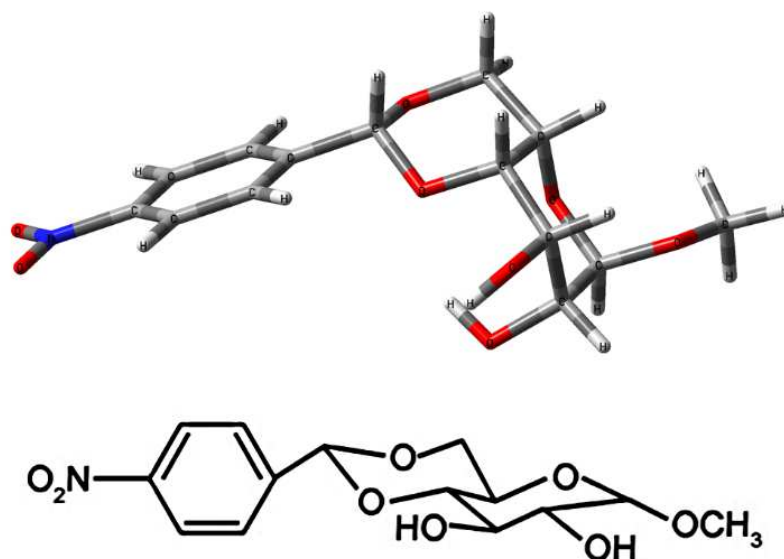
<i>6.1 Wprowadzenie</i> .....	7
<i>6.2 Problem badawczy</i> .....	11
<i>6.3 Cel naukowy</i> .....	12
<i>6.4 Badane materiały</i> .....	13
<i>6.5 Metody badawcze</i> .....	15
<i>6.6 Wyniki badań</i> .....	16
<i>A. Rozwój metod badawczych</i> .....	16
<i>B. Badania właściwości termicznych i przewodzących organicznych żeli jonowych</i> .....	23
<i>C. Badania procesów dynamiki molekularnej oraz dynamiki translacyjnej OIG</i> .....	32
<i>D. Badania procesów samoorganizacji cząsteczkowej w żelach jonowych</i> .....	38
<i>6.7 Podsumowanie</i> .....	45
<b>Literatura</b> .....	47

## 6.1 Wprowadzenie

W konsekwencji poszukiwań nowych materiałów funkcjonalnych dla potrzeb gromadzenia i przekazywania energii elektrycznej, mających zastosowanie w nowoczesnej elektronice i energetyce, zwrócono uwagę na żele molekularne, jako potencjalne źródło pozyskiwania nowoczesnych elektrolitów stałych. Stosowane do tej pory polimerowe elektrolity żelowe (PGE – polimer gel electrolytes) rozwiązały wiele problemów technicznych i zasadniczo poprawiły bezpieczeństwo użytkowania, przyczyniając się tym samym do znaczącego postępu w stosunku do układów wykorzystujących elektrolity w formie ciekłej. Jednakże ze względu na charakter oddziaływań prowadzących to wytworzenia fazy żelowej w tych układach, wykazują one również szereg cech negatywnych i ograniczeń, które należy wyeliminować w najbliższej przyszłości. Główne wady układów polimerowych związane są z samą matrycą żelową, tworzoną w procesie chemicznej reakcji polimeryzacji, na drodze której dochodzi do wytworzenia wiązań kowalencyjnych pomiędzy pojedynczymi jednostkami merowymi tworzącymi matrycę żelową unieruchamiającą ciekły elektrolit. Dzięki procesowi sieciowania polimeru, uzyskuje się układ o dużej wytrzymałości mechanicznej oraz szerokim zakresie temperaturowym istnienia fazy żelowej, niestety jednocześnie te same oddziaływania sprawiają, że raz utworzony układ nie podlega naprawie i na drodze zachodzących procesów oraz użytkowania ulega stopniowej degradacji obniżając sprawność całego urządzenia. Dodatkowo obserwuje się znaczący spadek przewodnictwa w stosunku do ciekłego elektrolitu, z którym układ został wytworzony, oraz konieczność stosowania znacznych ilości czynnika żelującego w celu wytworzenia fazy żelowej. Szukając rozwiązania powyższych ograniczeń zwrócono uwagę na alternatywny mechanizm żelowania, w którym za tworzenie matrycy żelowej odpowiedzialne są oddziaływania niekowalencyjne. W ten sposób podjęto próbę wprowadzenia nośników ładunku do układów żeli molekularnych, w których matryca tworzona jest w oparciu o słabe oddziaływania fizyczne zachodzące pomiędzy cząsteczkami żelatora o małej masie cząsteczkowej. Stworzona w ten sposób faza żelowa miałaby wykazywać własności i zalety żeli molekularnych oraz charakteryzować się wysokim przewodnictwem jonowym.

Spośród różnych żelatorów o małych masach cząsteczkowych (LMWG – low molecular weight gelator) do realizacji podjętych badań wybrano pochodną glukopyranozy, metyl-4,6-O-(nitrobenzylideno)- $\alpha$ -D-glukopyranozę (**1**). Obecność grupy nitrowej w pozycji *para* nadaje temu związkowi duże zdolności żelowania zarówno rozpuszczalników polarnych jak i niepolarnych [1]. Takie dwufunkcyjne żelatory są rzadkie, a literatura dotycząca ich badań nieliczna [2, 3], dają one jednak możliwość tworzenia nowych układów termicznie odwracalnych żeli jonowych opartych na wodnych i bezwodnych roztworach elektrolitów. Pomimo iż struktura krystaliczna użytego żelatora nie jest znana, we wcześniej prowadzonych przeze mnie badaniach wykorzystałem metody obliczeniowe chemii kwantowej w celu określenia najbardziej prawdopodobnej konformacji cząsteczki żelatora (rys. 1), co ułatwiło dalszą analizę procesów odpowiedzialnych za żelowanie [1].

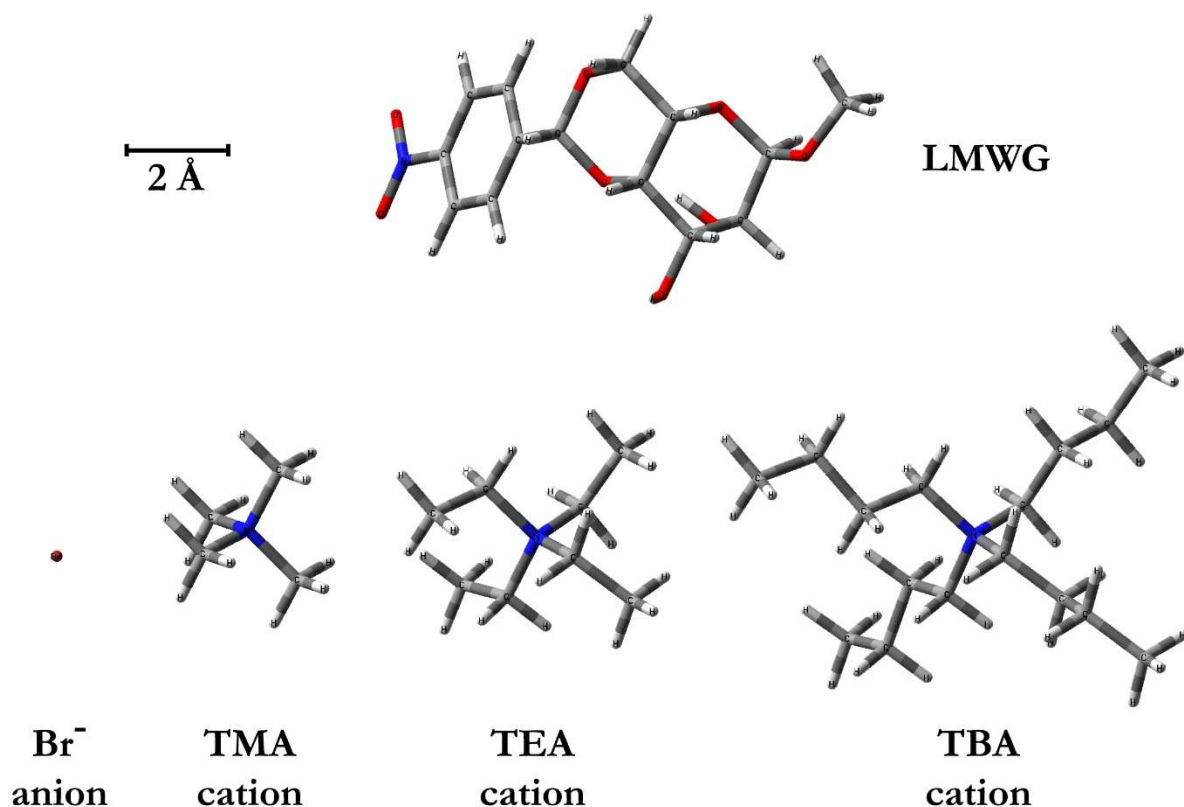
Spośród wielu możliwych oddziaływań prowadzących do powstania żeli fizycznych, takich jak: oddziaływania typu  $\pi$ - $\pi$ , oddziaływania dyspersyjne, koordynacyjne, przeniesienia ładunku, elektrostatyczne czy van der Waalsa, dominującym w badanym żelatorze okazały się wiązania wodorowe tworzące trójwymiarową sieć pomiędzy grupami hydroksylowymi cząsteczek żelatora.



Rysunek 1 Najbardziej prawdopodobna konformacja cząsteczki żelatora (metyl-4,6-O-(nitrobenzylideno)- $\alpha$ -D-glukopyranozy) wraz ze wzorem strukturalnym

Jako źródła nośników ładunku w badanych żelach wykorzystano jony czwartorzędowych soli amoniowych o ogólnym wzorze  $[R_1R_2R_3R_4]N^+X^-$ , gdzie  $R_1, R_2, R_3, R_4$  mogą stanowić atomy wodoru, grupy alkilowe, grupy aryłowe lub ich kombinacje, a  $X^-$  może stanowić dowolny anion obecny w soli. Do struktury żelu, jony były dostarczone w formie zdysocjowanej w roztworach wodnych lub bezwodnych elektrolitów. W prowadzonych badaniach zastosowano sole różniące się jedynie wielkością kationu, przy zachowaniu tego samego anionu w celu uproszczenia opisu i tak skomplikowanego układu składającego się z trzech różnych faz: ciała stałego żelatora tworzącego matrycę, rozpuszczalnika, w którym rozpuszczano sole stanowiące źródło jonów oraz samych jonów (kationów i anionów), które odpowiedzialne były za własności przewodzące badanych układów. Do przygotowania elektrolitów wykorzystano sole tetrametylo-, tetraetylo- i tetrabutylowo-amoniu bromu oraz wodę destylowaną i glicerol. Badania wstępne przygotowanych roztworów elektrolitów pokazały, że najlepszymi własnościami pod względem przewodnictwa, dyfuzji i stabilności wykazały się sole tetrametyloamoniu bromu w przypadku elektrolitów wodnych oraz tetraetyloamoniu bromu w przypadku elektrolitów z glicerolem. Rysunek 2 pokazuje wzajemne wielkości cząsteczek żelatora oraz jonów użytych do przygotowania badanych układów.





Rysunek 2 Wzajemny stosunek wielkości użytych jonów do cząsteczki użytego żelatora

Żele jonowe wytworzone w oparciu o żelatory małowcząstkowe są układami słabo poznanymi, które dopiero w ostatnim czasie, ze względu na swoje własności, są coraz intensywniej badane. Przyczyną dotychczasowego, niedużego zainteresowania tymi układami w charakterze elektrolitów stałych jest fakt, że stosowane obecnie komercyjnie polimerowe elektrolity żelowe charakteryzują się większą trwałością i odpornością mechaniczną oraz szerszym zakresem temperaturowym występowania fazy żelowej. Pod tym względem żele jonowe wykazują niższe parametry od układów polimerowych, jednakże wykazują znacznie wyższe wartości przewodnictwa (na poziomie przewodnictwa ciekłych elektrolitów, z których są tworzone) oraz dają praktycznie nieograniczone możliwości modyfikacji pod względem chemicznym fazy ciekłej elektrolitu. Ponadto, wykazują również szczególne cechy żeli molekularnych takie jak: termicznie odwracalne przejście fazowe żel-zol, bardzo niska koncentracja krytyczna żelatora (nawet poniżej 1% wagowego udziału), reagowanie na zewnętrzne czynniki, czy to fizyczne czy chemiczne, możliwość wpływania na tworzoną matrycę poprzez kontrolę procesu żelowania, itp. Cechy te pozwalają myśleć o rozwiązaniu podstawowych ograniczeń układów polimerowych, takich jak: stopniowa i nieodwracalna degradacja matrycy żelowej, duża zawartość procentowa udziału polimerów stanowiących żelator, konieczność długotrwałego składowania wyeksploatowanych i uszkodzonych układów, duże obciążenie dla środowiska naturalnego. Pod względem ogólnym oba rodzaje układów są identyczne, zbudowane, co najmniej z dwóch faz: ciekłej występującej w znacznej ilości i stałej stanowiącej matrycę układu. Faza ciekła jest zdyspergowana w mającej charakter ciągły fazy stałej tworzonej przez molekuly żelatora [4, 5]. Różnica pojawia się na poziomie molekularnym i związana jest z charakterem oddziaływań występujących pomiędzy cząsteczkami substancji żelującej. W przypadku układów polimerowych są to silne oddziaływania kowalencyjne, a w przypadku żeli jonowych są to oddziaływania

niekowalencyjne. Intensywne badania nad układami żeli molekularnych prowadzone w ostatnich latach zaowocowały licznymi doniesieniami literaturowymi, pracami przeglądowymi i pozycjami książkowymi [6-15]. Ze względu na duże powinowactwo żeli jonowych do żeli molekularnych założono, iż będą one prezentowały wiele podobnych cech i zachowań. Obszar nieprzebadany stanowią tu jednak oddziaływania i wpływ obecności zdysocjowanych jonów na proces i mechanizm żelowania, a także odpowiedź zwrotna utworzonej matrycy molekularnej, na dynamikę i przewodnictwo jonów roztworów elektrolitów znajdujących się w fazie żelu. Z tego powodu, aby możliwie dokładnie zbadać i jak najlepiej poznać wytworzone układy żeli jonowych, zastosowano podejście interdyscyplinarne, odwołując się do wielu różnych i komplementarnych metod eksperymentalnych oraz obliczeniowych. W badaniach, których wyniki wchodziły w skład osiągnięcia habilitacyjnego wykorzystano następujące techniki doświadczalne:

- metody spektroskopowe
  - jądrowy rezonans magnetyczny (NMR, eNMR, FFC NMR)
  - spektroskopia optyczna (FT-IR, UV-Vis, Raman)
- analiza termiczna
  - różnicowa kalorymetria skaningowa (DSC)
  - termiczna konduktometria skaningowa (TSC)
  - wyznaczanie przejść fazowych żel-zol ( $T_{gs}$ )
- pomiary przewodnictwa jonowego
  - termiczna konduktometria skaningowa (TSC)
  - konduktometria klasyczna
- mikroskopia optyczna w świetle spolaryzowanym (POM)
- wiskozymetria wibracyjna
- metody obliczeniowe chemii kwantowej (Gaussian, DFT, TD-DFT)

Uzyskane wyniki i przeprowadzone analizy doprowadziły do spójnych wniosków dostarczających nowej wiedzy oraz licznych informacji dotyczących żeli jonowych opartych na żelatorach o małych masach cząsteczkowych. Dzięki temu układy te zostały lepiej poznane, a zdobyta wiedza pozwala w sposób kontrolowany na wytwarzanie układów o określonych własnościach fizycznych, prowadzących np. do poszerzenia zakresu temperaturowego występowania fazy żelowej. Tym samym potwierdzono, iż termicznie odnawialne żele jonowe są materiałami, które w przyszłości mogą zastąpić obecnie stosowane polimerowe elektrolity żelowe.

W toku prowadzonych badań uzyskano również wyniki, które jednoznacznie wskazały na istnienie nowego efektu fizycznego nieobserwowanego dotąd w innych układach żeli molekularnych. Zaobserwowane zjawisko polega na zwiększeniu przewodnictwa jonowego w fazie jonożelu do wartości większych niż zarejestrowane dla formy ciekłego elektrolitu użytego do wytworzenia danego jonożelu. Na podstawie przeprowadzonych badań wykazano zależność tego efektu od oddziaływań międzycząsteczkowych na granic faz ciało stałe – ciecz występujących na powierzchni matrycy utworzonej przez cząsteczki żelatora. W celu dokładnego poznania źródła tego efektu oraz jego pełnej charakterystyki należy przeprowadzić badania, które zasadniczo wykraczają poza zakres rozprawy habilitacyjnej, ponieważ jednak sam efekt wpływa bezpośrednio na przewodnictwo żeli jonowych zostanie on opisany i poddany obiektywnej dyskusji.

## 6.2 Problem badawczy

Opracowanie nowych materiałów, mających rozwiązać główne ograniczenia stosowanych do tej pory układów opartych na polimerach (GPE), wymaga dokładnego poznania procesów fizycznych i oddziaływań zachodzących na poziomie molekularnym pomiędzy wszystkimi składnikami tworzącymi jonożele. Kluczową rolę odgrywa tu **proces samoorganizacji cząsteczkowej** jak i jego wpływ na **dynamikę molekularną oraz przewodnictwo elektryczne** wytworzonych układów żeli jonowych. Równie ważnym zagadnieniem jest **określenie wpływu obecności zdysocjowanych jonów** czwartorzędowych soli amoniowych na **molekularny mechanizm** odpowiedzialny za **proces żelowania** oraz ostateczne **własności fizyczne** wytworzonych układów żelowych. Ponieważ nowe materiały, zastępując układy polimerowe, miałyby pracować w różnych warunkach zewnętrznych należy również przeanalizować wpływ tych warunków (**kinetyki procesu chłodzenia**) na **mikrostrukturę** tworzonych **matryc żelowych** oraz **własności termiczne**.

Wykorzystując zjawisko samoorganizacji molekularnej zachodzące w tych układach, wytworzono organiczne żele jonowe (OIG – organic ionic gels) oparte o żelatory organiczne o małych masach cząsteczkowych. Założono przy tym, że wytworzone w ten sposób układy powinny wykazywać cechy charakterystyczne dla badanych od wielu lat żeli molekularnych, takie jak termiczna odwracalność procesu żelowania, bardzo niskie stężenie krytyczne żelatora (na poziomie kilku procent wagowych), praktycznie nieograniczone możliwości modyfikacji składu chemicznego żelowanych roztworów. Dodatkowo postulowano, że ze względu na niewielki udział procentowy samej matrycy oraz duży rozmiar porów, nie powinna ona stanowić istotnego ograniczenia dla poruszających się w niej jonów, co powinno zagwarantować wysokie przewodnictwo jonowe (na poziomie przewodnictwa elektrolitów, z których tworzono jonożele). Wspomniane cechy powinny zasadniczo przyczynić się do rozwiązania głównych problemów występujących w przypadku układów PGE, dzięki szczególnie właściwości układów OIG umożliwiającym:

- **odbudowę struktury wewnętrznej matrycy żelowej**, co pozwala zasadniczo przedłużyć okres użytkowania układu,
- **łatwy proces recyklingu i odzysku materiałów składowych**, co zasadniczo zmniejsza obciążenie dla środowiska naturalnego,
- **tani i prosty proces technologiczny wytwarzania fazy żelowej**, co niesie ze sobą obniżenie kosztów produkcji,
- **kontrolowanie i wpływ na proces samoorganizacji cząsteczkowej** poprzez takie parametry jak temperatura żelowania czy tempo chłodzenia zastosowane na etapie żelowania, co pozwala wytwarzać układy o zadanych właściwościach końcowych.

Podobnie jak w przypadku polimerowych elektrolitów żelowych, tak i w przypadku żeli jonowych opartych o żelatory małych cząsteczkowe, oddziaływania odpowiedzialne za liczne zalety tych układów, stanowią jednocześnie źródło największych ograniczeń. Dla układów OIG są to wąski zakres temperaturowy istnienia fazy żelowej oraz niskie temperatury przejścia fazowego żel-zol. Przeprowadzone ostatnie badania pokazały jednak, że świadomie kontrolując proces przechodzenia z fazy zolu do żelu, możemy wpływać na przebieg samoorganizacji cząsteczek żelatora prowadząc do wytworzenia agregatów skutkujących powstaniem matrycy żelowej o podwyższonej trwałości i stabilności termicznej [H10]. Można zatem przyjąć, że

dobierając odpowiednie parametry techniczne prowadzenia procesu żelowania będzie można każdorazowo wpływać na mikrostrukturę tworzonej matrycy żelowej dostosowując tym samym własności układu do zaistniałych potrzeb. Takie podejście może prowadzić do zwiększenia zakresu temperaturowego występowania fazy żelowej oraz podwyższenia temperatury przejścia fazowego żel-zol gdy jest to konieczne i tym samym pozwoli na wyeliminowanie głównej wady, jaką wykazują żele jonowe oparte na żelatorach organicznych o małych masach cząsteczkowych, względem układów polimerowych.

### 6.3 Cel naukowy

Dotychczasowe rozważania na temat wykorzystania żelatorów organicznych o małych masach cząsteczkowych w celu wytworzenia elektrolitów stałych, w dużej mierze ograniczały się jedynie do podania informacji czy dany żelator zdolny jest do żelowania wybranego roztworu elektrolitu oraz określania temperatury przejścia fazowego żel-zol. Dopiero w ostatnich kilku latach obserwuje się wzrost zainteresowania tymi układami, jako alternatywnego sposobu uzyskiwania elektrolitów stałych, niezawierających w swojej konstrukcji polimerów [16-18]. W literaturze przedmiotu brakowało systematycznych badań dotyczących wpływu obecności zdysocjowanych jonów (bądź jego braku) na podstawowe własności fizyczne badanych układów jonożeli. Nie badano również, czy i w jaki sposób sama matryca układu OIG wpływa na dynamikę translacyjną umieszczonych w niej jonów, co bezpośrednio przekłada się na obserwowaną wartość przewodnictwa. Nie podejmowano również dyskusji jaki wpływ, w przypadku żeli fizycznych, na mechanizm żelowania może wywierać wprowadzenie nośników ładunku elektrycznego, stanowiących dodatkowy potencjał elektrostatyczny w układzie, obecny podczas procesu samoorganizacji molekularnej. Nie badano również wpływu obecności jonów na efektywność oraz powtarzalność procesu odnawiania struktury wewnętrznej jonożeli podczas odwracalnego przejścia fazowego żel-zol. Nie prowadzono badań w kierunku poprawy własności termicznych wytwarzanych jonożeli oraz nie zweryfikowano czy standardowe techniki pomiarowe pozwalają uzyskać szczegółowe dane niezbędne do pełnej charakterystyki tych dynamicznie zmieniających się w zależności od warunków zewnętrznych układów.

W związku z powyższym, nadrzędnym celem badań, których wyniki przedstawiono w cyklu publikacji stanowiących podstawę habilitacji, było:

- **zbadanie wpływu obecności jonów na własności termiczne** badanych układów,
- **określenie dynamiki translacyjnej nośników ładunku** w fazie żelowej,
- zbadanie oddziaływań międzycząsteczkowych zachodzących na powierzchni matrycy żelatora z cząsteczkami elektrolitu
- **określenie mechanizmu żelowania roztworów elektrolitów** przy udziale LMWG.

Dodatkowym celem podjętych badań była próba **określenia parametrów decydujących o stabilności termicznej matrycy żelowej** w badanych jonożelach oraz próba poprawy tych parametrów na drodze **kontroli procesu samoorganizacji molekularnej** cząsteczek żelatora.

**Postawiono roboczą hipotezę, że przynajmniej dla niskich stężeń molowych jonów w roztworach elektrolitów, nie powinny one wywierać znaczącego wpływu na własności fizyczne fazy żelowej** charakterystycznych dla układów bez jonów, **które w głównej mierze**

**zależą od własności fizycznych rozpuszczalnika.** W celu zbadania rzeczywistej odpowiedzi układu na zmiany temperatury **opracowano nową metodę pomiarową (TSC – thermal scanning conductometry), która dostarczyła szczegółowych informacji** dotyczących zmian przewodnictwa w funkcji temperatury. Metoda ta **po raz pierwszy pozwoliła na rejestrację wartości przewodnictwa w trakcie procesu żelowania oraz podczas odwracalnego przejścia fazowego żel-zol-żel.** Okazała się również **idealnym narzędziem do kontrolowania procesu samoorganizacji molekularnej** zachodzącej podczas procesu żelowania **i jednoczesnej rejestracji własności termicznych i przewodnictwa jonowego.**

Aby zrealizować podjęte cele badawcze, a także zweryfikować postawioną hipotezę, zaplanowałem **wytworzenie trzech typów badanych układów żeli jonowych opartych na LMWG,** z których każdy dostarczał informacji niezbędnych do udzielenia odpowiedzi na stawiane pytania i problemy.

- **Typ I** stanowiły układy oparte na roztworach wodnych pozwalające na zbadanie wpływu obecności jonów na mechanizm żelowania oraz obecności matrycy żelowej na dynamikę translacyjną i przewodnictwo jonowe elektrolitów w fazie żelowej i ciekłej.
- **Typ II** stanowiły układy OIG wytworzone z elektrolitami bezwodnymi. Ponieważ niska temperatura wrzenia wody ograniczała zakres istnienia fazy żelowej oraz obniżała temperaturę przejścia fazowego żel-zol, zastąpienie jej rozpuszczalnikiem o wyższej temperaturze wrzenia miało pozwolić na uzyskanie wyższych temperatur przejścia fazowego, poszerzając tym samym zakres temperaturowy istnienia fazy żelowej.
- **Typ III** badanych układów, których otrzymania podjęto się podczas końcowego etapu badań, stanowią elektrolity stałe wykorzystujące ciecze jonowe.

Motywacją do stworzenia takiego układu była rosnąca rola oraz właściwości fizykochemiczne (wysoka stabilność i trwałość chemiczna, właściwie pomijalne ciśnienie par (substancje nielotne) oraz szerokie okno elektrochemiczne), jakimi charakteryzują się ciecze jonowe. Materiały te cieszą się obecnie bardzo dużym zainteresowaniem oraz szerokim zakresem zastosowań w przemyśle elektrochemicznym.

## 6.4 Badane materiały

W ramach prowadzonych badań wytworzono i scharakteryzowano trzy typy układów żeli jonowych oraz dwa rodzaje żeli molekularnych (klasyfikacje przedstawiono w tabeli 1).

*Tabela 1. Klasyfikacja zbadanych układów żelowych*

Żele molekularne	
TYP 0	<b>Układy supramolekularne</b> utworzone przez pochodną glukopyranozy oraz dwa <b>bezwodne rozpuszczalniki polarne, glikol propylenowy i glikol etylenowy.</b> W ramach tej grupy materiałów wytworzono <b>układy żelowe nieprzewodzące</b> (bez dodatku jonów), stanowiące <b>układ modelowy,</b> wykorzystany, jako odniesienie w określeniu dynamiki molekularnej fazy ciekłej (rozpuszczalnika) umieszczonej w matrycy żelowej [H2].



---

## Żele jonowe

---

TYP I	<b>Układy supramolekularne</b> utworzone przez pochodną glukopyranozy oraz <b>wodne roztwory elektrolitów zawierające jony czwartorzędowych soli amoniowych</b> , jako nośników ładunku [H3,H5, H7, H9].
TYP II	<b>Układy supramolekularne</b> utworzone przez pochodną glukopyranozy oraz <b>bezwodne roztwory elektrolitów oparte na glicerolu zawierające jony czwartorzędowych soli amoniowych</b> , jako nośników ładunku [H10].
TYP III	<b>Układy supramolekularne</b> utworzone z <b>wykorzystaniem cieczy jonowej [im]HSO<sub>4</sub></b> wykazujące odwracalne przejście fazowe żel-zol [H6].

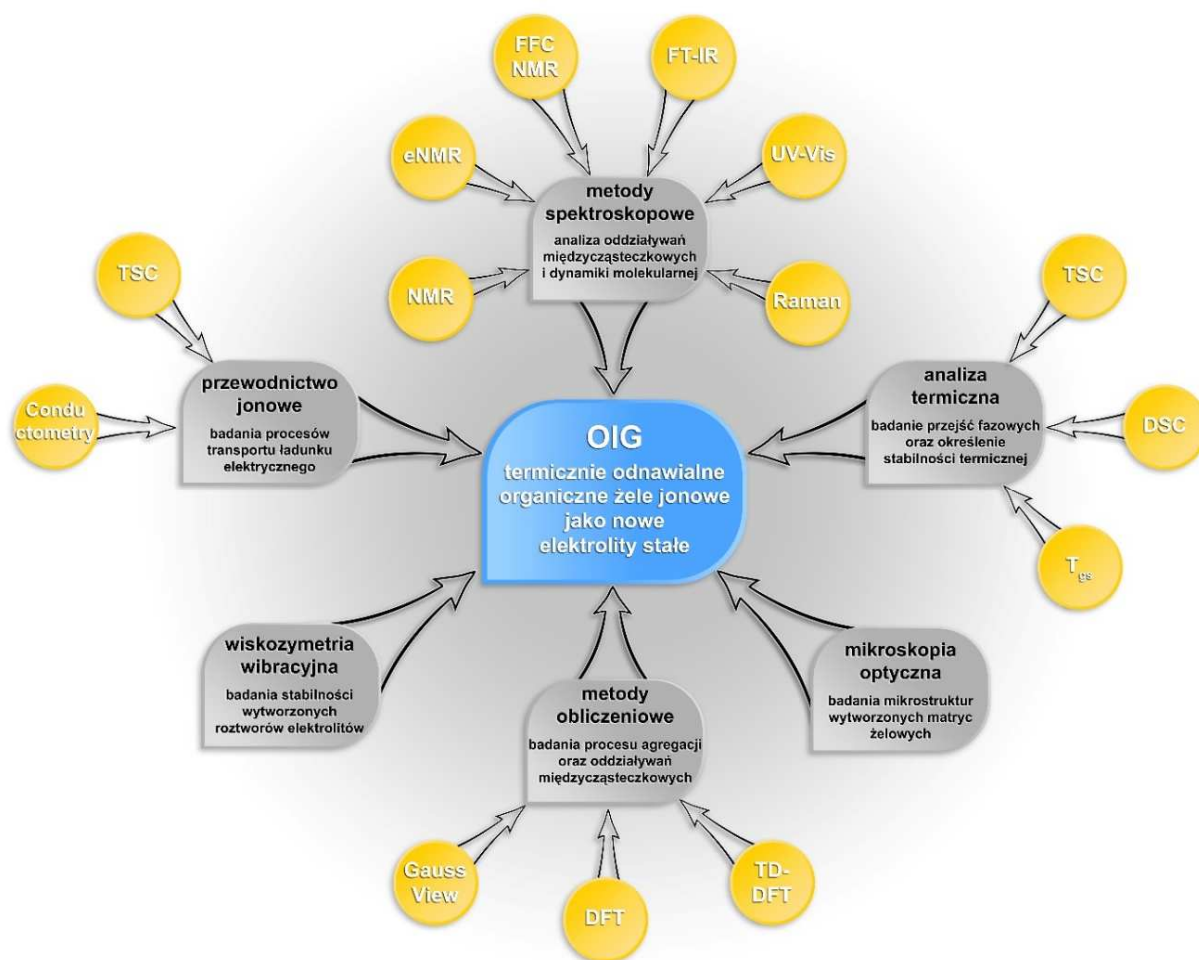
---

Wymienione w tabeli 1 układy wpisują się w nurt badań związanych z poszukiwaniem nowych elektrolitów stałych, mających z jednej strony rozwiązać podstawowe ograniczenia wynikające ze stosowania układów z elektrolitem w fazie ciekłej, a jednocześnie wyeliminować podstawowe problemy i ograniczenia, jakie posiadają obecnie stosowane komercyjnie polimerowe elektrolity żelowe (PGE – polimer gel electrolyte). Elektrolity stałe stanowią grupę materiałów, które znajdują szerokie zastosowanie w urządzeniach elektrochemicznych, takich jak: *akumulatory z elektrolitem stałym, kondensatory czy różnego rodzaju czujniki elektrochemiczne*, wszędzie tam, gdzie stosowanie cieczy jest niemożliwe (ze względu na warunki eksploatacji lub pełnione funkcje) lub niebezpieczne. Wymienione w tabeli 1 układy zaliczane są do grupy molekularnych żeli fizycznych, które wykazują te same zalety (choć w węższym zakresie temperaturowym) co układy oparte na polimerach, a jednocześnie rozwiązują podstawowe problemy wynikające ze stosowania polimerów do wytwarzania fazy żelowej. W związku z tym w ostatnich latach podjęto próbę wykorzystania tych układów w procesie zestalania roztworów elektrolitów. Jednak pomimo intensywnych badań układy te ciągle pozostają słabo zbadane i w dużym stopniu nieznane. Dlatego też, w ramach prowadzonych badań zaprojektowano trzy typy układów żeli jonowych, z których każdy wnosił nowy aspekt poznawczy. Układy zaliczane to **typu I** były najprostsze do uzyskania i dostarczyły wiele informacji o wzajemnych **relacjach i oddziaływaniach, na poziomie mikro i makroskopowym, pomiędzy nośnikami ładunku a matrycą żelatora**. Jonozele zaliczane do **typu II** stworzone zostały w celu **poprawy własności termicznych fazy żelowej, poprzez poszerzenie zakresu temperaturowego jej występowania oraz podniesienie temperatury przejścia fazowego żel-zol ( $T_{gs}$ )**, uzyskiwanych w kontrolowanych warunkach. Materiały zaliczane do **typu III** stanowił **próbę wykorzystania niskotemperaturowych cieczy jonowych do wytworzenia elektrolitów stałych**.

## 6.5 Metody badawcze

Zastosowanie interdyscyplinarnego podejścia w prowadzonych badaniach, z wykorzystaniem różnych, komplementarnych metod eksperymentalnych oraz teoretycznych (zilustrowanego schematycznie na rys.3) miało na celu zapewnienie realizacji głównych celów opisywanego osiągnięcia naukowego oraz weryfikację stawianych hipotez. Badane materiały przewodzących jonowo żeli molekularnych, stanowiły nowe układy zaliczane do elektrolitów stałych, charakteryzujące się wysokim przewodnictwem. Wykorzystując metody analizy termicznej wyznaczono temperatury przejść fazowych żel-zol ( $T_{gs}$ ) dla różnych stosunków wagowych żelatora oraz stężeń molowych roztworów elektrolitów wyznaczając tym samym stabilność termiczną badanych układów. Badania oddziaływań międzycząsteczkowych występujących pomiędzy wszystkimi składnikami badanych układów, lokalnej dynamiki molekularnej oraz dynamiki translacyjnej wykorzystanych jonów i rozpuszczalników, prowadzono przy pomocy jądrowego rezonansu magnetycznego wykorzystując spektroskopię, relaksometrię oraz dyfuzjometrię NMR. Uzyskane wyniki, w sposób komplementarny dostarczyły różnorodnych informacji charakteryzujących badane materiały (m.in. stężeniowe i temperaturowe widma  $^1\text{H}$  NMR oraz zależności współczynników samodyfuzji, częstotliwościowe zależności czasów relaksacji spin-sieć) w zakresie analizowanych efektów na granicy faz ciało stałe-ciecz oraz transportu ładunku. W zakresie badań metodami jądrowego rezonansu magnetycznego, prowadzono również badania metodą elektroforezy NMR (eNMR), która pozwala bezpośrednio badać dynamikę elektroforetyczną oraz wyznaczać efektywny ładunek elektryczny nośników zawartych w układzie (dane eksperymentalne jeszcze nieopublikowane). W tej kwestii pracowałem nad rozwojem tej wyrafinowanej metody opracowując nową sekwencję impulsową redukującą znane artefakty występujące dotychczas w pomiarach eNMR. Przyczynił się tym samym do znaczącej poprawy dokładności pomiarowych oraz zasadniczego poszerzenia zakresu badanych układów (wyniki zawarto w publikacji **H1**). Metody spektroskopii optycznej (FT-IR, Raman, UV-Vis) zastosowane w badaniach zarówno czystych elektrolitów, jak i żeli jonowych dostarczyły komplementarnych danych uzupełniając i potwierdzając wnioski płynące z badań NMR oraz dostarczając informacji dotyczących dominującego mechanizmu żelowania, jaki występuje w badanych układach. Za pomocą metod obliczeniowych chemii kwantowej, w ramach teorii funkcjonału gęstości w ujęciu zależnym i niezależnym od czasu (TD-DFT, DFT) i przy użyciu oprogramowania *Gaussian* oraz pakietu *GaussView*, dokonano analizy uzyskanych wyników spektroskopowych [19-28]. Badania NMR dotyczące lokalnej dynamiki molekularnej oraz translacyjnej nośników ładunku zostały wsparte pomiarami przewodnictwa jonowego. Uzyskane w toku badań wyniki za pomocą klasycznej konduktometrii pokazały, że ta metoda pomiarowa jest nieczuła na zachodzące w układzie dynamiczne zmiany własności elektrycznych wynikające z szybkiej odpowiedzi układu na zmiany warunków zewnętrznych (temperatura). W związku z powyższym, habilitant opracował nową metodę pomiarową, w oparciu o posiadane doświadczenie w zakresie badania żeli fizycznych, która pozwala na jednoczesny pomiar temperatury próbki oraz wartości przewodnictwa jonowego w warunkach liniowo zmiennej temperatury zarówno w cyklu grzania jak i chłodzenia, dostarczając tym samym rzeczywistej odpowiedzi badanego układu na zmienne warunki zewnętrzne. Warto podkreślić, że metoda ta po raz pierwszy umożliwiła pomiar własności elektrycznych żeli jonowych w trakcie chłodzenia, kiedy to zachodzi kluczowy dla własności końcowych, proces żelowania. Podstawy metody nazwanej termiczną konduktometrią skaningową (TSC – thermal

scanning conductometry) zawarto w publikacji **H4**. W publikacji **H8** przedstawiono poszerzone metody analizy wyników oraz w sposób dydaktyczny przedstawiono proces pomiarowy. Metodę wiskozymetrii wibracyjnej zastosowano w celu zbadania stabilności wytworzonych roztworów elektrolitów, wykorzystanych następnie do przygotowania żeli jonowych. Ważny obszar badawczy wiązał się z wykazaniem wpływu matrycy żelatora (mikrostruktury żeli jonowych) na własności termiczne oraz elektryczne wytworzonych żeli jonowych. Do zobrazowania mikrostruktury badanych układów wykorzystano optyczną mikroskopię polaryzacyjną (POM).



Rysunek 3 Schematyczna prezentacja obranego podejścia interdyscyplinarnego zastosowanego w realizacji celów opisywanego osiągnięcia naukowego

## 6.6 Wyniki badań

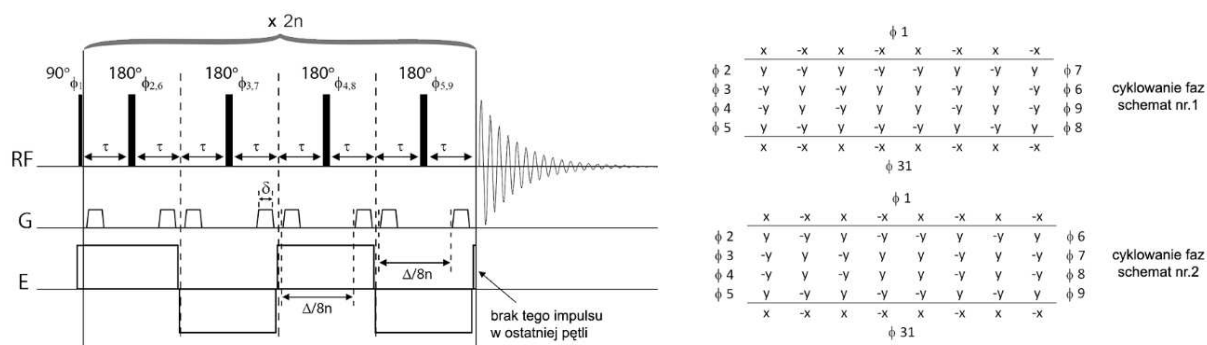
### A. Rozwój metod badawczych

Organiczne żeły jonowe oparte o żelatory małowcząsteczkowe są nowymi układami. Pomimo prowadzonych bowiem od dawna badań nad żelami molekularnymi (protoplasty termicznie odnawialnych żeli jonowych - OIG) ich zastosowanie do wytwarzania elektrolitów stałych jest kierunkiem, który dopiero się rozwija. Aby zachować wysoką wiarygodność oraz dokładność pomiarową w badaniach nad tymi dynamicznie reagującymi na zmianę warunków



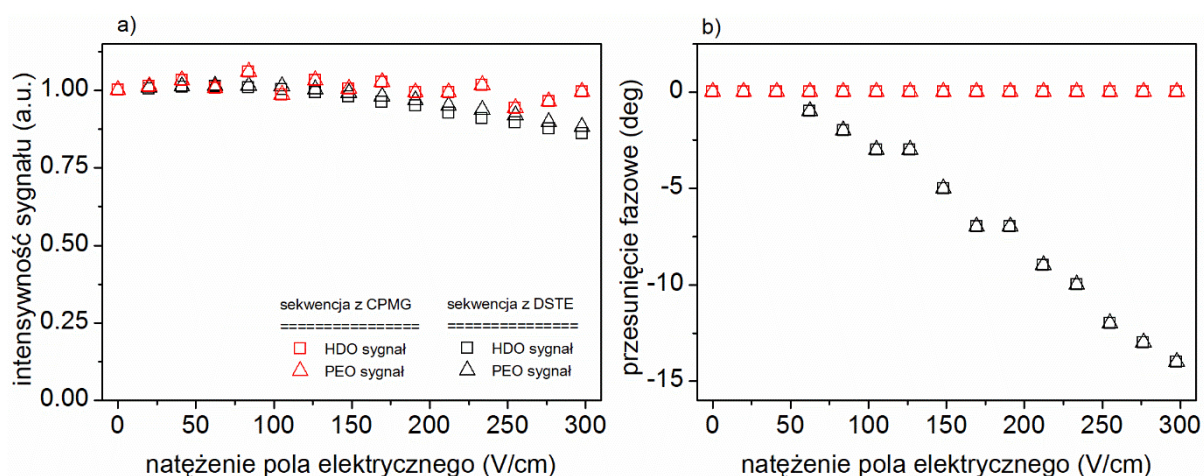
zewnętrznych układami, należy posłużyć się szeregiem komplementarnych metod badawczych dających możliwość zgłębienia efektów charakterystycznych dla OIG. W toku prowadzonych badań okazało się, że nie wszystkie klasycznie stosowane podejścia eksperymentalne dają pełny obraz badanych układów. W związku z tym należało rozwinąć nowe procedury i metody pomiarowe, które pozwoliłyby na dokładne i wiarygodne określenie własności żeli jonowych badanych w ramach przedstawionego osiągnięcia naukowego.

Duży potencjał badawczy w tej tematyce wnosi szczególna technika pomiarowa jądrowego rezonansu magnetycznego, elektroforeza NMR (eNMR), która wprowadza wpływ zewnętrznego pola elektrycznego działającego na badane układy, do rejestrowanych sygnałów. Metoda eNMR pozwala w sposób bezpośredni badać ruchliwość elektroforetyczną zawartych w układzie jonów oraz określać ich efektywny ładunek elektryczny, przy zachowaniu wysokiej selektywności i dokładności oraz nieinwazyjności, cechujących metodę jądrowego rezonansu magnetycznego. Pomimo, że podstawy teoretyczne tej metody powstały już w latach 60-tych, [29] to występujące do tej pory ograniczenia techniczne w dużej mierze przełożyły się na jej małą popularność [30-33]. Z tego względu metoda eNMR była wykorzystywana na świecie jedynie przez kilka wyspecjalizowanych grup badawczych. Przez długi okres, najlepsze wyniki eksperymentalne uzyskiwane były w komórkach pomiarowych typu „U-rurka” [34]. W ostatnim czasie opracowano nową konstrukcję o symetrii cylindrycznej, która charakteryzuje się kilkoma zaletami w stosunku do poprzedniego rozwiązania [30]. Należy jednak zaznaczyć, że pomimo rozwoju aparaturowego, bez rozwoju impulsowych sekwencji pomiarowych NMR, nie uzyskano by zasadniczej poprawy dokładności pomiarowych oraz poszerzenia zakresu badanych układów. W publikacji [H1] opisującej zaproponowaną przez siebie sekwencję impulsową opartą o znany schemat CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) wraz z opracowanym schematem cyklowania faz przykładanych impulsów RF (impulsy elektromagnetyczne o częstotliwości radiowej). **Prezentowane rozwiązanie pozwoliło zasadniczo zmniejszyć wpływ niepożądanych efektów (eliminując je całkowicie w niektórych przypadkach) na rejestrowane sygnały, a przez to znacząco poszerzyć zakres badanych układów**, dzięki czemu sama metoda stała się prostsza i bardziej wiarygodna. Rysunek 4 przedstawia schemat ideowy zaproponowanej sekwencji impulsowej wraz ze schematem cyklowania faz impulsów RF. Zasadniczą różnicą pomiędzy prezentowaną sekwencją, a stosowanymi dotychczas rozwiązaniami, jest fakt, że sygnał jest rejestrowany po wydłużającym się ciągu impulsów  $180^\circ$ , z których każdy przykładany jest podczas działania pola elektrycznego o przeciwnej polaryzacji.



Rysunek 4 Sekwencja impulsowa CPMG z odwracalnym polem elektrycznym (CPMGER) dedykowana do pomiarów metodą eNMR. Podstawowy segment pomiarowy z ośmioma impulsami  $180^\circ$  jest powtarzany  $n$  razy (na rysunku pokazano tylko połowę sekwencji z oznaczeniem „ $x 2n$ ”, natomiast fazy cyklowania pokazane są dla kompletnej sekwencji, która składa się na całkowite przemieszczenie wywołane polem elektrycznym  $\Delta$ ).

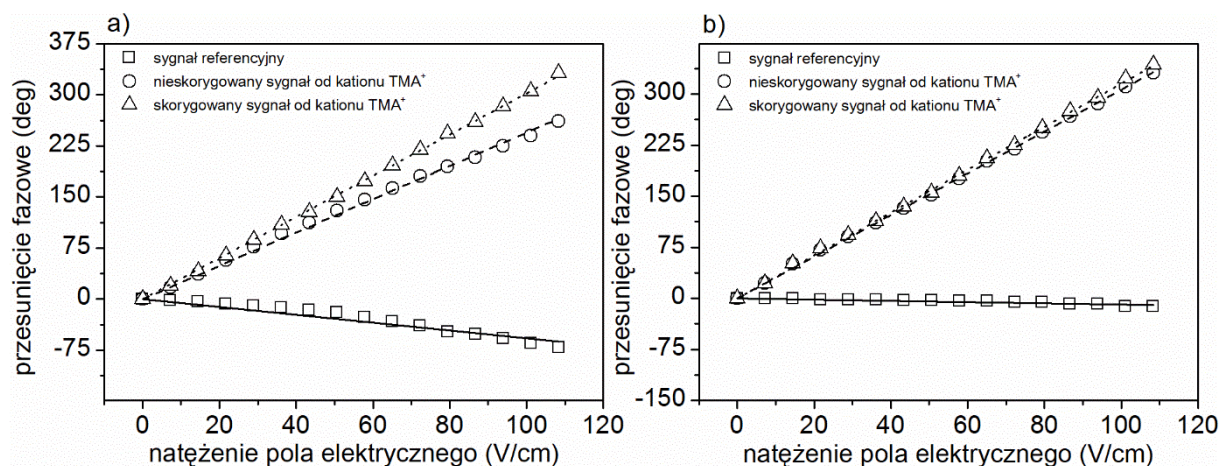
Takie podejście umożliwia szybkie przełączanie pól elektrycznych, które oddziałują na układ w bardzo krótkim czasie. Dzięki temu, konwekcja termiczna oraz elektroosmoza, efekty które stanowią największy niepożądany wkład do rejestrowanego sygnału, nie oddziałują dostatecznie długo na układ aby wywrzeć istotny wpływ na jego odpowiedź. Z drugiej strony reakcja układu na efekty elektroforetyczne związane z przykładanym zewnętrznym polem elektrycznym jest natychmiastowa. Rysunek 5 przedstawia zależność intensywności i fazy rejestrowanych sygnałów NMR jak i ich fazy dla nieprzewodzącej próbki, którą stanowi roztwór 10mM PEO w D<sub>2</sub>O, badany w funkcji natężenia przykładanego pola elektrycznego. Kolorem czarnym oznaczono wyniki uzyskane za pomocą sekwencji podwójnego echa stymulowanego (DSTE) standardowo stosowanej z cylindryczną konstrukcją komórki pomiarowej. Kolorem czerwonym natomiast uzyskane za pomocą sekwencji opracowanej przez habilitanta.



Rysunek 5 Zmiana intensywności a) oraz fazy b) sygnału <sup>1</sup>H NMR pochodzącego od wody oraz PEO w 10 mM roztworze PEO w D<sub>2</sub>O, zarejestrowanych przy użyciu sekwencji DSTE oraz rosnącym polu elektrycznym.

Ponieważ badany roztwór zawierał wyłącznie cząsteczki elektrycznie obojętne, nie powinniśmy obserwować żadnego wpływu pola elektrycznego na rejestrowane sygnały. Jak pokazują dane – uzyskane za pomocą sekwencji DSTE widzimy, że dla wyższych wartości natężenia pola elektrycznego obserwuje się obniżenie wartości intensywności rejestrowanych sygnałów oraz zmianę fazy tych sygnałów, występującą już przy niskich wartościach pola elektrycznego. W przypadku sekwencji opartej na CPMG obserwujemy prawie stałą wartość intensywności rejestrowanych sygnałów oraz całkowity brak zmiany fazy tych sygnałów. W pierwszym przypadku za widoczne zmiany odpowiada efekt elektroosmozy, szczególnie silny dla układów słabo przewodzących. W drugim przypadku efekt ten został skutecznie wyeliminowany dzięki nowej sekwencji pomiarowej.

Drugi kluczowy i zarazem niepożądany efekt, wpływający na rejestrowane sygnały w przypadku próbek przewodzących, to konwekcja termiczna, która powstaje na skutek różnicy temperatur wywołanych ciepłem Joule-Lentza generowanym w wyniku przepływu przez badaną próbkę prądu elektrycznego. Rysunek 6 przedstawia wyniki eksperymentalne zarejestrowane dla układu 10 mM roztworu TMABr w D<sub>2</sub>O, w którym nośnikami ładunku są zdysocjowane jony soli czterometryloamonku bromu.

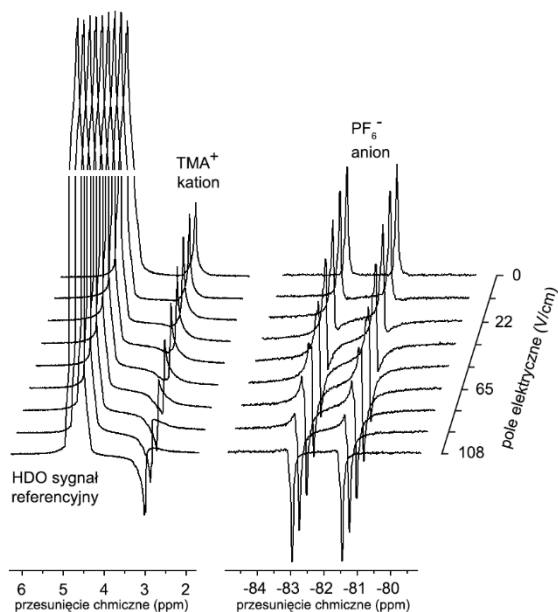


Rysunek 6 Zmiana intensywności a) oraz fazy b) sygnału  $^1\text{H}$  NMR pochodzącego od wody oraz PEO w 10 mM roztworze PEO w  $\text{D}_2\text{O}$ , zarejestrowanych przy użyciu sekwencji CPMGER z  $n=7$  oraz rosnącym polu elektrycznym.

Jak widzimy na rysunku 6a, przy użyciu sekwencji DSTE wszystkie rejestrowane sygnały wykazują niezerowe przesunięcia fazowe, w tym również sygnał od elektrycznie obojętnych cząsteczek  $\text{D}_2\text{O}$ , który traktowany jest jako sygnał wzorcowy. Aby prawidłowo określić wpływ pola elektrycznego na kation  $\text{TMA}^+$  w tym przypadku, musimy uwzględnić zmiany sygnału wzorcowego, który odzwierciedla nieporządną wpływ konwekcji termicznej. Tylko przy jego znajomości możemy prawidłowo określić wpływ pola elektrycznego na nośniki ładunku w badanych układach. Niestety, dla wielu przypadków badanych układów takie wzorce nie istnieją, co uniemożliwiało do tej pory ich badanie i znacząco zawężyło zakres stosowania metody eNMR. Wykorzystując sekwencję pomiarową, którą zaproponowałem, można zasadniczo ograniczyć wpływ nieporządných efektów do tego stopnia, że stosowanie wzorca staje się zbędne. Rysunek 6b pokazuje zarejestrowane sygnały przy użyciu sekwencji opartej na CPMGER (sekwencja Carr-Purcell-Meiboom-Gill zaadoptowana do metody eNMR). Obserwowany sygnał od  $\text{D}_2\text{O}$  wykazuje praktycznie zerowe przesunięcie fazowe, co potwierdza niewielką różnicą pomiędzy sygnałem korygowanym i niekorygowanym. Przy tak niewielkim wpływie efektów niepożądanych (elektroosmoza i konwekcja termiczna) na właściwy sygnał można je pominąć i nie stosować wzorca, co zostało wykorzystane przy pomiarze 10 mM roztworu soli  $\text{TMAPF}_6$  (rys.7). Uzyskane na tej podstawie wartości ruchliwości elektroforetycznej oraz efektywnego ładunku elektrycznego zgromadzonych na kationach i anionach przedstawiono w tabeli 2.

Tabela 2 Wartości współczynnika samodyfuzji  $D$ , ruchliwości elektroforetycznej  $\mu$ , oraz ładunku efektywnego dla kationu i anionu 10mM wodnego roztworu  $\text{TMAPF}_6$ .

Jon	$D$ ( $10^{-11} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ )	$\mu$ ( $10^{-8} \text{ m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ )	$z$
$\text{TMA}^+$	86.4	3.45	1.03
$\text{PF}_6^-$	114	-4.47	-1.00



Rysunek 7 Widmo protonowe  $^1\text{H}$  (z lewej strony; sygnał od wody – HDO został częściowo wycięty dla lepszej widoczności) oraz fluorowe  $^{19}\text{F}$  (z prawej strony) zarejestrowane przy pomocy sekwencji CPMGER o parametrach  $\Delta=78\text{ ms}$  i  $n=3$ , ukazujące przesunięcia fazowe przeciwnego znaku dla kationu i anionu, oraz brak przesunięcia fazowego dla linii od wody.

Wartość obserwowanego przesunięcia fazowego rejestrowanych sygnałów można bezpośrednio powiązać z wartością przykładanego pola elektrycznego za pomocą następującej relacji, dla jednego okresu w sekwencji opartej na CPMGER:

$$\phi = \gamma \delta g \frac{\Delta}{8n} \mu E, \quad (1a)$$

oraz dla całego cyklu w jednym pomiarze opartym na CPMGER:

$$\phi_{total} = \gamma \delta g \Delta \mu E, \quad (1b)$$

gdzie,  $\phi$  - faza sygnału NMR,  $\gamma$  - współczynnik magnetogiryczny dla danego rodzaju jądra na którym prowadzony był pomiar NMR,  $\delta$  - czas trwania impulsu pola gradientowego,  $g$  - amplituda pola gradientowego,  $\Delta$  tzw. czas dyfuzji,  $\mu$  - ruchliwość elektroforetyczna,  $E$  - natężenie przykładanego pola elektrycznego. W oparciu o wyznaczony parametr ruchliwości elektroforetycznej  $\mu$  z rów. 1b oraz znany współczynnik dyfuzji  $D$  dla badanych kationów i anionów (niezależny pomiar NMR), na podstawie relacji Nernsta-Einsteina:

$$z = \frac{\mu k_B T}{e D}, \quad (2)$$

gdzie,  $z$  - ładunek elektryczny zgromadzony na jonie,  $e$  - ładunek elementarny,  $D$  - współczynnik samodyfuzji danego jonu,  $k_B$  - stała Boltzmana,  $T$  - temperatura, można wyznaczyć efektywny ładunek elektryczny zgromadzony na kationach i anionach (tab.2).

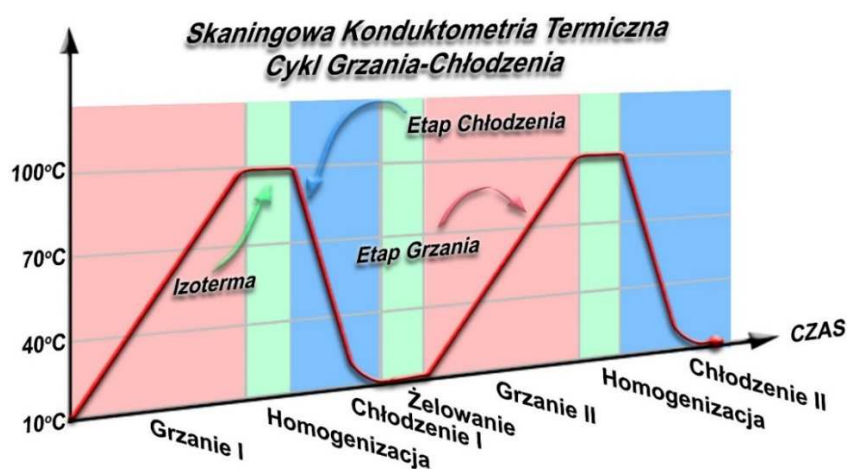
Podsumowując, przedstawiona sekwencja impulsowa eNMR zasadniczo zwiększa dokładności pomiarowe, zmniejsza błąd eksperymentalny, umożliwia pomiary bez konieczności stosowania referencji czym poszerza zakres stosowalności samej metody.

Badane żele jonowe wykazują również bardzo ciekawe własności elektryczne, zwłaszcza w obszarze odwracalnego przejścia fazowego żel-zol-żel. Niestety, stosowanie



klasycznego podejścia w pomiarach konduktometrycznych, nie pozwoliło na zarejestrowanie istotnych zmian w całym zakresie badanych temperatur. Ze względu na konieczność stabilizacji temperatury przed dokonaniem pomiaru, nie dawało również możliwości prowadzenia pomiarów podczas procesu żelowania, który jest kluczowy dla końcowych właściwości wytwarzanych układów żeli jonowych.

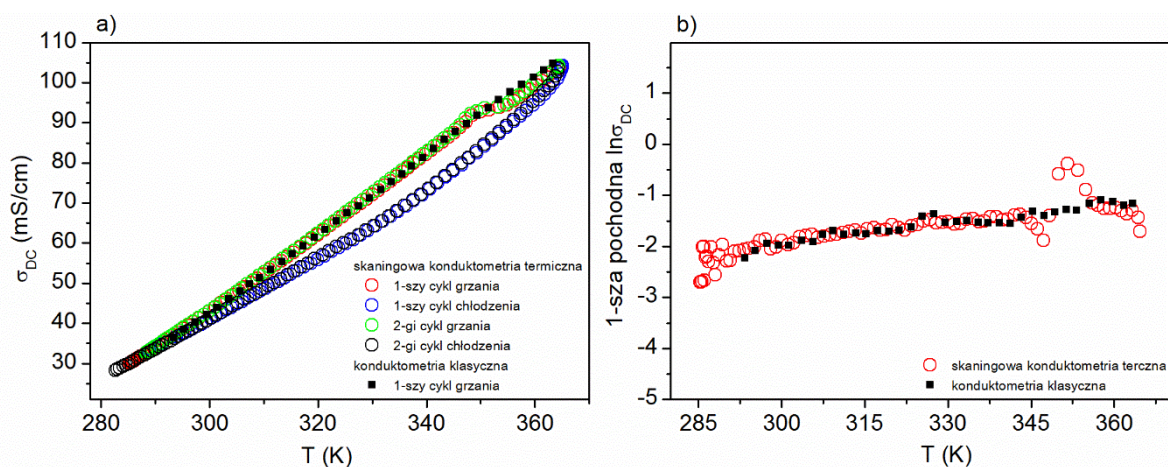
W związku z powyższym opracowałem nową metodę pomiarową, którą nazwałem skaningową konduktometrią termiczną (TSC – thermal scanning conductometry) oraz zbudowałem odpowiednie stanowisko pomiarowe, umożliwiające jednoczesną rejestrację temperatury oraz właściwości przewodnictwa jonowego, mierzonego w cyklach grzanie-chłodzenie przy liniowo zmienianej temperaturze i różnych tempach tych zmian. Przeprowadzona analiza porównawcza z klasyczną konduktometrią dała takie same wyniki, co do wartości przewodnictwa. Natomiast metoda TSC, dostarczyła dodatkowych informacji na podstawie których możliwe jest wyznaczenie temperatur przejść fazowych żel-zol-żel, określenie istnienia przejść strukturalnych, badanie mechanizmów transportu jonowego i określenie energii aktywacji takiego procesu oraz prowadzona w czasie rzeczywistym rejestracja właściwości układu przy dynamicznie zmieniających się warunkach zewnętrznych. Metoda TSC pozwala również na prowadzenie badań starzeniowych oraz określenie sprawności procesu odnawiania struktury w odwracalnym przejściu fazowym żel-zol-żel. Podstawy teoretyczne metody zostały opisane w publikacji [H4] a poszerzona forma analizy wyników dla cyklu chłodzenia została przedstawiona w publikacji [H8]. Rysunek 8 przedstawia ideowy schemat pojedynczego cyklu pomiarowego prowadzonego z wykorzystaniem metody TSC.



Rysunek 8 Graficzne prezentacja cyklu pomiarowego w metodzie skaningowej konduktometrii termicznej (TSC).

Warto podkreślić, że zaproponowana metoda jest łatwa w użyciu i nie wymaga szczególnego procesu przygotowania próbki do pomiarów. Kluczowy w przypadku innych metod dobry kontakt elektryczny pomiędzy elektrodami a próbką, w tym przypadku nie ma znaczenia ponieważ po przeprowadzeniu pierwszego cyklu grzania i chłodzenia próbka, na skutek odwracalnego przejścia fazowego, dopasowuje się tak, aby uzyskać najlepszy możliwy kontakt elektryczny z elektrodami. Programowalny kontroler temperatury pozwala również na utrzymanie identycznych warunków pomiarowych dla wielu cykli pomiarowych, jak również ich modyfikację w szerokim zakresie. Takie podejście pozwala np. badać wpływ kinetyki procesu chłodzenia na uzyskiwane właściwości końcowe w sposób kontrolowany i powtarzalny.

Rysunek 9 przedstawia wynik porównawczy uzyskany dla 1% próbki jonożelu wytworzonego z elektrolitem o stężeniu molowym TMABr 500 mM zarejestrowany przy użyciu klasycznej konduktometri oraz metody TSC.

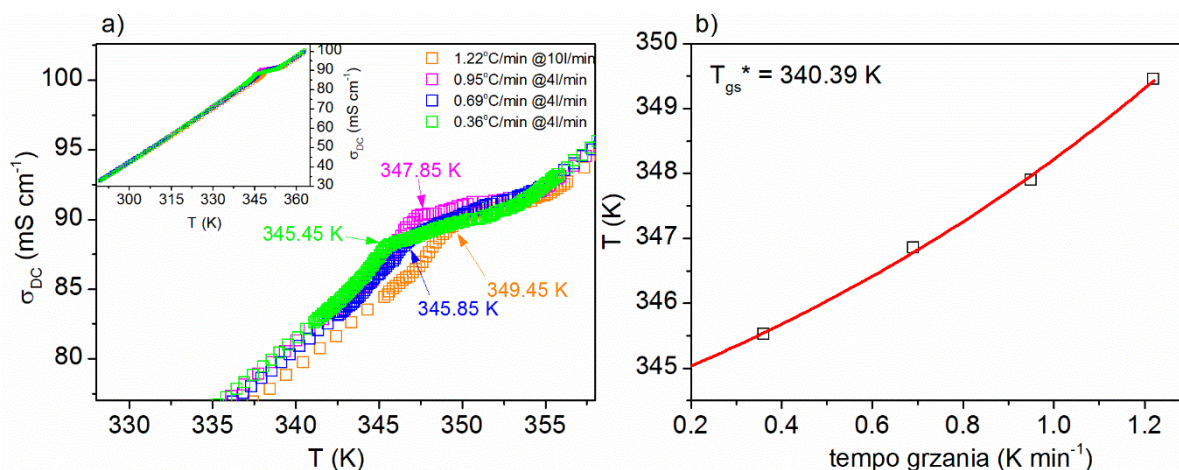


Rysunek 9 Temperaturowa zależność przewodnictwa stałoprądowego 1% żelu jonowego z 0.5M roztworem elektrolitu mierzonego z wykorzystaniem klasycznej konduktometrii (pełne symbole) i metody TSC (puste symbole) (a), pochodna przewodnictwa stałoprądowego (b).

Obie metody dostarczają porównywalnych wyników, ale pomiary TSC dostarczają dodatkowych informacji w trakcie grzania (detekcja anomalii) a także umożliwiły, po raz pierwszy, zarejestrować dane w trakcie chłodzenia. Przeprowadzając analizę pierwszej pochodnej zapisanych sygnałów uzyskujemy dokładniejszy obraz zachodzących w układzie zmian (rys. 9b). Poprzez możliwość kontroli tempa zmian temperatury można analizować ich wpływ na odpowiedź układu i w ten sposób określić temperaturę przejścia fazowego żel-zol, co obrazują wyniki przedstawione na rys. 10. W tabeli 3 przedstawiono wartości temperatur przejścia fazowego żel-zol wyznaczonych z pomiarów TSC oraz klasycznie, poprzez obserwację stanu próbki „nieuzbrojonym okiem”, i wyznaczenie tzw. temperatury początku płynięcia, czyli pojawienia się niewielkiej ilości cieczy w obserwowanej próbce. Metoda TSC pozwoliła również odkryć przejście strukturalne w nowej cieczy jonowej [im]HSO<sub>4</sub> w fazie stałej [H6].

Tabela 3 Temperatury przejścia fazowego żel-zol uzyskane metodą klasyczną ( $T_{gs}$ ) oraz metodą TSC ( $T_{gs}^*$ ).

Stężenie próbki jonożelu (wt%)	$T_{gs}$ (K)	$T_{gs}^*$ (K)
0.5	314.55±0.5	314.95±0.5
1.0	339.95±0.5	340.39±0.5
1.5	353.25±0.5	353.82±0.5
2.0	353.45±0.5	354.07±0.5



Rysunek 10 Zależność temperaturowa przewodnictwa stałoprądowego 1% żelu jonowego zarejestrowana dla różnych temp grzania w metodzie TSC (a). Temperatury przejścia fazowego żel-zol zarejestrowane w metodzie TSC przy różnych tempach grzania, ekstrapolacja pozwala wyznaczyć temperaturę przejścia fazowego żel-zol tzw. system starts to flow (b).

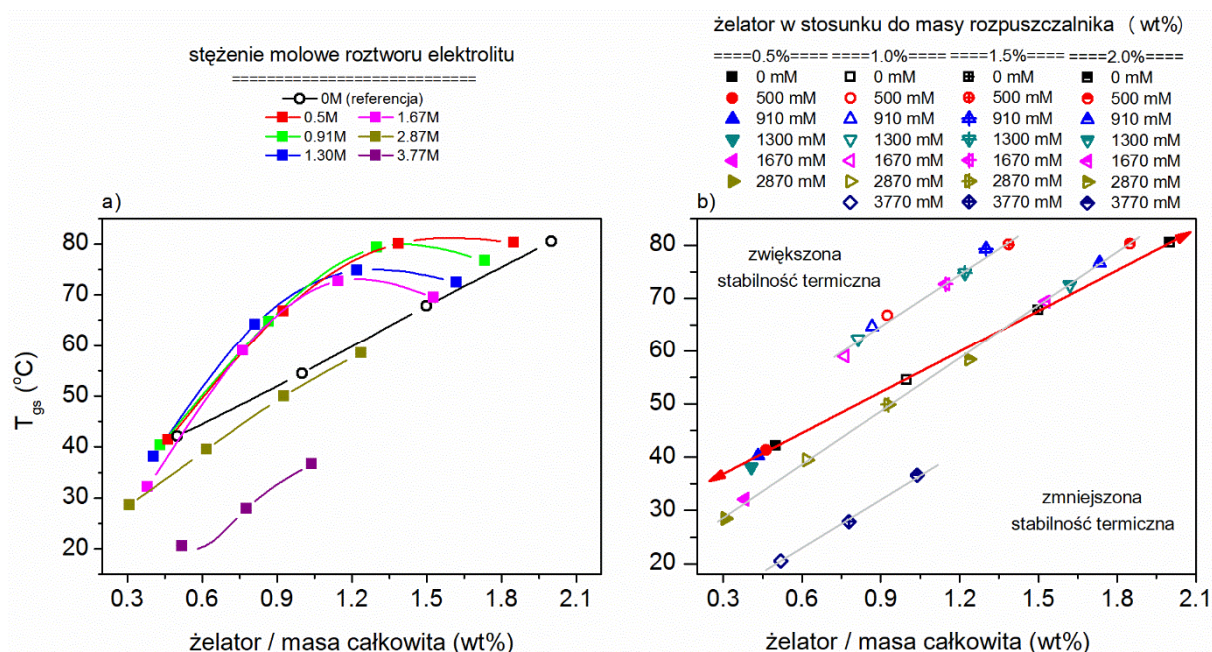
Podsumowując, zaproponowana nowa metoda pomiarów przewodnictwa jonowego w układach odnawialnych żeli jonowych, pozwala na rejestrowanie własności przewodnictwa jonowego w czasie rzeczywistym w funkcji temperatury, detekcje przejść fazowych żel-zol-żel zachodzących w układzie zmian strukturalnych związanych ze zmianą dynamiki transportu ładunku, po raz pierwszy umożliwiła rejestrację własności przewodzących w trakcie procesu żelowania, pozwala również kontrolować kinetykę procesów grzania i chłodzenia a przez to daje możliwość wpływania na własności badanych układów.

### B. Badania właściwości termicznych i przewodzących organicznych żeli jonowych

Do podstawowych badań prowadzonych dla wszystkich typów żeli jonowych z grupy I-II (tabela 1) należało określenie zakresu temperaturowego istnienia fazy żelowej oraz wyznaczenie temperatur przejścia fazowego żel-zol w zależności od rodzaju użytego roztworu elektrolitu, stężenia molowego jonów użytych do przygotowania danego elektrolitu oraz procentowej zawartości wagowej żelatora. Na podstawie przeprowadzonych badań **zaobserwowano zarówno pozytywny, jak i negatywny wpływ obecności zdysocjowanych nośników ładunku na temperatury przejść fazowych żel-zol ( $T_{gs}$ )**. W zależności od koncentracji molowej użytych jonów oraz zawartości procentowej żelatora (wt%), **w układach typu I zaobserwowano zwiększenie temperatur przejścia fazowego żel-zol** dla elektrolitów o zawartości molowej jonów TMABr poniżej stężenia 1.67 M. Natomiast dla układów o zawartości jonów powyżej granicznej wartości 1.67 M **zaobserwowano obniżenie temperatury przejścia fazowego żel-zol [H3, H5]**. Ze względu na fakt, że do wytworzenia układów żeli jonowych zaliczanych do *typu I* wykorzystano roztwory wodne elektrolitów, istniało **silne ograniczenie zakresu temperaturowego istnienia fazy żelowej**, związane z bliskością temperatury wrzenia wody. Uzyskanie dla badanych układów **podwyższenie temperatury przejścia fazowego żel-zol względem wartości referencyjnej o blisko 20%**, przy względnym zmniejszeniu stężenia żelatora w stosunku do wartości referencyjnej o 7%, jednoznacznie wskazuje, że **czynnikiem decydującym o stabilności termicznej żeli**



jonowych jest mikrostruktura matrycy żelowej. Podobny efekt związany ze zmianą temperatury przejść fazowych żel-zol (względem wartości referencyjnych), zaobserwowano w układach *typu II*, z tą różnicą, że w przypadku jonożeli z bezwodnymi roztworami elektrolitów **zidentyfikowano dwie możliwe do wytworzenia mikrostruktury matrycy żelowej** (mogących istnieć w tych samych warunkach), z których jedna wykazywała temperatury przejścia fazowego żel-zol porównywalne a druga niższe od wartości referencyjnych [H10]. Dodatkowo, każda ze struktur różniła się zasadniczo pod względem własności optycznych (układy przezroczyste i nieprzezroczyste). Pomiarów określających zakres występowania fazy żelowej oraz określających temperatury przejść fazowych żel-zol przeprowadzono dla wszystkich badanych układów. Rysunek 11 przedstawia diagram fazowy obrazujący wpływ zawartości zdysocjowanych jonów soli TMABr na stabilność termiczną wytwarzanych żeli jonowych *typu I*. Za granicę referencyjną, przyjęto wartości temperatur przejścia fazowego uzyskane dla układów żeli molekularnych wytworzonych przez żelator **1** z wodą destylowaną systemem Milli-Q [H5] (referencja dla układów *typu I*) lub czystym glicerolem [1] (referencja dla układów *typu II*). W pracach [H3] i [H5] pokazano, że **etap doboru składu chemicznego i ustalania wzajemnych stosunków ilościowych poszczególnych składników wpływa na końcowe własności termiczne wytwarzanych żeli jonowych**. Związane jest to bezpośrednio z efektywnością procesu samoorganizacji cząsteczek żelatora w rozpuszczalniku polarnym (jakim jest np. woda) prowadzącego do wytworzenia matrycy żelowej.



Rysunek 11 Zależność temperatury przejścia fazowego żel-zol ( $T_{gs}$ ) w funkcji stężenia procentowego użytego żelatora **1** liczonej w stosunku do masy całkowitej układu a); zależność składu chemicznego (wzajemnych stosunków ilościowych i wagowych poszczególnych komponentów) badanych układów żeli jonowych określona na podstawie zależności temperaturowej przejść fazowych żel-zol ( $T_{gs}$ ). Linia czerwona określa dane dla układu referencyjnego.

Wykazano, że stężenie jonów oraz procent wagowy żelatora użytych w przygotowanym roztworze, przekładają się na kształt i rozmiar agregatów cząsteczek LMWG definiując tym samym mikrostrukturę wytwarzanych matryc. Analiza mikrostrukturalna matryc żelowych zostanie przedstawiona w podrozdziale D wraz z analizą mechanizmów procesów



samoorganizacji cząsteczkowej molekuł żelatora. W tabeli 4 przedstawiono wartości temperatur przejścia fazowego żel-zol ( $T_{gs}$ ) dla badanych układów żeli jonowych *typ I* i *typ II*. Temperaturę przejścia wyznaczano na podstawie optycznej obserwacji stanu próbki, gdzie moment w którym zaobserwowano pojawienie się pierwszych obszarów z cieczą (w literaturze określanej mianem „system start to flow”) uznano za temperaturę przejścia fazowego żel-zol ( $T_{gs}$ ).

Tabela 4 Temperatury przejścia fazowego żel-zol uzyskane dla badanych jonożeli typu I i II

Żele jonowe Typ I					
próbka	stężenie żelatora $C_p^*$	stężenie żelatora $C_p^{**}$	$T_{gs}$ (°C)	Etap grzania	
				$\Delta H$ (kJ/mol)	SSD/ współczynnik korekcyjny
Ref 0M	1.5%	1.5%	67.8±0.1	33	4/0.959
OIG 0.50M	1.5%	1.39%	80.1±0.1	26	1/0.993
OIG 0.91M	1.5%	1.30%	79.3±0.1	26	1/0.999
OIG 1.30M	1.5%	1.22%	74.8±0.1	26	3/0.974
OIG 1.67M	1.5%	1.15%	72.7±0.1	24	1/0.991
OIG 2.87M	1.5%	0.93%	49.9±0.1	39	3/0.978
OIG 3.77M	1.5%	0.78%	27.9±0.1	33	4/0.967

Żele jonowe Typ II				
próbka	stężenie żelatora $C_p^{**}$	faza jonożelu	$T_{gs}$ (°C)	Etap grzania
				opis
Ref 0M	4%	Biała	112	faza niezależna od tempa chłodzenia
OIG 0.5M	4%	Przeźroczysta	85	uzyskana przy szybkim chłodzeniu
OIG 1.0M	4%	Przeźroczysta	81	uzyskana przy szybkim chłodzeniu
OIG 2.0M	6%	Przeźroczysta	55	uzyskana przy szybkim chłodzeniu
OIG 0.5M	4%	Biała	112	uzyskana przy wolnym chłodzeniu
OIG 1.0M	4%	Biała	94	uzyskana przy wolnym chłodzeniu
OIG 2.0M	6%	Biała	--	faza nie powstaje

\* stężenie żelatora w stosunku do frakcji wody

\*\* stężenie żelatora w stosunku do masy całkowitej układu

Na podstawie zebranych danych wyznaczono wartości entalpii procesu przejścia fazowego, określających minimalną ilość energii niezbędnej do przeprowadzenia układu z fazy kwazi stałociałowej (faza żelu) do fazy ciekłej (fazy zolu). Entalpię procesu przejścia obliczano za pomocą relacji Schroedera van Laar'a podanej równaniem:

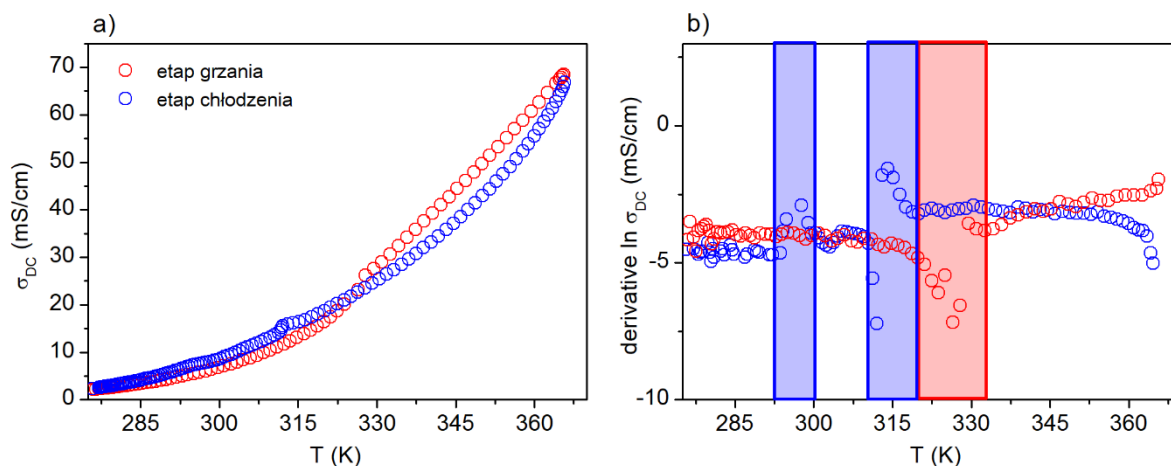
$$\log(Cm) = -\frac{\Delta H}{2.303 RT_{gs}} + const. \quad (3)$$

gdzie:  $Cm$  oznacza stężenie molowe żelatora,  $R$  - stałą gazową,  $T_{gs}$  - temperaturę przejścia fazowego żel-zol,  $H$  - entalpię procesu przejścia fazowego. Wartości uzyskanych parametrów  $\Delta H$  przedstawiono w tabeli 4.

Bazując na wartościach wyznaczonych entalpii układów stwierdzono, że **dodatek zdysocjowanych jonów powoduje w każdym przypadku obniżenie energii** niezbędnej do przeprowadzenia układu z fazy żelu do fazy zolu w sytuacji, gdy obserwuje się pozytywny wpływ jonów na wartość temperatury samego przejścia fazowego. W przypadku układów *typu*

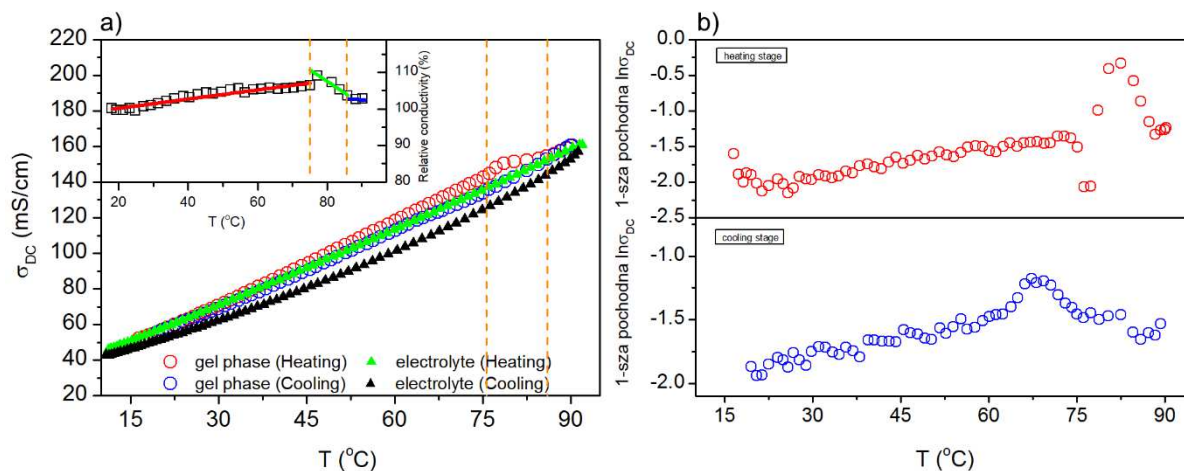
*I* gdzie obserwowano obniżenie temperatury przejścia fazowego dla wysokich stężeń molowych roztworu elektrolitu, zaobserwowano wzrost entalpii procesu przejścia fazowego żel-zol. Wyniki powyższych badań są ważne w świetle procesu odnawiania struktury żeli jonowych, związanego z przeprowadzeniem układu przez odwracalne przejście fazowe żel-zol-żel. Dla układów *typu II* w których konieczne było zastosowanie wyższych stężeń wagowych żelatora (4% i 6%) oraz ze względu na bardzo ograniczoną ilość posiadanego żelatora nie przeprowadzono pomiarów w funkcji stężenia LMWG przez co nie możliwe było określenie entalpii procesu przejścia z fazy żelu do zolu. Jednakże podobny charakter rozpuszczalnika (glicerolu) do użytej w układach *typu I* wody, pozwala zakładać podobną zależność entalpii procesu przejścia fazowego żel-zol.

Układy *typu III*, to nowe materiały przewodzące jonowo, które wykazują istnienie termicznie odwracalnej fazy stałej (jonożelu) i jednocześnie wpisują się w obecny światowy trend poszukiwania nowych materiałów z obszaru tzw. „zielonej chemii”. Do takich substancji zaliczane są ciecze jonowej nowej generacji, które stanowią obecnie najintensywniej badany obszar nowych związków chemicznych. W ramach osiągnięcia naukowego badano związek wodorosiarczanu imidazoliowego [im]HSO<sub>4</sub>, uzyskanego we współpracy nawiązanej przez habilitanta z grupą prof. Mohammada Aliego Zolfigola z Wydziału Chemii Organicznej, Uniwersytetu Bu-Ali Sina w Iranie. Badany związek wykazuje zdolność do **odwracalnego przejścia fazowego między stanem ciekły i stałym** na drodze procesu samoorganizacji cząsteczek polegającej na występowaniu samoistnie zarodkującej gwałtownej krystalizacji. W badaniach własności termicznych, oprócz różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC, wykorzystano również metodą TSC. Dzięki tej metodzie zidentyfikowano istnienie dwóch nierównoważnych faz w stanie stałym. Przeprowadzone analizy wykazały na etapie grzania układu istnienie jednego przejścia fazowego, związanego z przejściem żel-zol oraz dwóch przejść (fazowego i strukturalnego) na etapie chłodzenia próbki, związanych z przejściem zol-żel oraz przejściem strukturalnym usztywniającym strukturę jonową. Warto podkreślić, że to przejście strukturalne zostało po raz pierwszy odkryte dzięki zastosowaniu metody TSC. Rysunek 12 przedstawia termogram TSC wraz z analizą pochodnej, wskazującej na istniejące przejścia fazowe podczas grzania i chłodzenia układu [im]HSO<sub>4</sub>. Ciecze jonowe charakteryzują się bardzo dużą zdolnością rozpuszczania wielu związków chemicznych, z tego względu zasadniczemu zawężeniu podlega zakres żelatorów LMWG zdolnych do ich żelowania. W prowadzonych badaniach wykorzystano żelator 4-(4-morfolinylo)-3-nitrobenzoilohydrazyd, który wykazał zdolność do żelowania [im]HSO<sub>4</sub>, jednak przy znacznie wyższej zawartości procentowej samego żelatora. Dodatkowo, uzyskano tylko niewielkie poszerzenie zakresu temperaturowego istnienia fazy stałej (o 25°C) przy 20% zawartości żelatora. Analizując wyniki stwierdzono, że lepszym rozwiązaniem w przypadku układów *typu III* będzie rozpuszczenie danej cieczy jonowej w rozpuszczalniku o wysokiej temperaturze wrzenia (np. pochodnych glikoli) w celu zapewnienia szerszego zakresu użyteczności LMWG oraz efektywniejszego procesu żelowania.



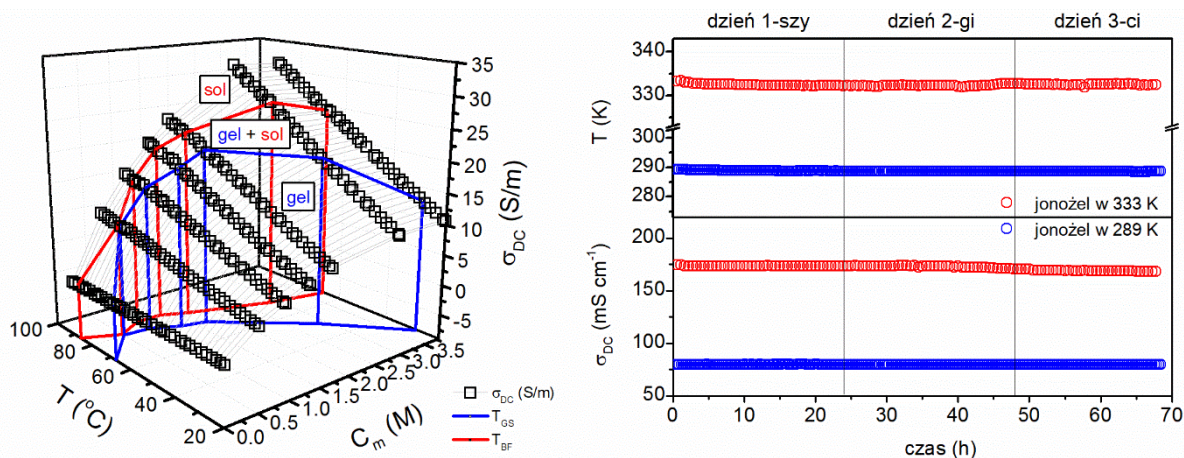
Rysunek 12 Zależność temperaturowa przewodnictwa stałoprądowego układu [im]HSO<sub>4</sub> w cyklu grzanie-chłodzenie zarejestrowana metodą TSC (a), pochodna zależności temperaturowej przewodnictwa stałoprądowego układu [im]HSO<sub>4</sub> w cyklu grzanie-chłodzenie (b).

Drugim kluczowym parametrem, decydującym o aplikacyjnym aspekcie badanych układów oraz bardzo ważnym z poznawczego punktu widzenia, jest przewodnictwo jonowe rejestrowane w fazie żelu. Badania własności przewodnictwa jonowego przeprowadzono przy użyciu metody skaningowej konduktometrii termicznej (TSC) dla wszystkich badanych układów jonożeli typu I-III zarówno podczas grzania jak i chłodzenia. Takie podejście pozwoliło po raz pierwszy na rejestrację własności przewodzących w trakcie procesu żelowania prowadzonego w różnych warunkach kinetycznych zmian temperatury. Pomiary przeprowadzono dla wielu powtarzalnych cykli grzanie-chłodzenie co pozwoliło zbadać efektywność odwracalnego przejścia fazowego żel-zol-żel. Badano również wpływ kompozycji chemicznej wytworzonych żeli jonowych na ostateczne własności elektryczne, zmieniając stężenie molowe roztworów elektrolitów oraz stężenie wagowe żelatora. W przypadku jonożeli zaliczanych do typu I, gdzie rozpuszczalnikiem była woda destylowana, prowadzono badania w zakresie stężeń molowych roztworu elektrolitu soli TMABr od 0 do 3.77 M oraz stężeń wagowych żelatora od 0.5% do 2.0% wagowych. Rysunek 13a przedstawia przykładowy przebieg TSC zarejestrowany dla próbki stanowiącej 1.5% jonożel z 0.91M roztworem elektrolitu wraz z analizą pierwszej pochodnej z  $\ln\sigma_{DC}$  (rys. 13b). Prowadząc badania nad układami typu I odkryto nowy efekt fizyczny związany ze wzmocnieniem przewodnictwa jonowego (EICE – Enhanced Ionic Conductivity Effect) występującym dla pewnego zakresu stężeń molowych elektrolitu w fazie jonożelu. Dzięki możliwości wielokrotnego powtarzania cykli grzanie-chłodzenie w metodzie TSC, stwierdzono że **obserwowany efekt jest permanentną własnością badanych układów i może sięgać 110-115 % wartości rejestrowanych dla czystych elektrolitów w fazie ciekłej**. Pomimo, że sam efekt wzmocnienia przewodnictwa nie jest duży, to świadczy on o tym, że oddziaływania międzycząsteczkowe na powierzchni matrycy żelowej (która w przedstawionym układzie stanowi zaledwie 1.5% wagowego) odgrywają ważną i czynną rolę. Interpretacja obserwowanego efektu w oparciu o badania dynamiki molekularnej, zostanie przedstawiona w podrozdziale C.



Rysunek 13 Temperaturowa zależność przewodnictwa stałoprądowego jonożelu z 0.91M roztworem elektrolitu TMABr (a), analiza pochodnej przewodnictwa stałoprądowego w cyklu grzania i chłodzenia (b).

Na rysunku 14 przedstawiono temperaturą zależność przewodnictwa jonowego  $\sigma_{DC}$  zarejestrowaną dla różnych stężeń molowych roztworu elektrolitu. Jak widać, rosnąca ilość nośników ładunku, nie tylko powoduje wzrost przewodnictwa, ale również wpływa na wartość temperatury przejścia fazowego żel-zol. Znajomość tych wzajemnych zależności pozwala wybrać optymalny pod względem stabilności termicznej oraz przewodnictwa jonowego, skład chemiczny jonożelu. Prowadząc badania metodą TSC, w trybie utrzymywania stałej temperatury, badano wpływ czasu na własności elektryczne jonożeli. Efekty starzeniowe badano w fazie żelowej, w temperaturze pokojowej oraz temperaturze bliskiej przejścia fazowego żel-zol, pokazując że wytworzone jonożele zachowują się stabilnie w czasie. Rysunek 15 przedstawia przykładową zależność czasową dla jonożelu z 1.67 M stężeniem elektrolitu.



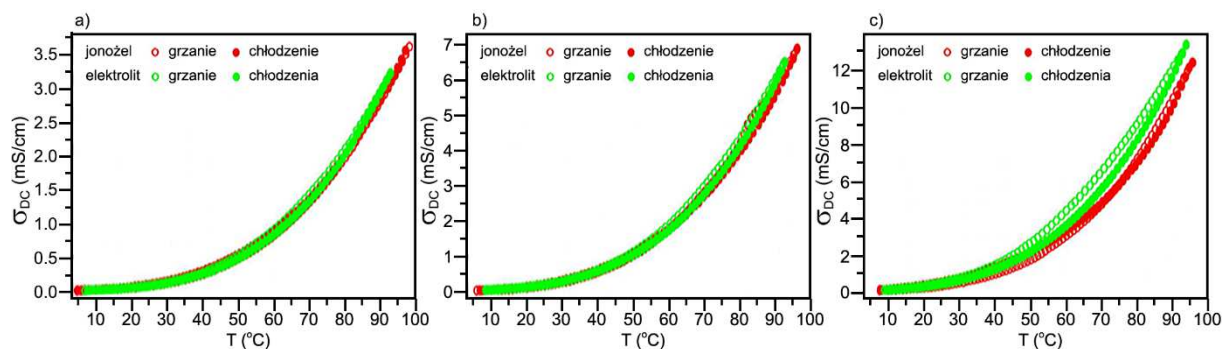
Rysunek 14 (z lewej) Zależność własności przewodzących i termicznych 1.5% żelu jonowego w funkcji stężenia molowego roztworu elektrolitu TMABr.

Rysunek 15 (z prawej) Zależność czasowa temperatury (a) oraz przewodnictwa stałoprądowego (b) jonożelu z 1.67 M roztworem elektrolitu TMABr zarejestrowane w temperaturze 333K i 289K.

W żelach jonowych zaliczanych do *typu II*, jako rozpuszczalnik wykorzystano glicerol, którym zastąpiono wodę destylowaną wykorzystywaną w układach *typu I*. W ten sposób znacząco podwyższono temperaturę wrzenia roztworu elektrolitu, co w założeniu miało

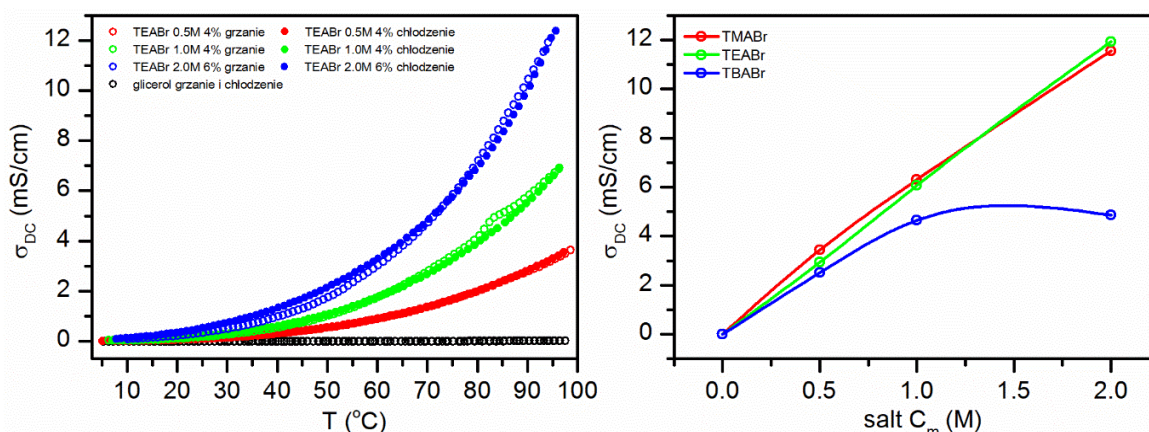


przyczynić się do podwyższenia temperatur przejść fazowych żel-zol. Jako nośniki ładunku wykorzystano jony soli TEABr. Ze względu na zmianę rozpuszczalnika oraz silną tendencję molekuł glicerolu do wytwarzania sieci wiązań wodorowych, konieczne było zwiększenie zawartości cząsteczek żelatora do 4% i 6% wagowych. Zwiększone stężenie procentowe cząsteczek LMWG nie poskutkowało jednak obniżeniem wartości przewodnictwa fazy żelowej względem wartości referencyjnych dla czystych elektrolitów, za wyjątkiem układu o najwyższym stężeniu molowym roztworu elektrolitu oraz najwyższej zawartości żelatora, gdzie obserwuje się obniżenie przewodnictwa w fazie żelu o maksymalnie 17%. Rysunek 16 przedstawia temperaturowe zależności  $\sigma_{DC}$  dla badanych układów, w fazie jonożelu oraz ciekłego elektrolitu.



Rysunek 16 Zależności temperaturowe przewodnictwa stałoprądowego zarejestrowane dla jonożeli typu II z 0.5M roztworem elektrolitu TEABr (a), 1.0M roztworem elektrolitu TEABr (b) oraz 2.0M roztworem elektrolitu TEABr (c).

Wraz ze wzrostem stężenia molowego jonów soli TEABr obserwuje się wzrost przewodnictwa jonowego co spowodowane jest zwiększeniem liczby nośników ładunku elektrycznego. Pomiar przeprowadzone dla pozostałych soli (TMABr i TBABr) pokazały że w roztworach elektrolitów o wyższych stężeniach dochodzi do separacji faz i wytrącania się jonów. Z tego względu dalszym badaniom jonożeli typu II poddano układy tylko z jonami TEABr.



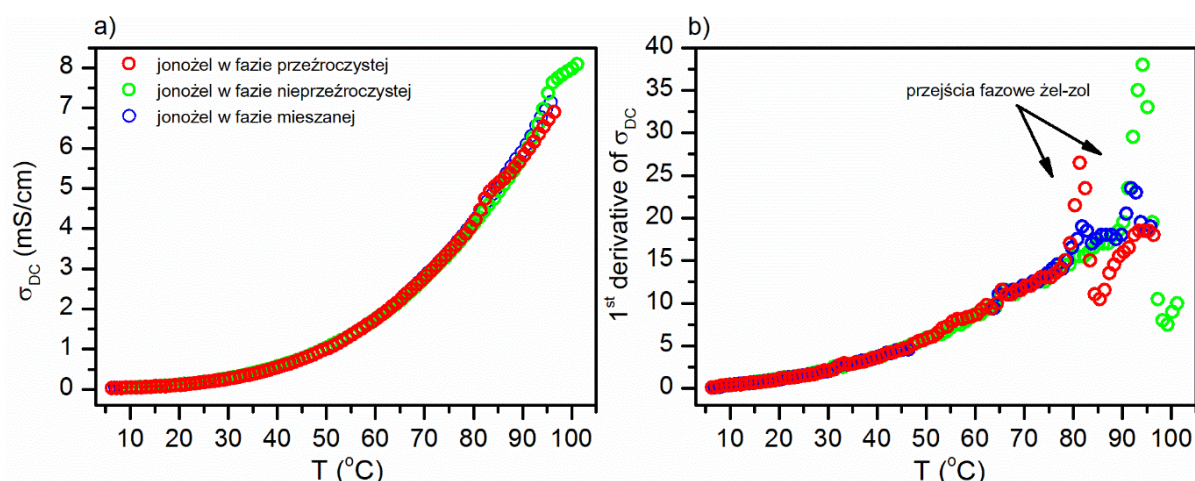
Rysunek 17 (z lewej) Zależność temperaturowa przewodnictwa stałoprądowego dla jonożeli typu II o różnym stężeniu molowym roztworu elektrolitu TEABr.

Rysunek 18 (z prawej) Przewodnictwo stałoprądowe roztworu elektrolitu w funkcji stężenia molowego użytych jonów czwartorzędowych soli amonowych.

Rysunek 17 pokazuje temperaturową zależność przewodnictwa jonowego  $\sigma_{DC}$  dla układów jonożeli z różną zawartością jonów TEABr. Analiza wyników zarejestrowanych

w temperaturze 80°C wskazuje że jony TEABr są dobrze zdysocjowane również w przypadku dużych stężeń, w związku z czym nie obserwuje się wysycenia wartości przewodności dla badanych elektrolitów. Zależność  $\sigma_{DC}$  od zawartości poszczególnych jonów została przedstawiona na rys. 18.

Cechą wyróżniającą badane układy *typu II* jest możliwość wytworzenia ich w dwóch różnych postaciach jonożelu: jako fazę przezroczystą i nieprzezroczystą. Na podstawie przeprowadzonych pomiarów przewodnictwa jonowego metodą TSC, stwierdzono, że postać jonożelu (definiowana przez mikrostrukturę matrycy żelowej) nie wpływa na wartość przewodnictwa, tym samym pozwala wytwarzać układy o zadanych własnościach np. optycznych, przy zachowaniu maksymalnych wartości przewodnictwa elektrycznego.



Rysunek 19 Temperaturowa zależność przewodnictwa stałoprądowego jonożelu typu II zarejestrowana dla różnych form fazy żelowej (a), analiza pochodnej przewodnictwa stałoprądowego jonożeli o różnych formach fazy żelowej (b).

Rysunek 19 przedstawia zależności  $\sigma_{DC}$  dla układu 4% jonożelu wytworzonego z 1.0M roztworem elektrolitu w trzech różnych postaciach: jako żel przezroczysty, nieprzezroczysty oraz mieszany (współistnienie fazy przezroczystej i nieprzezroczystej). Analiza pierwszej pochodnej pokazuje, że każda z faz przezroczysta i nie przezroczysta charakteryzują się różnymi temperaturami przejścia fazowego żel-zol, natomiast faza mieszana pokazuje je obie. Badając związki należące do układów *typu III*, w celu określenia parametrów charakteryzujących mechanizm przewodnictwa realizujący się w [im]HSO<sub>4</sub> zastosowano połączone podejście eksperymentalno-teoretyczne, w którym dla faz wykazujących eksponenty zależność przewodnictwa od temperatury, do opisu wykorzystano równanie typu Arrheniusa: [35]

$$\sigma = \sigma_{\infty} \exp \left[ -\frac{E_a}{k_B T} \right] \quad (4),$$

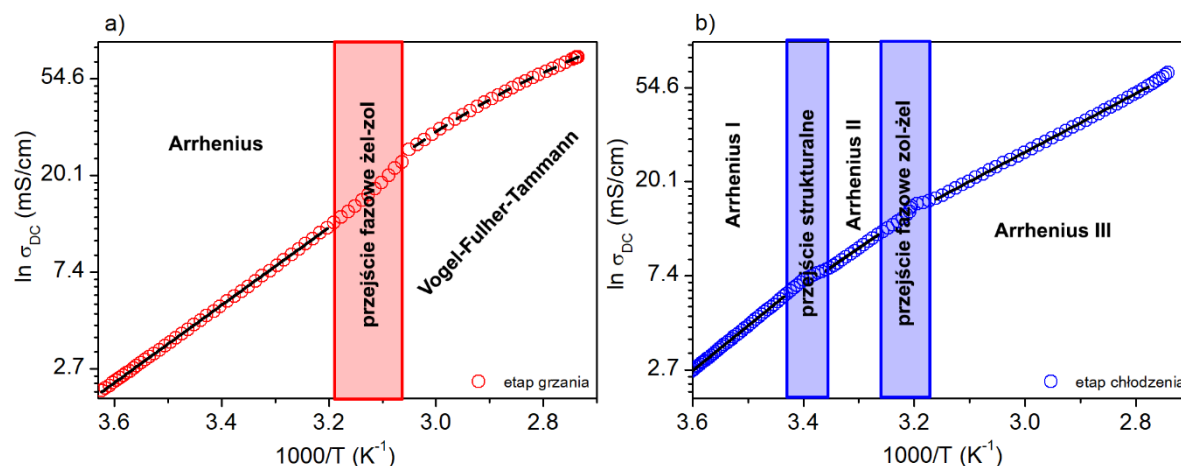
gdzie:  $E_a$  jest energią aktywacji procesu przewodnictwa,  $\sigma_{\infty}$  jest maksymalną wartością przewodnictwa jaką materiał wykazałby w nieskończonej temperaturze,  $k_B$  jest stałą Boltzmana.

Dla faz, w których zależność przewodnictwa od temperatury była nieeksponentyjalna do opisu wykorzystano zależność Vogel-Fulcher-Tammanna (VFT), zapisaną w ogólnej formie tak, aby dla przypadku gdy parametr  $T_g=0$  uzyskać postać równania Arrheniusa:

$$\sigma = \sigma_{\infty} \exp \left[ -\frac{E_a}{k_B(T-T_g)} \right] \quad (5),$$

gdzie:  $T_g$  jest temperaturą przejścia szklanego

Na rysunku 20 przedstawiono wynik najlepszego dopasowania krzywych teoretycznych, opisanych równaniami 4 i 5, do danych eksperymentalnych. W sytuacji w której [im]HSO<sub>4</sub> spełnia zależność Arrheniusa obserwujemy na rys. 20a i 20b linię prostą (linia ciągła), natomiast w sytuacji gdy ta zależność nie jest spełniona obserwujemy krzywą opisaną zależnością VFT (linia przerywana).



Rysunek 20 Temperaturowa zależność przewodnictwa stałoprądowego zarejestrowana dla układu typu III w trakcie grzania (a) i chłodzenia (b). Linie ciągłe stanowią najlepsze dopasowanie krzywych teoretycznych opisanych rów. 4 i 5 do punktów doświadczalnych.

W tabeli 5 zebrano wartości parametrów dopasowania.

Tabela 5 Parametry dopasowań krzywych teoretycznych (rów. 4 i 5) do punktów doświadczalnych.

Etap grzania						
tempo grzania	Arrhenius		Vogel-Fulcher-Tammann			
	$E_a$ (kJ/mol)	$\sigma_{\infty}$ (mS/cm)	$E_a$ (kJ/mol)	$\sigma_{\infty}$ (mS/cm)	$T_g$ (K)	
1.5 °C/min	33.4	$4.44 \times 10^6$	2.3	645	240.0	
Etap chłodzenia						
tempo chłodzenia	Arrhenius I		Arrhenius II		Arrhenius III	
	$E_a$ (kJ/mol)	$\sigma_{\infty}$ (mS/cm)	$E_a$ (kJ/mol)	$\sigma_{\infty}$ (mS/cm)	$E_a$ (kJ/mol)	$\sigma_{\infty}$ (mS/cm)
~7°C/min	39.7	$7.95 \times 10^7$	33.7	$6.48 \times 10^6$	25.9	$3.19 \times 10^5$

Powyższe wyniki wskazują jednoznacznie na usztywnienie struktury jonowej objawiające się również obniżeniem przewodnictwa jonowego.

Podsumowując, wyniki przeprowadzonych badań nad układami typu I-III wykazały, że o własnościach termicznych badanych jonożeli decyduje mikrostruktura matrycy żelowej. Zdefiniowano również parametry fizyczne oraz stechiometryczne, za pomocą których można wpływać na postać matrycy żelatora poprzez kontrolę rozmiarów oraz kształtów agregatów molekularnych cząsteczek LMWG. Wykazano również, że dodatek zdysocjowanych jonów dla określonych składów, wywiera pozytywny wpływ na zakres występowania oraz wartość temperatury przejścia fazowego żel-zol. **W układach typu I zaobserwowano występowanie**

nowego efektu fizycznego, polegającego na zwiększeniu wartości przewodnictwa jonowego w fazie żelu w stosunku do wartości zarejestrowanych dla roztworu elektrolitu w fazie ciekłej. W układach *typu II* wskazano możliwość wytwarzania fazy jonożelu w dwóch postaciach, przezroczystej oraz nieprzezroczystej, charakteryzujących się innymi temperaturami przejścia fazowego żel-zol, innymi własnościami optycznymi, przy zachowaniu tych samych własności przewodzących. W układach *typu III* wskazano alternatywną drogę uzyskiwania elektrolitów żelowych z wykorzystaniem cieczy jonowych.

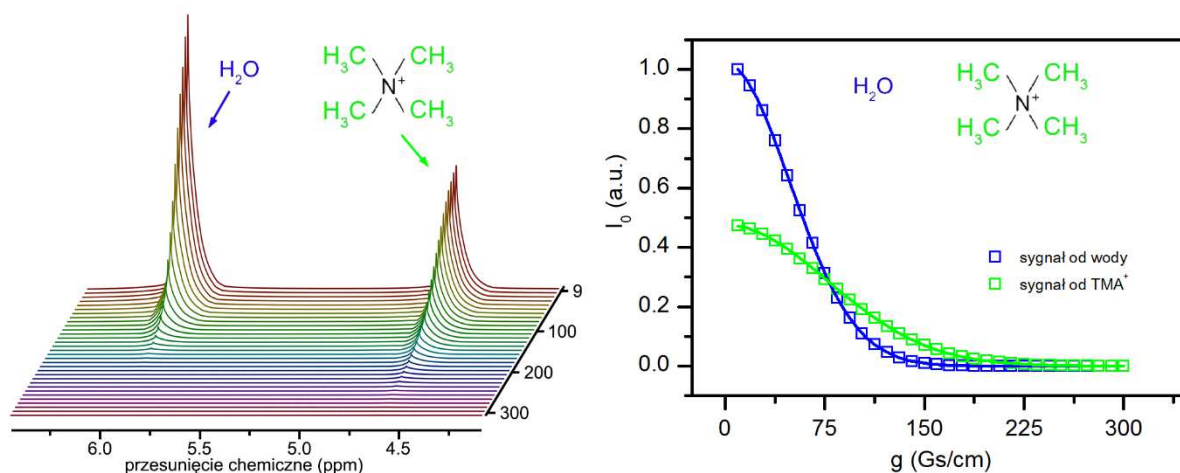
### C. Badania procesów dynamiki molekularnej oraz dynamiki translacyjnej OIG

Elementem decydującym o powstaniu jonożelu, zakresie temperaturowym istnienia fazy żelowej, temperaturze przejścia fazowego ( $T_{gs}$ ) oraz własnościach optycznych, jest trójwymiarowa matryca utworzona z cząsteczek LMWG. Przeprowadzone w ramach osiągnięcia naukowego badania nad różnymi układami żeli z roztworami elektrolitów wykazały, że **matryca po zakończonym etapie żelowania pozostaje nadal aktywna**. W układach *typu I* zaobserwowano nowe efekty fizyczne (EICE), polegający na zwiększeniu wartości przewodnictwa jonowego w fazie jonożelu, względem wartości rejestrowanych dla ciekłych elektrolitów z których powstał. Aby zrozumieć to niespotykane dotąd w układach żeli molekularnych (do jakich zaliczane są jonożele oparte na LMWG) zjawisko, przeprowadzono badania z wykorzystaniem metody dyfuzometrii NMR oraz relaksometrii FFC NMR. Pierwsza technika pozwala badać ruchy translacyjne cząsteczek roztworu elektrolitów, w szczególności jonów umieszczonych w matrycy żelowej oraz występujących w stanie ciekłym. Na tej podstawie **określono czy, i w jaki sposób obecność oraz forma matrycy wpływa na dynamikę cząsteczek roztworu elektrolitu w fazie żelu**. Pomiar dyfuzji prowadzono z wykorzystaniem sekwencji echa stymulowanego techniką impulsów pola gradientowego (pulse field gradient) w funkcji stężenia molowego elektrolitu oraz temperatury próbki. Rysunek 21 przedstawia przykładowy zanik echa zarejestrowany dla ciekłego roztworu elektrolitu wraz z dopasowaniem krzywą teoretyczną do punktów eksperymentalnych za pomocą następującego równania:

$$\frac{A(g)}{A(0)} = \exp \left[ -\gamma^2 \delta^2 g^2 D \left( \Delta - \frac{\delta}{3} \right) \right] \quad (5)$$

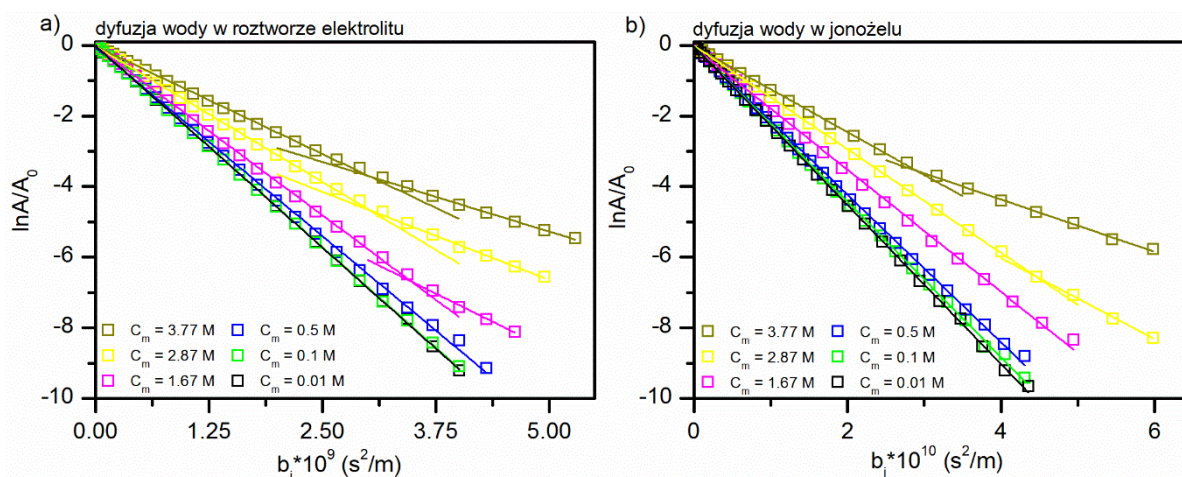
gdzie:  $A(g)$  oraz  $A(0)$  oznaczają odpowiednio amplitudę echa z włączonym gradientem pola magnetycznego oraz bez gradientu,  $\gamma$  jest współczynnikiem magnetogirycznym jąder na których prowadzono pomiar,  $D$  jest współczynnikiem samodyfuzji,  $g$  jest wartością gradientu pola magnetycznego,  $\delta$  jest długością trwania impulsu gradientu pola magnetycznego i  $\Delta$  stanowi tzw. czas dyfuzji, w którym cząsteczki mogą swobodnie dyfundować.





Rysunek 21 Zanik echa sygnału  $^1\text{H}$  NMR wodnego roztworu soli TMA $\text{Br}$  (układ typu I).

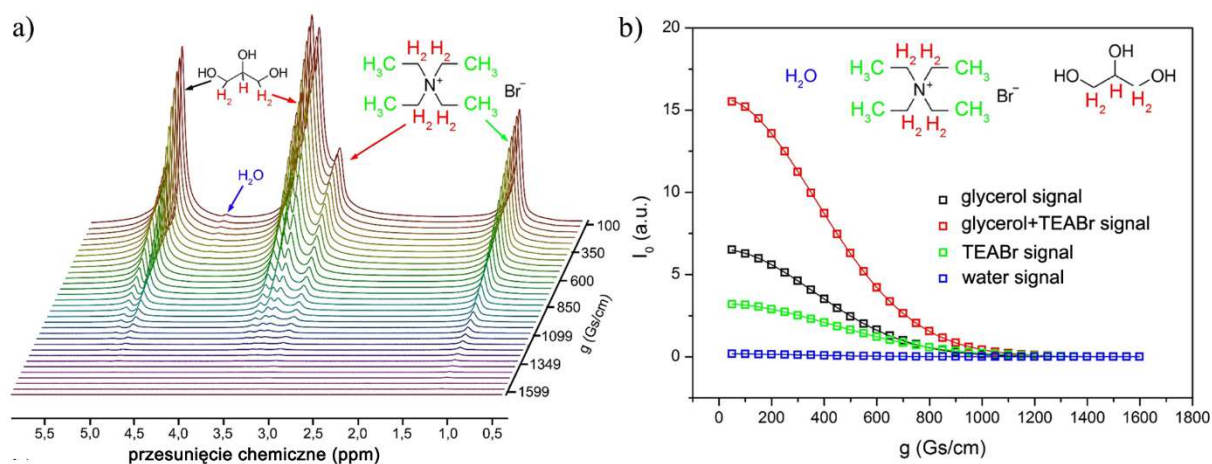
**W celu uzyskania odpowiedzi na zasadnicze pytanie, czy obecność matrycy żelowej wpływa na sposób transportu ładunku,** uzyskane wyniki pomiarów zaniku echa, dla wszystkich badanych stężeń molowych elektrolitu w stanie ciekłym oraz fazie jonożelu, zostały zebrane razem i przedstawione na wykresie Stejskala-Tannera. Taka forma analizy pozwala określić czy badany układ jest jednorodny czy też nie. W sytuacji kiedy mamy do czynienia z układem jednorodnym, w prezentacji Stejskala-Tannera, uzyskujemy linię prostą, odzwierciedlającą jeden współczynnik dyfuzji. Jeżeli w układzie istnieją dwa niezależne współczynniki dyfuzji, wówczas obserwuje się dwie proste o różnym współczynniku kierunkowym. Dla układów niejednorodnych, w takiej reprezentacji wyników obserwuje się zależność nieliniową. Rysunek 22 przedstawia zanik sygnału echa cząsteczek wody dla badanych układów w fazie ciekłej oraz żelowej. Z przeprowadzonej analizy wynika, że dla roztworów elektrolitów o niskim stężeniu molowym jonów soli, nie obserwuje się ich wpływu na ruch translacyjny cząsteczek wody. Natomiast dla stężeń powyżej 1.67 M zaobserwowano dwa współczynniki dyfuzji cząsteczek wody, co zostało potwierdzone obecnością dwóch prostych o różnych współczynnikach kierunkowych w prezentacji Stejskala-Tannera.



Rysunek 22 Wykres Stejskala-Tannera sygnału  $^1\text{H}$  NMR wody zarejestrowany dla roztworu elektrolitu TMA $\text{Br}$  (a), oraz fazy jonożelu (b).

Co ważniejsze **zaobserwowano, że zależności współczynników dyfuzji w ciekłym roztworze elektrolitu oraz elektrolitu w fazie żelu są prawie identyczne,** świadczy o tym, że obecność

**matrycy żelatora nie wpływa na ruch translacyjny cząsteczek wody i jonów.** Takie zachowanie znajduje swoje odzwierciedlenie w wysokich wartościach przewodnictwa jonowego zarejestrowanych dla OIG *typu I-II*. Obserwowane dwa współczynniki dyfuzji cząsteczek wody dla wysokich stężeń jonów soli, związane są z istnieniem wody w dwóch stanach dynamicznie nierównoważnych. Pierwszy stan związany jest z cząsteczkami wody niemającymi bezpośredniego kontaktu z jonami. Drugi stan związany jest z cząsteczkami wody tworzącymi tzw. powłokę solwatacyjną. Cząsteczki rozpuszczalnika tworzące powłokę solwatacyjną charakteryzują się współczynnikiem dyfuzji zbliżonym do współczynnika dyfuzji jonów. Analogiczne zachowania zarejestrowano w roztworach elektrolitów oraz żelach jonowych zaliczanych do *typu II*. Rysunek 23 przedstawia przykładowy zanik echa zarejestrowanego dla układu elektrolitu opartego na glicerolu oraz soli TEABr.



Rysunek 23 Zanik echa sygnału  $^1H$  NMR roztworu soli TEABr z glicerolem (układ typu II).

Należy pamiętać, że metody gradientowe NMR pomiaru współczynnika dyfuzji mają pewne ograniczenia i nie pozwalają, ze względów technicznych, na rejestrowanie sygnałów pochodzących od niewielkiej frakcji cieczy zaadsorbowanej na powierzchni matrycy żelatora. Wpływ na taki stan rzeczy mają dwa czynniki, po pierwsze bardzo niska zawartość cząsteczek oddziałujących z powierzchnią, mogąca prowadzić do niemierzalnego sygnału, oraz znacznie spowolniona dynamika translacyjna cząsteczek na powierzchni matrycy, wychodząca poza możliwości pomiarowe aparatury. Z tego względu metody te dostarczają jedynie informacji o dynamice translacyjnej roztworu elektrolitu znajdującego się wewnątrz porów matrycy żelowej. Uzyskane na tej podstawie dane, **pozwalają stwierdzić że matryca utworzona z cząsteczek LMWG charakteryzuje się na tyle dużymi porami, że nie ograniczają one swobody ruchów translacyjnych cząsteczek rozpuszczalnika oraz jonów czwartorzędowych soli amonowych badanych w układach jonożeli typu I i II.**

Celem uzyskania informacji, na temat dynamiki molekularnej cząsteczek roztworu elektrolitu znajdujących się w bezpośredniej bliskości powierzchni matrycy żelowej, przeprowadzono pomiary metodą relaksometrii FFC NMR, która doskonale nadaje się do badania powolnych procesów dynamicznych zachodzących na granicy fazy ciało stałe-ciecz. Na dynamikę cząsteczek roztworu elektrolitu zawartych w żelach jonowych (OIG), mogą wpływać dwa czynniki; ograniczenia geometryczne stawiane dyfundującym cząsteczkom przez matrycę żelatora oraz oddziaływania międzycząsteczkowe z powierzchnią samej matrycy [36]. Z przeprowadzonych badań nad układami jonożeli *typu I* stwierdzono, że rozmiary porów

w matrycach żelowych są na tyle duże aby nie stanowić ograniczeń geometrycznych dla cząsteczek roztworu elektrolitu [37]. Z tego względu obserwowane zależności dyspersyjne w tych układach mają swoje źródło w oddziaływaniu z powierzchnią matrycy.

Sama metoda pomiaru FFC NMR różni się od klasycznych metod jądrowego rezonansu magnetycznego tym, że pomiary czasu relaksacji spin-sieć ( $T_1$ ) wykonuje się w funkcji zewnętrznego pola magnetycznego, dzięki czemu możliwe jest doświadczalne odwzorowanie funkcji gęstości spektralnej, zawierającej informacje o wszystkich procesach dynamicznych zachodzących w badanym układzie. Występujące oddziaływania pomiędzy powierzchnią matrycy żelatora a cząsteczkami roztworu elektrolitu, prowadzą do spowolnienia ruchu tych cząsteczek, przez co mogą one odznaczać się czasem korelacji dłuższym nawet o 8 rzędów wielkości w stosunku do obserwowanych w stanie cieczy swobodnej. Tak znaczące wydłużenie się czasu korelacji można wytłumaczyć zakładając model teoretyczny, w którym dominującym mechanizmem relaksacji jest zmienne w czasie oddziaływanie dipolowe powodowane reorientacją cząsteczki na skutek przemieszczenia translacyjnego (RMTD – reorientation mediated by translational displacements) [38]. Kluczową rolę w takim przypadku odgrywa morfologia powierzchni matrycy, która narzuca lokalną orientację cząsteczek roztworu elektrolitu względem zewnętrznego pola magnetycznego. Zmiana tej orientacji w wyniku przeskoku molekuly w inne miejsce na powierzchni matrycy żelatora na skutek ruchów translacyjnych, stanowi źródło mechanizmu relaksacji jądrowej w fazie jonożelu. Aby dokonać analizy jakościowej procesów zachodzących na powierzchni matryc żelowych, w ramach osiągnięcia naukowego, poza badaniami głównymi nad układami jonożeli przeprowadzono badania dynamiki molekularnej dla modelowego żelu molekularnego, stanowiącego referencję dla późniejszych wyników dotyczących żeli jonowych [H2]. Do opisu zarejestrowanych zależności dyspersyjnych czasu relaksacji  $T_1$  posłużono się modelem RMTD, którego założenia dla badanych układów przedstawiono w pracach [H2 i H9]. Poniższe równania przedstawiają końcową wersję równań, którymi dopasowywano się do punktów doświadczalnych ( $R=1/T_1$ ):

$$R_{1eff}(\omega) = R_{1bulk}(\omega) + R_{1RMTD}(\omega) \quad (6)$$

$$R_{1RMTD}(\omega) = A_{RMTD} \left( \frac{1}{\sqrt{\omega}} \left[ f\left(\frac{\omega_{RMTDmax}}{\omega}\right) - f\left(\frac{\omega_{RMTDmin}}{\omega}\right) \right] + \frac{4}{\sqrt{2\omega}} \left[ f\left(\frac{\omega_{RMTDmax}}{\omega}\right) - f\left(\frac{\omega_{RMTDmin}}{\omega}\right) \right] \right) \quad (7)$$

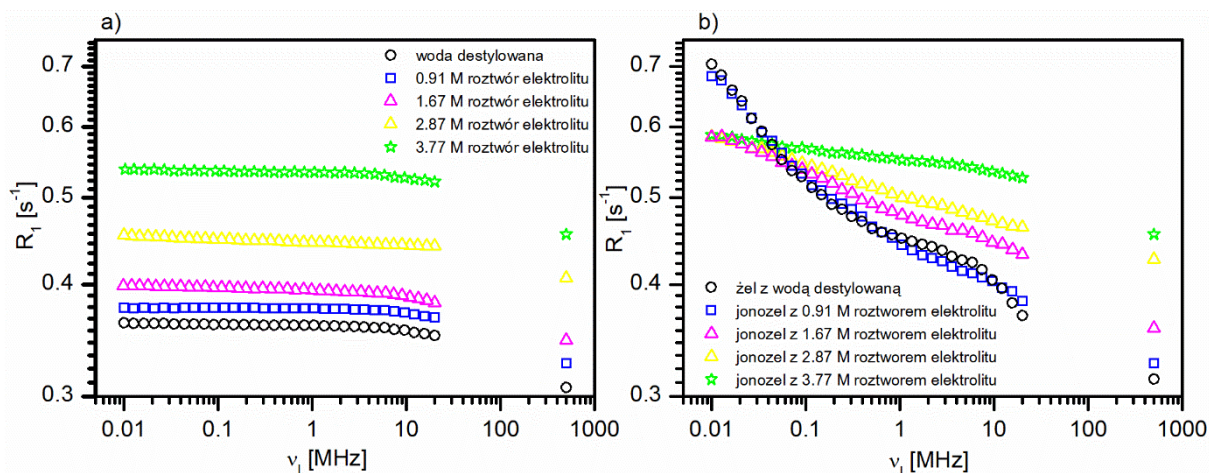
Do opisu dynamiki molekularnej roztworu elektrolitu w stanie cieczy swobodnej oraz w przypadku najwyższych stężeń molowych elektrolitu w żelach jonowych wykorzystano teorię Bloembergen'a, Purcell'a i Pound'a (teoria BPP) z funkcją gęstości spektralnej typu Lorentz:

$$J_{intra}(\omega) = \frac{2\tau_c}{1+\omega_0\tau_c^2} \quad (8)$$

oraz teorię BPP z rozkładem czasów korelacji  $\tau_c$  w postaci logarytmiczno-gaussowskiej:

$$J_{inter}(\omega) \propto \int_0^{\infty} g(\tau) \frac{2\tau_c}{1+\omega_0\tau_c^2} d\tau \quad (9)$$

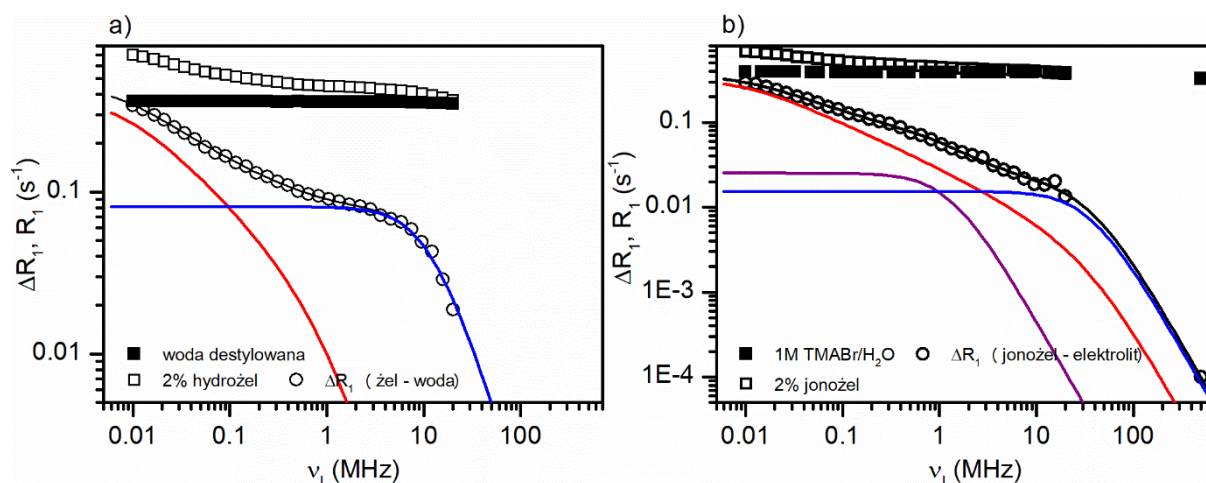
Rysunek 24 przedstawia przykładowe profile dyspersyjne zarejestrowane dla roztworów elektrolitów w stanie ciekłym oraz w fazie żelu jonowego. Jak widać roztwory elektrolitów w stanie ciekłym nie wykazują zmian w zakresie niskich częstotliwości (rys. 24a), natomiast w fazie żelu obserwujemy silną zmianę tempa relaksacji, zwłaszcza dla stężeń molowych elektrolitu poniżej wartości 1.67M, występującą w zakresie poniżej 1 MHz. Zmiana tempa relaksacji (rys 24b) jest wynikiem oddziaływania cząsteczek roztworu elektrolitu z powierzchnią matrycy żelatora.



Rysunek 24 Profile dyspersyjne zarejestrowane dla roztworu elektrolitu TMABr (a), oraz fazy jonożelu (b).

W celu uproszczenia analizy wyników doświadczalnych stosuje się proste założenie modelowe, polegające na odjęciu zarejestrowanych doświadczalnie profili dla elektrolitów w stanie ciekłym od profili zarejestrowanych dla jonożeli. W ten sposób uwzględniamy składnik związany z roztworem elektrolitu znajdującym się w objętości porów ( $R_{1bulk}$ ) i w analizie skupiamy się na oddziaływaniach zachodzących na powierzchni matrycy żelatora. Jak widać silna dyspersja ulega znaczącemu osłabieniu dla stężeń powyżej 1.67 M, czyli wartości powyżej której również zanika efekt EICE. Fakt ten wskazuje jednoznacznie, że oddziaływanie na granicy faz ciało stałe-ciecz, na powierzchni matrycy żelatora, może stanowić źródło obserwowanego zwiększonego przewodnictwa jonowego w jonożelach. Rysunek 25 pokazuje przykładowe postępowanie w analizie wyników FFC NMR dla żelu molekularnego (układ referencyjny) oraz jonożelu z 0.91 M stężeniem elektrolitu. W wyniku procedury odjęcia profili NMRD ciekłego roztworu elektrolitu od profili zarejestrowanych dla odpowiadającego danemu elektrolitowi jonożelu (przedstawionych na rys. 25 jako odwrotność czasu relaksacji  $R_1=1/T_1$ ) wyeksponowano efekt oddziaływania cząsteczek roztworu elektrolitu z powierzchnią matrycy żelatora (otwarte kółka na rys. 25).





Rysunek 25 Profil dyspersyjny zarejestrowany dla wody oraz hydrożelu w temperaturze 25°C wraz z danymi uzyskanymi w wyniku odjęcia profilu zarejestrowanego dla wody od profilu zarejestrowanego dla fazy hydrożelu (otwarte koła) (a). Profil NMRD zarejestrowany dla roztworu elektrolitu TMABr oraz jonożelu w temperaturze 25°C wraz z danymi uzyskanymi w wyniku odjęcia profilu zarejestrowanego dla roztworu od profilu zarejestrowanego dla fazy jonożelu (otwarte koła) (b). Linie ciągłe stanowią najlepsze dopasowania modeli teoretycznych do danych doświadczalnych. Parametry dopasowania zostały zebrane w tabeli 6.

W celu dokładnego opisu procesu dynamiki molekularnej związanego z oddziaływaniem cząsteczek rozpuszczalnika z powierzchnią porów należało zastosować w przypadku układu referencyjnego (rys. 25a) dwie składowe, jedną związaną z cząsteczkami znajdującymi się w bezpośrednim kontakcie z powierzchnią matrycy (tworzących tzw. pierwszą warstwę hydratacyjną) i najsilniej z nią związanych, oraz drugą wynikającą z dalekozasięgowego oddziaływania, które w pewnym stopniu przenosi się na cząsteczki w drugiej i dalszych warstwach hydratacyjnych. Do opisu dynamiki cząsteczek w pierwszej warstwie hydratacyjnej wykorzystano model RMTD (linia czerwona na wykresie 25a), dla cząsteczek w dalszych warstwach posłużono się teorią BPP z funkcją gęstości spektralnej w postaci Lorentza (linia niebieska na rys 25a). W przypadku jonożeli dodatkowo należało uwzględnić frakcje cząsteczek wody tworzących powłokę solwatacyjną jonów (linia fioletowa na rys 25b). Analizę przeprowadzoną dla wszystkich badanych układów jonożeli *typu I* oraz układu referencyjnego przedstawiono w publikacji [H9]. Na tej podstawie **stwierdzono, że frakcja wody zaadsorbowana na powierzchni matrycy żelowej charakteryzuje się mniejszym współczynnikiem dyfuzji** w stosunku do frakcji wody swobodnej. Zmniejszenie współczynnika dyfuzji powierzchniowego **związane jest z wiązaniem się cząsteczek wody z grupami hydroksylowymi żelatora poprzez dynamicznie przebudowującą się sieć wiązań wodorowych**. W przypadku jonożelu, wytwarzająca się na powierzchni matrycy warstwa hydratacyjna dodatkowo izoluje ją od oddziaływań z jonami, co pozytywnie wpływa na transport ładunku elektrycznego. Jednakże wraz ze wzrostem stężenia molowego elektrolitu, przy zachowaniu stałego stężenia wagowego żelatora względem frakcji rozpuszczalnika, matryca ulega redukcji co prowadzi do zmniejszenia się miejsc aktywnych, w których może nastąpić adsorpcja. W wyniku tego procesu obserwuje się wzrost wartości współczynników dyfuzji powierzchniowej, które zbliżają się do wartości obserwowanych dla wody swobodnej, ze względu na słabnące oddziaływanie z powierzchnią matrycy żelatora. Dla najwyższych stężeń elektrolitu, matryca żelatora jest zredukowana do tego stopnia, że zmienia się jej morfologia i nie możliwe jest rozróżnienie wkładów pochodzących od cząsteczek oddziałujących z powierzchnią matrycy od znajdujących się w dalszych warstwach hydratacyjnych. W związku z powyższym dwa wkłady opisywane przez model RMTD oraz

teorię BPP z funkcją Lorentza, używane do opisu dynamiki molekularnej cząsteczek roztworu elektrolitu, zostały zastąpione teorią BPP z rozkładem czasów korelacji  $\tau_c$  w postaci logarytmiczno-gaussowskiej. Uzyskane parametry dopasowania przedstawiono w tabeli 6.

Podsumowując, badania dyfuzjometrii NMR oraz relaksometrii FFC NMR pokazały, że matryca żelowa nie stanowi żadnych ograniczeń geometrycznych dla umieszczonych w niej roztworów elektrolitów. Ponadto, wykazano korelację pomiędzy zaobserwowanym oddziaływaniem cząsteczek roztworu z powierzchnią matrycy a obserwowanym efektem EICE. Na tej podstawie stwierdzono, że morfologia matrycy żelowej na powierzchni której występują oddziaływania z cząsteczkami roztworu elektrolitu, jest bezpośrednio związana z efektem zwiększenia przewodnictwa jonowego, które znika gdy matryca ulega zbytnej redukcji zmieniając swoją mikrostrukturę.

Tabela 6 Parametry dopasowania dla profili NMRD zaprezentowanych m.in. na rys. 25.

próbka	Relaksacja całkowita spin-sieć		
żel molekularny	<i>RMTD</i>	<i>Lorentz 1</i>	
	$A_{RMTD} = 20 \text{ s}^{-3/2}$	$C = 2.1 \cdot 10^6 \text{ s}^{-2}$	
	$I_{max} = 1.5 \text{ nm}$ $D_{surf} = 3.6 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$	$\tau_c = 7.8 \cdot 10^{-9} \text{ s}$	
0.91 M jonożel	<i>RMTD</i>	<i>Lorentz 1</i>	<i>Lorentz 2</i>
	$A_{RMTD} = 19 \text{ s}^{-3/2}$	$C = 1.1 \cdot 10^6 \text{ s}^{-2}$	$C = 6.8 \cdot 10^4 \text{ s}^{-2}$
	$I_{max} = 7.4 \text{ nm}$ $D_{surf} = 1.3 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$	$\tau_c = 2.7 \cdot 10^{-9} \text{ s}$	$\tau_c = 7.8 \cdot 10^{-8} \text{ s}$
1.67 M jonożel	<i>RMTD</i>	<i>Lorentz 1</i>	<i>Lorentz 2</i>
	$A_{RMTD} = 17 \text{ s}^{-3/2}$	$C = 2.5 \cdot 10^7 \text{ s}^{-2}$	$C = 3.3 \cdot 10^5 \text{ s}^{-2}$
	$I_{max} = 42 \text{ nm}$ $D_{surf} = 2.3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$	$\tau_c = 3.3 \cdot 10^{-10} \text{ s}$	$\tau_c = 9 \cdot 10^{-9} \text{ s}$
2.87 M jonożel	<i>RMTD</i>	<i>Lorentz 1</i>	<i>Lorentz 2</i>
	$A_{RMTD} = 12 \text{ s}^{-3/2}$	$C = 2 \cdot 10^8 \text{ s}^{-2}$	$C = 2.1 \cdot 10^5 \text{ s}^{-2}$
	$I_{max} = 41 \text{ nm}$ $D_{surf} = 2.3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$	$\tau_c = 1.8 \cdot 10^{-11} \text{ s}$	$\tau_c = 2 \cdot 10^{-8} \text{ s}$
3.77 M jonożel	<i>Log-Gaussian</i>	<i>Lorentz 2</i>	
	$C = 1.4 \cdot 10^4 \text{ s}^{-2}$	$C = 3.9 \cdot 10^5 \text{ s}^{-2}$	
	$\tau_c = 2.6 \cdot 10^{-7} \text{ s}$	$\tau_c = 7.6 \cdot 10^{-8} \text{ s}$	

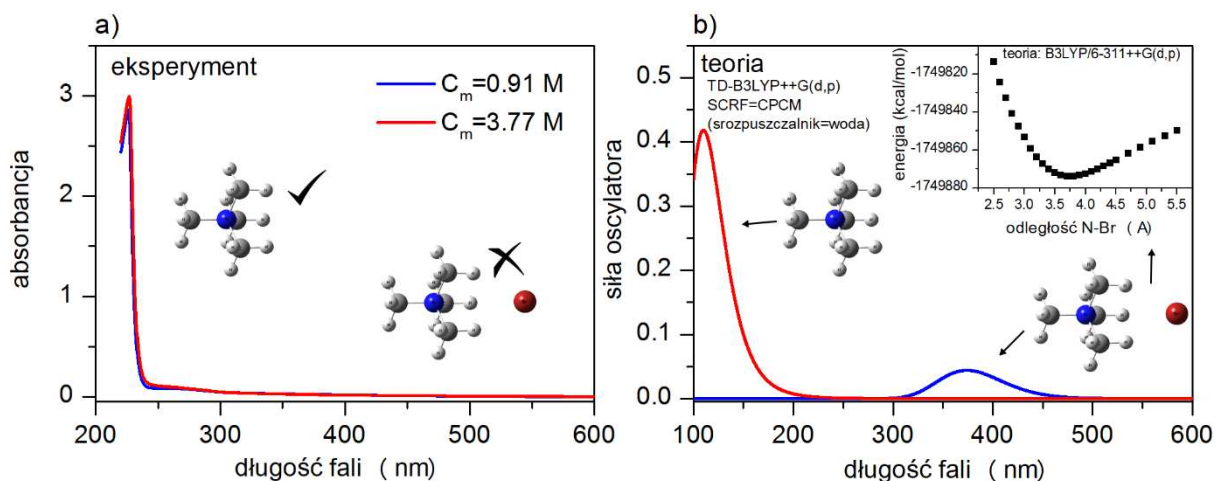
\*  $I_{min} = 0.1 \text{ nm}$  oraz  $p = 0.5$  były utrzymane jako stałe we wszystkich dopasowaniach

*RMTD*: wkład do relaksacji związany z cząsteczkami wody w pierwszej warstwie hydratacyjnej, silnie związanej z powierzchnią matrycy żelowej; *Lorentz 1*: wkład pochodzący od cząsteczek wody występujących w drugiej i dalszych warstwach hydratacyjnych; *Lorentz 2*: wkład związany z cząsteczkami wody występującymi w powłoce solwatacyjnej jonów.

#### D. Badania procesów samoorganizacji cząsteczkowej w żelach jonowych

Wytworzenie termicznie odwracalnej fazy jonożelu opiera się na zachodzącym zjawisku samoorganizacji molekularnej cząsteczek żelatora przebiegającym w określonych warunkach zewnętrznych. Za budowę matrycy żelowej odpowiedzialne są relatywnie słabe oddziaływania niekowalencyjne, na które można wpłynąć poprzez zmianę np. tempa chłodzenia, temperatury żelowania, stężenia wagowego żelatora lub stężenia molowego roztworu elektrolitu, a także

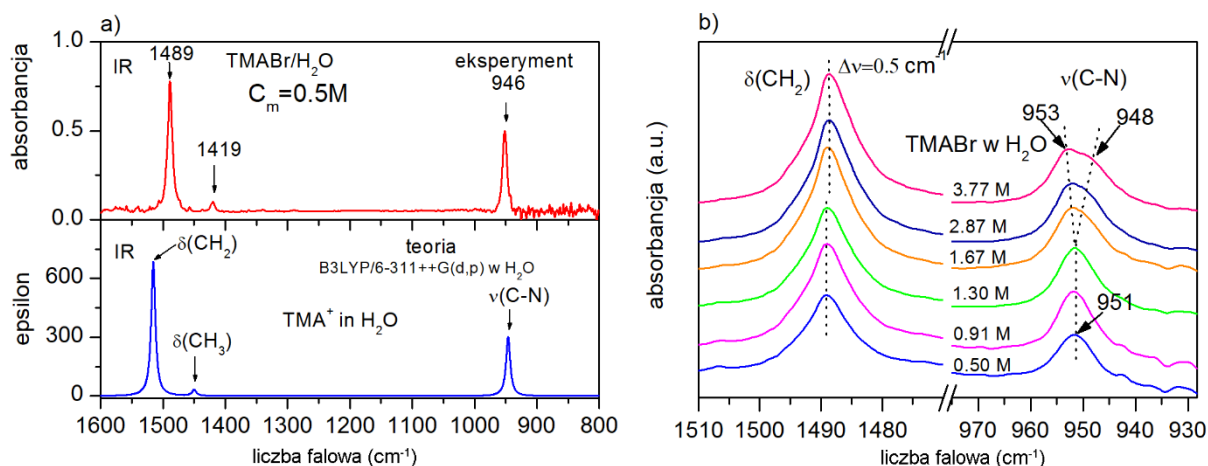
rodzaju jonów wprowadzonych do układu. Z tego względu, aby w pełni kontrolować proces żelowania, co w konsekwencji prowadzi do świadomego projektowania jonożeli o określonych własnościach, należy dokładnie poznać te mechanizmy i nauczyć się nimi sterować. Aby to osiągnąć, należy zbadać wszystkie wzajemne oddziaływania na poziomie molekularnym zachodzące pomiędzy składnikami jonożelu, czyli oddziaływania jon-jon, jon-żelator i żelator-żelator. Pierwsze z nich decydują o maksymalnej wartości przewodnictwa roztworu elektrolitu, które będzie zależało między innymi od wzajemnego oddziaływania ze sobą anionów i kationów oraz stopnia ich dysocjacji. Drugi rodzaj oddziaływań może wpływać na dynamikę translacyjną nośników ładunku modulowaną poprzez oddziaływania na powierzchni matrycy żelowej. Trzeci rodzaj oddziaływań decyduje o budowie samej matrycy żelowej, która determinuje własności termiczne układu poprzez zakres temperaturowy istnienia fazy jonożelu oraz wartość temperatury przejścia fazowego. Mikrostruktura matrycy, może również decydować o wystąpieniu dodatkowych ograniczeń geometrycznych w transporcie nośników ładunku. W celu określenia powyższych oddziaływań międzycząsteczkowych w badanych układach żeli jonowych posłużono się metodami spektroskopii optycznej z zakresu FT-IR, Ramana oraz UV-Vis. Wykorzystano również metody obliczeniowe chemii kwantowej w celu interpretacji wyników doświadczalnych oraz obliczenia widm teoretycznych w sytuacji wystąpienia konkretnych efektów, np. agregacji jonów w badanych elektrolitach. Ze względu na fakt, że większością fazą w jonożelach jest roztwór elektrolitu (w badanych układach *typu I-II* od 94% do 99.5% wagowych), poznanie oddziaływań międzycząsteczkowych występujących w roztworze jest bardzo ważne, aby móc później zrozumieć jakie procesy zachodzą na etapie żelowania i następujących po nim oddziaływaniach z powierzchnią matrycy. Jak pokazano w publikacji [H7], głównym mechanizmem żelowania w przypadku badanych jonożeli jest proces tworzenia się sieci wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami żelatora. Ponieważ wiązania wodorowe należą do oddziaływań niekowalencyjnych, które zależą m.in. od potencjału elektrostatycznego najbliższego otoczenia, oddziaływania typu jon-jon oraz jon-żelator mogą znacząco wpłynąć na proces agregacji cząsteczek żelatora, zwłaszcza dla wysokich stężeń molowych użytych jonów. W przypadku roztworów elektrolitu o niskim stężeniu molowych użytych soli, nie spodziewano się wpływu ich obecności na proces samoorganizacji cząsteczek żelatora, jednakże w przypadku stężonych elektrolitów (ważnych z punktu widzenia własności przewodzących), spodziewano się zaobserwować pewien wpływ tych oddziaływań na tworzące się wiązania wodorowe. Za pomocą metody spektroskopii UV-Vis badano widma elektronowe roztworów elektrolitów w funkcji stężenia molowego jonów, co pozwoliło określić czy w badanych układach dochodzi do tworzenia się agregatów molekularnych. Jeżeli w rejestrowanych widmach pojawiłyby się nowe linie lub przesunięciu uległy by linie istniejące w roztworach rozcieńczonych, na podstawie tych zmian można by określić z jakim typem agregatów mamy do czynienia. Na rysunku 26a przedstawiono widma elektronowe zarejestrowane dla soli TMABr rozpuszczonej w wodzie.



Rysunek 26 Widmo absorpcyjne zarejestrowane dla roztworu wodnego elektrolitu TMABr ( $C_m=0.91M$  i  $3.77M$ ) (a). Poprzeczne przejścia elektronowe obliczone za pomocą metod TD-DFT oraz wysymulowane elektronowe widma absorpcyjne dla przypadku oddziałujących i nieoddziałujących par jonowych kation-anion (b).

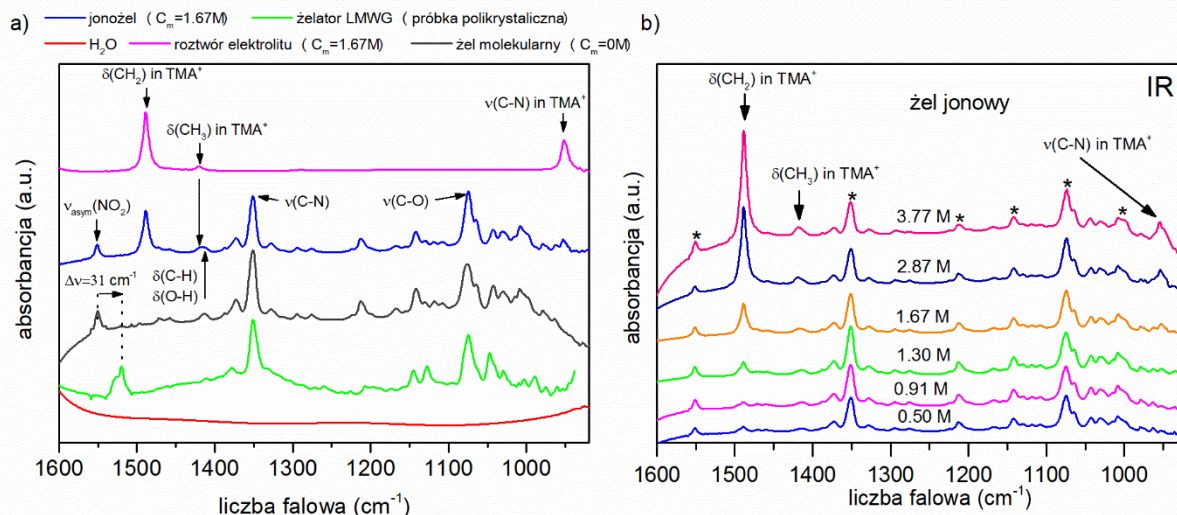
W celu interpretacji uzyskanych widm elektronowych przeprowadzono obliczenia teoretyczne z wykorzystaniem teorii gęstości funkcjonału zależnego od czasu (time-dependent DFT) dla zoptymalizowanej geometrii stanu podstawowego cząsteczki TMABr. Analizowano przejścia energetyczne pomiędzy stanem podstawowym i wzbudzonym dla pary jonowej kation-anion. Wynik obliczeń został zestawiony z widmem doświadczalnym na rys 26. Ponieważ wraz ze wzrostem stężenia molowego elektrolitu maleje dystans pomiędzy jonami TMABr, sprawia to że prawdopodobieństwo powstania par jonowych wzrasta. Utworzenie się agregatów kation-anion wywarłoby zasadniczy wpływ na ograniczenie maksymalnych wartości przewodnictwa jonowego elektrolitu oraz wpłynęłoby na sam proces żelowania. Przeprowadzone obliczenia teoretyczne miały wykazać jak proces tworzenia się par jonowych wpłynie na elektronowe widma absorpcji. Na rysunku 26b przedstawiono teoretyczne widmo absorpcji dla układu, w którym nie powstają pary jonowe (linia czerwona) oraz dla układu, w którym pary jonowe są tworzone (linia niebieska). Na podstawie zarejestrowanych widm doświadczalnych (rys 26a) można stwierdzić, że w badanym układzie nie dochodzi do tworzenia się par jonowych, lub czas życia takiej pary jest na tyle krótkotrwały, że nie można zarejestrować takiego stanu przy użyciu spektroskopii UV-Vis. Wnioski te pozostają w zgodzie z wynikami uzyskanymi dla soli TMABr przez inne grupy badawcze [39]. Pomimo, że nie stwierdzono w układzie istnienia trwałych par jonowych, dla wysokich stężeń molowych występują oddziaływania pomiędzy kationami i anionami wynikające z małych odległości pomiędzy nimi. W celu zidentyfikowania tych oddziaływań przeprowadzono pomiary z wykorzystaniem metod spektroskopii FT-IR i Ramana. Opierając się na regułach wyboru obu metod, szukano dowodu na oddziaływania kation-anion przejawiające się zmianą momentu dipolowego oraz polaryzacji cząsteczki. Na rysunku 27a przedstawiono teoretyczne widmo w podczerwieni dla cząsteczki izolowanej TMABr wraz z widmem doświadczalnym zarejestrowanym dla 0.5M roztworu elektrolitu TMABr/H<sub>2</sub>O. Obserwowane trzy linie zostały przypisane drganiom zginającym grup CH<sub>3</sub> i CH<sub>2</sub> oraz drganiom rozciągającym C-N.





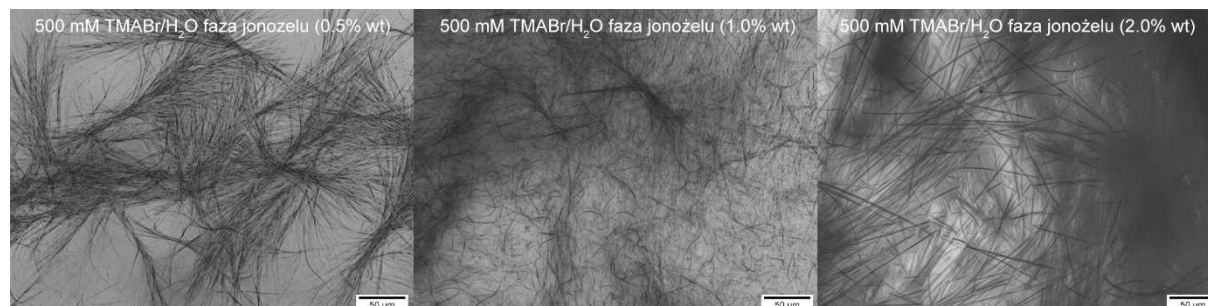
Rysunek 27 Widmo eksperymentalne FT-IR zarejestrowane dla roztworu elektrolitu TMABr ( $C_m=0.5M$ ), wraz z widmem teoretycznym obliczonym dla izolowanego kationu TMA<sup>+</sup> na poziomie teorii B3LYP/6-311++G(d,p) w H<sub>2</sub>O. Wybrane zakresy widmowe ukazujące przesunięcia i rozszczepienia pasm związane z oddziaływaniem jon-jon (b).

Na podstawie danych przedstawionych na rys. 27a można stwierdzić, że dla niskich stężeń molowych jonów soli, kationy i aniony można traktować jako nieoddziałujące ze sobą indywidualne nośniki ładunku. Rysunek 27b przedstawia widmo doświadczalne zarejestrowane dla roztworu elektrolitu o różnym stężeniu molowym jonów soli. Dla lepszej widoczności przedstawiono tylko wybrane zakresy falowe ukazujące drgania zginające grup CH<sub>2</sub> oraz drgania rozciągające grupy C-N. Począwszy od stężenia 1.67M obserwuje się rozszczepienie pasma odpowiadającego drganiom rozciągającym C-N oraz niewielkie przesunięcie pasma związanego z drganiami zginającymi CH<sub>2</sub>. Takie zachowanie można zrozumieć zakładając, że do kationu TMA<sup>+</sup> zbliża się anion Br<sup>-</sup> i pojawia się oddziaływanie pomiędzy oboma jonami. Przesunięcie pasma C-N w stronę niższych liczb falowych związane jest z wydłużeniem się wiązania C-N, przesunięcie w kierunku wyższych liczb falowych wynika ze skrócenia się tego wiązania. Aby wytłumaczyć jednocześnie przesunięcia pasm w obie strony, co związane jest z jego wcześniejszym rozszczepieniem, należy przeanalizować najbliższe otoczenie kationu oraz sposoby na jakie może się zbliżyć do niego anion. Przy założeniu, że anion zbliża się do kationu z jednej strony, najprawdopodobniej od strony trzech grup metylowych, należy spodziewać się skrócenia długości wiązania C-N, co wynika z przesunięcia się rozkładu ładunku na jeden koniec kationu. Jeżeli natomiast założymy sytuację w której, ze względu na małe odległości pomiędzy jonami, kation oddziałuje z więcej niż jednym anionem, wówczas można wyobrazić sobie, że anion zbliża się do kationu z różnych, przeciwległych stron, a to może doprowadzić do rozciągnięcia cząsteczki i wydłużenia się wiązania C-N. Wnioski te zostały potwierdzone również w badaniach ramanowskich przedstawionych w pracy [H7]. Analizując widma IR oraz Ramana zarejestrowane dla wszystkich badanych stężeń i układów, w których z łatwością identyfikowano pasma charakterystyczne dla żelatora i elektrolitu (rys. 28a), stwierdzono brak przesunięć tych pasm co świadczy o braku wpływu obecności jonów na mechanizm odpowiedzialny za samoorganizację cząsteczek żelatora (rys. 28b). Zachowanie to wskazuje, że roztwór elektrolitu na etapie żelowania można traktować jako fazę obojętną, która nie zakłóca procesu agregacji molekularnej cząsteczek LMWG.



Rysunek 28 Widmo doświadczalne FT-IR zarejestrowane dla wody, żelatora, fazy hydrożelu, fazy jonożelu oraz roztworu elektrolitu TMABr ( $C_m=1.67M$ ) pokazane w zakresie od  $920\text{ cm}^{-1}$  do  $1600\text{ cm}^{-1}$  (a). Widmo eksperymentalne FT-IR zarejestrowane dla fazy jonożelu w funkcji stężenia molowego roztworu elektrolitu w zakresie widmowym od  $920\text{ cm}^{-1}$  do  $1600\text{ cm}^{-1}$ . Gwiazdki oznaczają linie od żelatora (b).

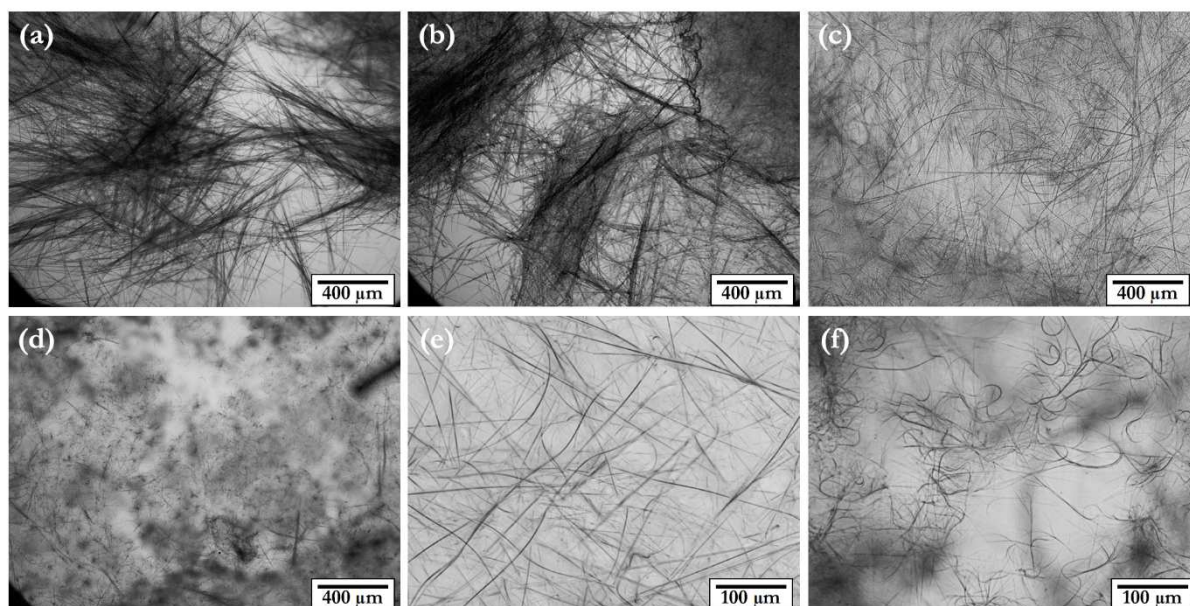
Ostatnim zagadnieniem, jakie badano w kontekście procesu samoorganizacji molekularnej w badanych układach, była mikrostruktura matrycy żelatora oraz jej wpływ na własności termiczne i przewodzące fazy jonożelu. Analizy mikrostrukturalne nabrały szczególnego znaczenia w kontekście odkrytego zjawiska EICE obserwowanego w układach *typu I* oraz wpływu na własności termiczne i optyczne w układach *typu II*. Mechanizm procesu żelowania, a tym samym tworzenia matrycy żelatora został opisany wcześniej i w tym miejscu uwaga zostanie skupiona wyłącznie na aspekcie strukturalnym. Na podstawie przeprowadzonych badań [H3] stwierdzono, że zawartość procentowa żelatora w roztworze elektrolitu decyduje o mikrostrukturze tworzącej się matrycy żelowej. Rysunek 29 przedstawia obraz z mikroskopu polaryzacyjnego ukazujący mikrostruktury żeli jonowych *typu I* zarejestrowanych dla układu wytworzonego z 0.5M roztworem elektrolitu oraz różną zawartością wagową żelatora. Począwszy od najniższego stężenia wagowego żelatora (0.5%), gdzie agregaty przyjmują formę wiązek cienkich nici tworzących duże obszary wolnej przestrzeni, poprzez jednorodnie rozłożone włókna (1.0%), aż po gęstą sieć zbudowaną z prostych prętopodobnych agregatów, obserwuje się silny wpływ matrycy na własności termiczne wytworzonych jonożeli.



Rysunek 29 Obrazy mikrostruktury matrycy żelatora (przy różnym udziale wagowym LMWG) uzyskane dla fazy jonożelu z 0.5M roztworem elektrolitu TMABr (układ *typu II*) za pomocą optycznej mikroskopii polaryzacyjnej.

W prowadzonych badaniach nad jon żelami *typu I* śledzono również wpływ mikrostruktury na własności przewodzące wytworzonych układów. W pracy [H5] przyjęto założenie na etapie

wytwarzania różnych jonożeli, aby stosunek wagowy żelatora do frakcji wody w roztworze elektrolitu zachować stały. Wówczas wraz ze wzrostem stężenia molowego roztworu elektrolitu malał udział wagowy żelatora w stosunku do masy całkowitej układu. W ten sposób mogliśmy badać wpływ zawartości jonów na tworzące się matryce żelowe oraz jednocześnie badać wpływ mikrostruktury żeli na ich własności przewodzące. Rysunek 30 przedstawia ewolucję mikrostruktury jonożeli *typu I* w funkcji stężenia molowego roztworu elektrolitu, gdzie punktem startowym był układ 1.5% jonożelu z 0.5M elektrolitem TMABr/H<sub>2</sub>O charakteryzujący się dobrze określoną matrycą utworzoną z prostych, prętopodobnych agregatów żelatora. Wraz ze wzrostem stężenia molowego elektrolitu i jednoczesnym obniżaniem stężenia procentowego żelatora, obserwowana mikrostruktura stopniowo ulega pogorszeniu z dobrze określonej o prostych prętopodobnych agregatach, poprzez długie, skręcone włókna aż po krótkie i pozwijane.

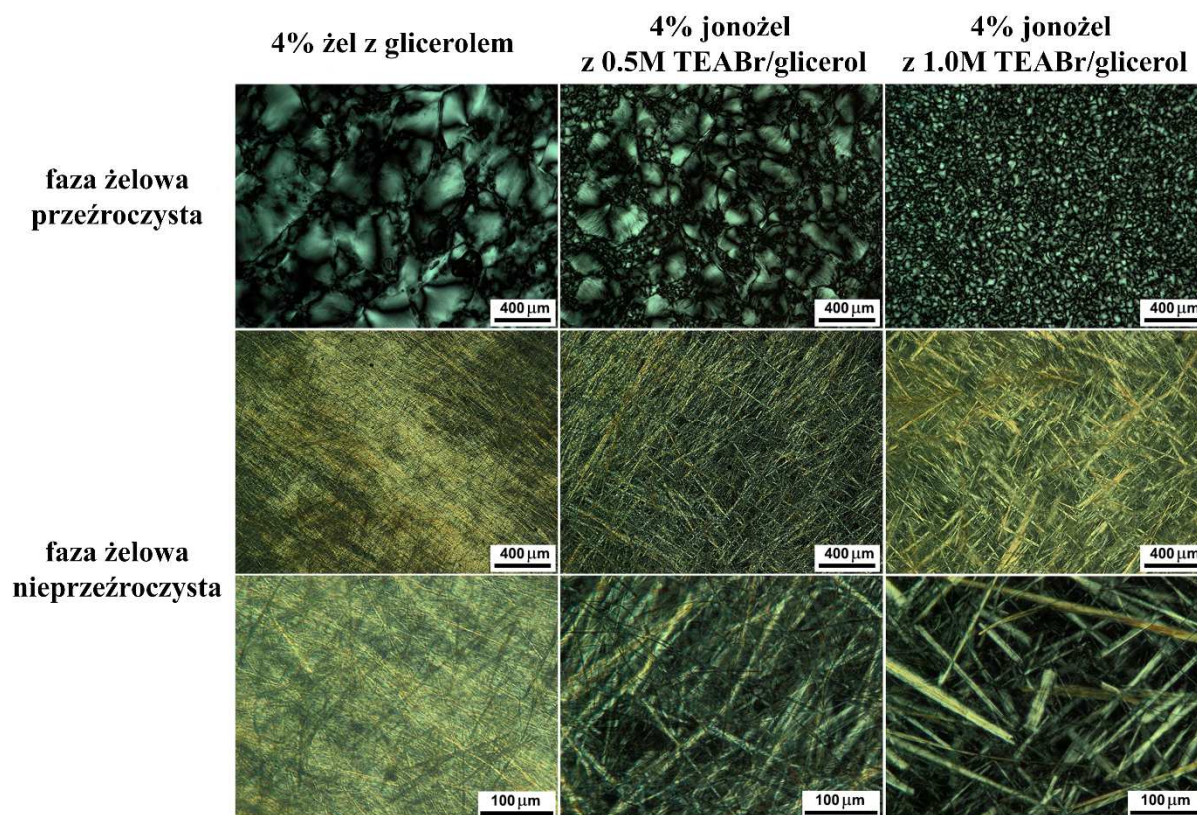


Rysunek 30 Obrazy mikrostruktury matrycy żelowej w 1.5% jonożelu (układy typu I; stężenie wyrażane w stosunku do frakcji wody) zarejestrowane dla stężenia roztworu elektrolitu  $C_m=0.91M$  (a), 1.67M (b), 2.87M (c) i 3.77M (d). Obrazy (e) i (f) ukazują mikrostruktury (c) i (d) w większym powiększeniu.

Pomimo, iż dla wszystkich powyższych mikrostruktur faza żelu została zachowana, to w wyniku zmiany samej matrycy i zmniejszenia jej powierzchni dostępnej dla oddziaływań z cząsteczkami roztworu elektrolitu doszło do redukcji oddziaływań jon-żelator. Zaobserwowano pełną korelację wyników mikrostrukturalnych z badaniami FFC NMR określającymi oddziaływanie na powierzchni matrycy żelatora. W sytuacji gdy matryca miała formę dobrze określonej sieci zbudowanej z prostych, prętopodobnych agregatów, obserwowano silne zależności dyspersyjne czasów relaksacji  $T_1$ . W tym samym zakresie obserwowano również efekt zwiększonego przewodnictwa jonowego (EICE). Natomiast dla matryc zbudowanych z agregatów o silnie zredukowanych kształtach w postaci poskręcanych nici, wykazujących mniejszą gęstość ułożenia w sieci a tym samym mniejszą powierzchnię oddziaływania z elektrolitem, zaobserwowano zanik zależności dyspersyjnych, którym towarzyszył również zanik efektu EICE. W sytuacji skrajnej gdy matryca była tak silnie zredukowana, że nie można już mówić o istnieniu sieci, a jedynie o silnie poskręcanych, krótkich i niejednorodnie ułożonych agregatach, oddziaływanie na jej powierzchni nie były obserwowane, nie obserwowano również efektu EICE.



W celu określenia czy obserwowane zależności mają charakter uniwersalny, czy występują tylko dla określonego typu układu, podobną analizę przeprowadzono dla jonożeli *typu II*. Rysunek 31 przedstawia ewolucję matrycy żelatora dla różnych stężeń molowych roztworu elektrolitu oraz warunków prowadzenia procesu żelowania [H10].



Rysunek 31 Obrazy mikrostruktur żelu molekularnego (układ referencyjny – typ 0) oraz jonożelu typu II uzyskanych dla szybkiego i wolnego chłodzenia.

Układ referencyjny w tym przypadku stanowi faza żelu molekularnego wytworzonego z glicerolem. W wyniku wprowadzenia do układu jonów soli TEABr obserwuje się wzrost nowej fazy, która charakteryzuje się znacznie mniejszym rozmiarem agregatów cząsteczek żelatora. Przy dalszym wzroście stężenia jonów matryca w całej objętości składa się z domen utworzonych przez bardzo małe agregaty żelatora. Opisane powyżej mikrostruktury zostały wytworzone w wyniku szybkiego chłodzenia układu z fazy zolu do temperatury 10°C, w wyniku czego uzyskano jonożele charakteryzujące się wysoką przeźroczystością. Następnie zmieniono sposób prowadzenia procesu żelowania poprzez podwyższenie temperatury żelowania do 60°C oraz zastosowania znacznie wolniejszego tempa chłodzenia. W wyniku takiej procedury uzyskano matryce o dobrze określonej mikrostrukturze zbudowane z prostych, prętopodobnych i znacznie większych agregatów żelatora. Jedną z konsekwencji takiej zmiany mikrostrukturalnej matrycy żelowej jest całkowita nieprzezroczystość jej formy, drugą ważną zmianą jest podniesienie temperatury przejścia fazowego żel-zol w stosunku do formy przezroczystej o kilkanaście, kilkadziesiąt stopni Celsjusza, w zależności od stężenia elektrolitu [H10].

Podsumowując, na podstawie przeprowadzonych badań procesów samoorganizacji cząsteczek żelatora, **stwierdzono jaki jest główny mechanizm odpowiedzialny za powstanie fazy jonożelu. Określono jakiego rodzaju oddziaływania występują w układach jonożeli**

oraz w jakim stopniu wpływają one na ostateczne własności fizyczne tych układów. Zidentyfikowano źródło pochodzenia zaobserwowanego nowego zjawiska związanego ze wzrostem przewodnictwa jonowego w fazie żelowej (EICE), oraz określono jego zależność od mikrostruktury matrycy żelatora. Na podstawie badań przeprowadzonych w jonożelach *typu II* stwierdzono możliwość wpływania na mikrostrukturę tworzonych matryc żelowych poprzez kompozycję chemiczną układu oraz obróbkę termiczną podczas procesu żelowania. Ponadto, stwierdzono wpływ mikrostruktury jonożelu na jego własności termiczne oraz optyczne. Nie stwierdzono natomiast występowania efektu EICE. Należy jednak zauważyć, że przewodnictwo jonowe rejestrowane w układach *typu II*, inaczej niż w układach *typu I*, jest niezależne od mikrostruktury matrycy żelowej. Fakt ten można tłumaczyć znacznie większym współczynnikiem lepkości glicerolu w stosunku do wody (około 1000 razy większy), który w przypadku jonożeli *typu II* jest czynnikiem ograniczającym wartość przewodnictwa znacznie silniej niż inne efekty mogące występować w układzie.

## 6.7 Podsumowanie

Uzyskanie wyżej opisanych wyników składających się na osiągnięcie naukowe, dotyczących możliwości wytwarzania termicznie odnawialnych elektrolitów stałych w postaci żeli jonowych, wpływu matrycy żelowej na własności termiczne badanych układów oraz oddziaływań na granicy faz ciało stałe-ciecz na własności przewodzące, było możliwe dzięki zastosowaniu interdyscyplinarnego podejścia z użyciem komplementarnych metod badawczych. Dla otrzymanych żeli jonowych z wodnymi i bezwodnymi roztworami czwartorzędowych soli amonowych określono zakresy istnienia fazy żelowej oraz temperatury przejść fazowych żel-zol. Lokalną dynamikę molekularną oraz dynamikę translacyjną wykorzystanych jonów soli oraz cząsteczek rozpuszczalników w fazie ciekłej oraz żelowej scharakteryzowano metodami jądrowego rezonansu magnetycznego (spektroskopia NMR, dyfuzjometria NMR, relaksometria NMR). Określono molekularny mechanizm procesu samoorganizacji cząsteczek żelatora oraz oddziaływań międzycząsteczkowych jon-jon, jon-żelator, żelator-żelator, z wykorzystaniem metod spektroskopii optycznej (badania FT-IR, Ramana, UV-Vis) wspartych metodami obliczeniowymi chemii kwantowej ze szczególnym uwzględnieniem metod DFT i TD-DFT. Zbadano temperaturowe zależności przewodnictwa jonowego metodą termicznej konduktometrii skaningowej (TSC) oraz mikrostruktury matryc żelowych metodą optycznej mikroskopii polaryzacyjnej. Przeprowadzone badania dostarczyły informacji o sposobie projektowania i wytwarzania termicznie odnawialnych żeli jonowych, jako nowej generacji elektrolitów stałych. Określono wpływ, jaki matryca żelowa wywiera na własności termiczne i przewodzące wytwarzanych jonożeli oraz roli, jaką odgrywają oddziaływania na granicy faz ciało stałe-ciecz przy powierzchni matrycy żelatora.

Dla układów żeli jonowych *typu I* opartych na wodnych roztworach elektrolitów badania poszerzono o analizę stabilności termicznej metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC), na podstawie których badano energię związaną z odwracalnym procesem żelowania zachodzącym w trakcie schładzania układu z temperatur powyżej przejścia fazowego żel-zol.

Dzięki wykorzystaniu opracowanej metody pomiaru przewodnictwa jonowego (TSC) odkryto nowe zjawisko fizyczne związane ze zwiększonym przewodnictwem jonowym



**rejestrowanym w fazie żelu (EICE)** w stosunku do przewodnictwa ciekłego elektrolitu, z którego wytworzono dany żel. Prowadzone w szerokim zakresie stężeń molowych roztworu elektrolitu w fazie jonożelu badania metodą FFC NMR, poparte w opisie uzyskanych wyników odpowiednim modelem teoretycznym (RMTD), pozwoliły scharakteryzować dynamikę rotacyjną i translacyjną cząsteczek roztworu elektrolitu w fazie ciekłej i żelowej. Przeprowadzone badania pozwoliły otrzymać **informację dotyczącą prawdopodobnego źródła istnienia efektu EICE.**

Do najważniejszych osiągnięć pracy habilitacyjnej zaliczam:

- i) określenie procesu molekularnego odpowiedzialnego za samoorganizację cząsteczek żelatora w procesie żelowania**
  - zbadanie wpływu oddziaływań międzycząsteczkowych typu jon-jon, jon-żelator oraz żelator-żelator na proces tworzenia się agregatów cząsteczek żelatora
  - stwierdzenie braku wpływu obecności jonów na tworzenie się sieci wiązań wodorowych między cząsteczkami LMWG
- ii) scharakteryzowanie wpływu składu chemicznego na własności termiczne i przewodnictwo jonowe w badanych układach *typu I* i *typu II***
  - określenie parametrów strukturalnych decydujących o stabilności termicznej badanych żeli jonowych oraz ich wpływu na zakres temperaturowy występowania fazy żelowej
  - określenie procedur postępowania na etapie żelowania, prowadzących do wytwarzania matryc żelowych o określonej mikrostrukturze
- iii) odkrycie nowego zjawiska fizycznego związanego ze zwiększonym przewodnictwem jonowym w fazie żelu (EICE)**
  - wyjaśnienie prawdopodobnej przyczyny zachodzenia zjawiska EICE zdefiniowanie parametrów fizycznych układu koniecznych do wystąpienia efektu EICE
- iv) scharakteryzowanie dynamiki molekularnej cząsteczek roztworu elektrolitu w układach żeli jonowych**
  - detekcja oddziaływania na powierzchni matrycy żelowej oraz korelacja tych wyników z efektem EICE
- v) wytworzenie układu termicznie odwracalnego elektrolitu stałego *typu III***
- vi) opracowanie nowej metody pomiarowej – TSC**
  - po raz pierwszy umożliwienie prowadzenia pomiarów przewodnictwa jonowego podczas procesu samoorganizacji cząsteczkowej na etapie żelowania próbek jonożeli
  - zyskanie możliwości rejestrowania zmian w trakcie przejść fazowych żel-zol oraz zol-żel, detekcja przejść strukturalnych w układzie
- vii) wkład w rozwój techniki elektroforezy NMR (eNMR) poprzez zaprojektowanie nowej sekwencji impulsowej poszerzające możliwości pomiarowe techniki**

Reasumując, badania przeprowadzone z wykorzystaniem wielu komplementarnych metod doświadczalnych dla układów badanych żeli jonowych (*typ I* i *typ II*) opartych na żelatorach organicznych o małych masach cząsteczkowych, pozwoliły na określenie roli rozpuszczalnika i wpływu jonów na proces samoorganizacji cząsteczkowej odpowiedzialnej za wytwarzanie fazy żelowej. Odkryto nowe zjawisko fizyczne (EICE) w którym szczególną rolę

wydają się odgrywać oddziaływania na powierzchni matrycy żelowej, ponadto zdefiniowano wpływ mikrostruktury matrycy na własności termiczne, optyczne i przewodzące jonożeli. Badania nad jonożelami *typu III* wskazały kierunek, który pozwoli na poprawę własności przewodzących układów opartych na cieczach jonowych. Przeprowadzone analizy oraz zrozumienie procesów fizycznych zachodzących podczas tworzenia fazy jonożelu oraz zachodzących na powierzchni matrycy żelowej pozwolą na świadome projektowanie nowych elektrolitów stałych o własnościach dedykowanych konkretnym zastosowaniom w urządzeniach elektrochemicznych.

## Podziękowania

Pragnę wyrazić swoją wdzięczność Pani profesor dr hab. Jadwidze Tritt-Goc za okazane wsparcie merytoryczne i motywacyjne, zaufanie oraz życzliwość doświadczaną w trakcie mojej pracy naukowej.

Dziękuję moim koleżankom i kolegom z Instytutu Fizyki Molekularnej Polskiej Akademii Nauk w Poznaniu, w szczególności ze Środowiskowego Laboratorium Badań Radiospektroskopowych, za pomoc, koleżeństwo oraz miłą atmosferę pracy.

Dziękuję profesorowi Istvanowi Furo z Królewskiego Instytutu Technicznego w Sztokholmie, za trudne wyzwania w pracy naukowej oraz wsparcie na różnych płaszczyznach okazane podczas mojego stażu naukowego w Szwecji. Dziękuję również moim koleżankom i kolegom z grupy profesora Furo za wspaniałe dwa lata spędzone z nimi.

Szczególne podziękowania składam mojej Żonie za okazaną wyrozumiałość, wsparcie i wiarę w moje siły oraz nieoceniony trud wkładany każdego dnia w wychowanie naszych córek.

## Literatura

- [1]. M. Bielejewski, A. Łapiński, R. Luboradzki i J. Tritt-Goc, *Tetrahedron*, 2011, **67**, 7222-7230.
- [2]. O. Gronwald i S. Shinkai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.*, 2001, **2**, 1933-1937.
- [3]. J. H. Jung, G. John, M. Masuda, K. Yoshida, S. Shimizu i T. Shimizu, *Langmuir*, 2001, **17**, 7229-7232.
- [4]. K. Kajiwara, *Gels handbook*, Academic Press, 2000.
- [5]. Y. Osada i A. Khokhlov, *Polymer Gels and Networks*, CRC Press, 2001.
- [6]. P. Dastidar, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 2699-2715.
- [7]. N. M. Sangeetha i U. Maitra, *Chem. Soc. Rev.*, 2005, **34**, 821-836.

- [8]. M. O. M. Piepenbrock, G. O. Lloyd, N. Clarke i J. L. Steed, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 1960-2004.
- [9]. D. K. Smith, w *Organic Nanostructures*, J. L. Atwood i J. W. Steed, red. Weingheim, Wiley VCH, 2008, pp. 111-154.
- [10]. F. Fages, *Top. Curr. Chem.*, 2005, **256**, 1-275.
- [11]. S. S. Babu, V. K. Preveen i A. Ajayaghosh, *Chem. Rev.*, 2014, **114**, 1973-2129.
- [12]. K. Hanabusa i M. Suzuki, *Polymer Journal*, 2014, **46**, 776-782.
- [13]. P. Terech i R. G. Weiss, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 3133-3160.
- [14]. R. G. Weiss i P. Terech, *Molecular Gels: Materials with Self-Assembled Fibrillar Networks*, Springer, 2006.
- [15]. F. Fages, *Low Molecular Mass Gelators: Topics in current chemistry*, Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 2005.
- [16]. J. Yan, J. Liu, P. Jing, C. Xu, J. Wu, D. Gao i Y. Fang, *Soft Matter*, 2012, **8**, 11697-11703.
- [17]. S. Sun, J. Song i Z. Shan, *Electrochimica Acta*, 2014, **130**, 689-692.
- [18]. L. Tao, Z. Huo, S. Dai, J. Zhu, C. Zhang, Y. Huang, B. Zhang i J. Yao, *Journal of Polymer Sources*, 2014, **262**, 444-450.
- [19]. K. B. Lipkowitz, R. Larter i T. R. Cundari, w *Reviews in Computational Chemistry*, tom 20, John Wiley & Sons, 2004.
- [20]. J. Kohanoff, *Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules. Theory and Computational Methods*, Cambridge University Press, 2006.
- [21]. K. Burke, J. Werschnik i E. K. U. Gross, *J. Chem. Phys.*, 2005, **123**, 062206-1.
- [22]. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant i et al., *Gaussian 03*, revision B.03, Gaussian, Inc., 2003.
- [23]. Parr R\*A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, 1988, **38**, 3098-3100.
- [24]. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5648-5652.
- [25]. C. Lee, W. Yang i R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, **37**, 785-789.
- [26]. R. Sun, J. Yao, S. Li i R. Gu, *Vib. Spectrosc.*, 2008, **47**, 38-43.
- [27]. D. Michalska i R. Wysokiński, *Chem. Phys. Lett.*, tom 2005, **403**, 211-217.
- [28]. P. L. Polavarapu, *J. Phys. Chem.*, 1990, **94**, 8106-8112.

- [29]. K. Packer, *Mol. Phys.*, 1969, **17**, 355-368.
- [30]. F. Hallberg, I. Furó, P. Yushmanov i P. Stilbs, *J. Magn. Reson.*, 2008, **192**, 69-77.
- [31]. E. Pettersson, I. Furó i P. Stilbs, *Concept. Magn. Reson. A*, 2004, **22A**, 61-68.
- [32]. M. Ise, K. D. Kreuer i J. Maier, *Solid State Ionics*, 1999, **125**, 213-223.
- [33]. F. Hallberg, T. Vernersson, E. T. Pettersson, S. Dvinskikh, G. Lindbergh i I. Furó, *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, 3542-3549.
- [34]. M. Holz, O. Lucas i C. Muller, *J. Magn. Reson.*, 1984, **58**, 294.
- [35]. N. Matsumi, Y. Nakamura, K. Aoi, T. Watanabe, T. Mizumo i H. Ohno, *Polym. J.*, 2009, **41**, 437.
- [36]. R. Kimmich, *Principles of Soft-Matter Dynamics: Basic Theories, Non-invasive Methods, Mesoscopic Aspects*, Dordrecht: Springer, 2012.
- [37]. M. Bielejewski, K. Nowicka, N. Bielejewska i J. Tritt-Goc, *J. Electrochem. Soc.*, 2016, **163**, G187.
- [38]. R. Kimmich i H. W. Weber, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1993, **47**, 11788.
- [39]. M. Giesecke, G. Meriguet, F. Hallberg, Y. Fang, P. Stilbs i I. Furó, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 3402.

*Michał Bielejewski*