

# IONTOVÉ KAPALINY A JEJICH POLYMERNÍ ANALOGY: NOVÉ MEMBRÁNOVÉ MATERIÁLY

JAN ŽITKA a ZBYNĚK PIENTKA

Ústav makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i., Heyrovského nám. 2, 162 06 Praha 6 - Břevnov  
zitka@imc.cas.cz

Došlo 15.3.16, přijato 12.7.16.

Klíčová slova: iontová kapalina, polymerizovaná iontová kapalina, membrána

## Obsah

1. Iontové kapaliny
2. Vlastnosti iontových kapalin
3. Polymerizované iontové kapaliny
4. Membrány na základě iontových kapalin a polymerizovaných iontových kapalin
  - 4.1. Zakotvené kapalně membrány
  - 4.2. Membrány tvořené polymerizovanými iontovými kapalinami
  - 4.3. Gelové membrány
5. Potenciální aplikace membrán na základě iontových kapalin a polymerizovaných iontových kapalin
  - 5.1. Snížení koncentrace CO<sub>2</sub> v plynných směsích
    - 5.1.1. Plynná směs – kouřový plyn
    - 5.1.2. Plynná směs – bioplyn
  - 5.2. Přenos iontů v energetických zařízeních
    - 5.2.1. Lithium-iontová baterie
    - 5.2.2. Palivové články
    - 5.2.3. Superkapacitory

## 1. Iontové kapaliny

Iontové kapaliny (IL, angl. ionic liquids) jsou soli, které jsou kapalně při teplotách nižších než 100 °C. Většinou je tvoří objemný organický kation (amoniový, méně často fosfoniový nebo sulfoniový) a menší anorganický nebo organický anion. V tab. I jsou uvedeny nejdůležitější kationty a anionty, které jsou součástí iontových kapalin. V současnosti je známa celá řada iontových kapalin a více než 400 iontových kapalin je komerčně dostupných.

## 2. Vlastnosti iontových kapalin

Iontové kapaliny mají nulovou nebo zanedbatelnou tenzi par – neodpařují se ani při zvýšené teplotě. Velká

většina iontových kapalin je nehořlavá a stálá do teploty okolo 400 °C.

Pro využití iontových kapalin v elektrochemii je důležitá jejich iontová vodivost v bezvodém stavu. Nejvyšší vodivost mají kapaliny na základě imidazoliového kationtu (kolem 10 mS/cm při pokojové teplotě), zatímco vodivost iontových kapalin na základě tetraalkylamonia, pyrrolidinia, piperidinia je o řád nižší<sup>1,2</sup>. Fosfoniové iontové kapaliny mají vyšší vodivost než jejich amoniiové analogy<sup>2</sup>. Roztoky iontových kapalin v polárních rozpouštědlech mají vyšší vodivost než iontové kapaliny čisté. Všechny vodivosti iontových kapalin jsou ale nižší než vodivosti koncentrovaných vodných roztoků silných kyselin a hydroxidů. (Pro srovnání: 30% vodný roztok H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> má vodivost kolem 730 mS/cm).

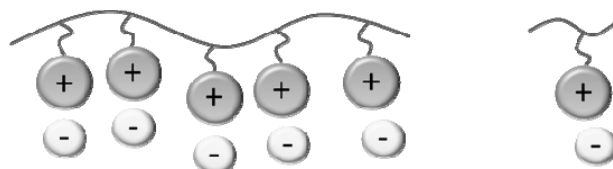
Podmínkou pro použití iontových kapalin v elektrochemických zařízeních je velký rozdíl mezi jejich redukčním katodickým a jejich oxidačním anodickým potenciálem (tj. široké elektrochemické okno). Většina iontových kapalin (zejména iontové kapaliny s bis(trifluoromethansulfonyl)imidovým aniontem) má široké elektrochemické okno<sup>3</sup>. Toto neplatí pro iontové kapaliny s halogenidovými anionty, které se rozkládají (podléhají anodické oxidaci) již při nízkých potenciálech<sup>1</sup>.

Iontové kapaliny značně rozpouštějí polární plyny, zejména oxid uhličitý<sup>4</sup>.

## 3. Polymerizované iontové kapaliny

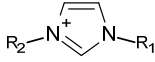

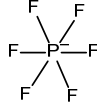
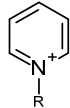
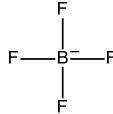

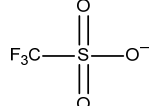
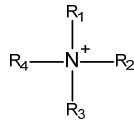
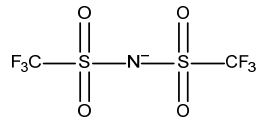
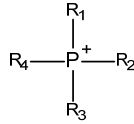
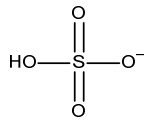
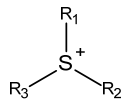
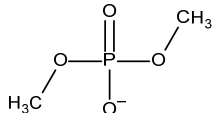
Polymerizované iontové kapaliny (PIL, v anglicky psané literatuře polymerized ionic liquids, polymeric ionic liquids nebo polyionic liquids) jsou vysokomolekulárními analogy iontových kapalin (obr. 1). Polymerizované iontové kapaliny mají podobné fyzikálně-chemické vlastnosti jako jim odpovídající nízkomolekulární iontové kapaliny. Samozřejmě nejedná se o kapaliny, ale o pevné látky.

Polymerizované iontové kapaliny mohou být připraveny polymerizací nízkomolekulárních iontových kapalin nebo ze stávajících polymerů polymeranalogickou reakcí<sup>5,6</sup>.



Obr. 1. Schéma molekuly polymerizované iontové kapaliny a molekuly iontové kapaliny

Tabulka I  
Kationty a anionty, které jsou součástí běžných iontových kapalin

Kationty	Anionty
Imidazolium	chlorid
	$\text{Cl}^-$
Pyrrolidinium	hexafluorofosfát
	
Pyridinium	tetrafluoroborát
	
Piperidinium	trifluoromethan-sulfonát (TfO)
	
Ammonium	bis(trifluoromethan-sulfonyl)imid (TFSI, Tf <sub>2</sub> N)
	
Fosfonium	hydrogensulfát
	
Sulfonium	dimethylfosfát
	

Většina z nich obsahuje imidazoliový, amoniový, fosfoniový nebo pyrrolidiniový kation<sup>7–10</sup>.

Vzniklé vysokomolekulární látky mohou být homopolymery, to značí, že se v polymeru opakují strukturální jednotky jen jednoho typu. Často se ale připravují statistické kopolymery, tj. polymery sestávající se z různých nahodile se střídajících strukturálních jednotek. Vhodně zvolená další strukturální jednotka může zlepšit mechanické vlastnosti polymeru (pevnost a flexibilitu) a tak umožnit přípravu tenkých plochých membrán<sup>4</sup>. Flexibilní kopolymery jsou navíc vodivější pro ionty než odpovídající tvrdé homopolymery, neboť ionty v nepohyblivých řetězcích tvrdých homopolymerů jsou málo mobilní<sup>11</sup>. Podobného efektu – zvýšení flexibility řetězce a tím zvýšení iontové

vodivosti – lze dosáhnout navázáním kationtu na polymer přes dlouhý postranní distanční řetězec (spacer)<sup>11</sup>. Flexibilní polymery a kopolymery sorbují více oxidu uhličitého než odpovídající tvrdé homopolymery<sup>4</sup>, což je důležité pro přípravu plynově separačních membrán.

Je popsána i příprava blokových kopolymerů sestávajících ze segmentu polymerizované iontové kapaliny a ze segmentu inertního polymeru<sup>4,10,12–14</sup>. Segment tvořený polymerizovanou iontovou kapalinou se separuje v polymeru ve formě mikrodomény s vysokou koncentrací iontů (a proto vysoce vodivé), zatímco obklopující segment z inertního polymeru dodává membráně potřebné mechanické vlastnosti. Předpokládá se, že membrány z iontově vodivých blokových kopolymerů nahradí v budoucnu ion-

toově vodivé membrány z homopolymerů a statistických kopolymerů<sup>13–15</sup>.

## 4. Membrány na základě iontových kapalin a polymerizovaných iontových kapalin

### 4.1. Zakotvené kapalné membrány

Iontové kapaliny jsou součástí tzv. zakotvených kapalných membrán (angl. supported ionic liquid membranes, SILM)<sup>4,16</sup>. Tyto membrány jsou tvořeny vrstvou kapaliny držené kapilárními silami (zakotvené) v pórech mikrofiltrační membrány z inertního polymeru. Velmi často se využívá mikrofiltrační membrána z polyvinylidenfluoridu s póry o průměru 100 až 200 nm. Výhodou zakotvených kapalných membrán je jejich vysoká separační účinnost. Jejich nevýhodou je nízká stabilita a odolnost, neboť při neúmyslném vzestupu tlaku je iontová kapalina vytlačena z pórů membrány a membrána je zničena.

### 4.2. Membrány tvořené polymerizovanými iontovými kapalinami

Tyto membrány se připraví rozpuštěním polymerizované iontové kapaliny ve vhodném rozpouštědle, odlitím připraveného roztoku na inertní podložku (např. na skleněnou desku nebo nekonečný nerezový pás) a pomalým odpařením rozpouštědla. Nutnými podmínkami pro přípravu membrán tohoto typu jsou (a) rozpustnost polymerizované iontové kapaliny v některém rozpouštědle, (b) její filmitvornost a (c) mechanická pevnost a flexibilita připravovaných filmů.

### 4.3. Gelové membrány

Iontové kapaliny rozpouštějí některé polymery. Pokud takový (kompatibilní) polymer obsahuje jen malé množství iontové kapaliny (okolo 10–50 % v závislosti na typu polymeru), membrána ze směsi polymer/iontová kapalina („gelová membrána“) je velmi pevná a zároveň flexibilní, neboť iontová kapalina působí jako změkčovadlo. Zároveň se v membráně výrazně uplatňují některé vlastnosti iontové kapaliny, jako např. její sorpční nebo elektrochemické vlastnosti<sup>17</sup>. Pokud kompatibilním polymerem je polymerní iontová kapalina, dodávají gelové membráně žádoucí vlastnost obě její složky<sup>4</sup>.

## 5. Potenciální aplikace membrán na základě iontových kapalin a polymerizovaných iontových kapalin

### 5.1. Snížení koncentrace CO<sub>2</sub> v plynných směsích

V řadě plynných směsí je třeba snížit koncentraci oxidu uhličitého buď z ekologických důvodů nebo kvůli

zvýšení výhřevnosti plynného paliva. Pro snížení koncentrace oxidu uhličitého v plynných směsích se mohou využít membránové technologie. Oxid uhličitý se vysoce rozpouští ve většině polymerů, a proto ho polymerní membrány propouštějí preferenčně (oproti dusíku, kyslíku, methanu apod.). Oxid uhličitý se ale ještě více rozpouští ve většině iontových kapalin. Membránám obsahujícím iontové kapaliny se proto dnes připisuje velká budoucnost. Lze to ilustrovat tím, že po zadání hesel „ionic liquid“, „membrane“ a „carbon dioxide“ do vyhledávače Web of Science se v roce 2015 objevilo přes 100 záznamů.

#### 5.1.1. Plynná směs – kouřový plyn

Značné množství oxidu uhličitého vzniká při výrobě elektřiny z fosilních paliv. Snížení jeho koncentrace v emisích umožňuje technologie zachycování a ukládání emisí (známá pod zkratkou CCS). Prvním krokem technologie CCS je separace oxidu uhličitého od zbytku plynné směsi, která obsahuje kromě oxidu uhličitého (v typickém případě méně než 16 %) dusík a vodní páru. Použití membránové technologie je zde atraktivní zejména díky nízké energetické náročnosti. Separační membrána pro CCS technologii nemusí být velmi selektivní (stačí selektivita CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> kolem 20), ale musí být pro oxid uhličitý vysoce propustná.

V rámci CCS technologií byla již testována řada membrán<sup>18</sup>. Potvrdilo se, že zakotvené kapalné membrány jsou vysoce propustné pro oxid uhličitý, mají vyhovující selektivitu CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, ale při náhodném zvýšení tlakového gradientu je iontová kapalina zákonitě vytlačena z porézního nosiče. Membrány na základě polymerizovaných iontových kapalin (PIL) nevyhověly: byly příliš málo propustné. Vlastnosti téměř vyhovující pro průmyslové využití mají gelové membrány vzniklé změkčením inertního polymeru nízkomolekulární iontovou kapalinou a ještě lepší vlastnosti mají gelové membrány vzniklé změkčením PIL odpovídající iontovou kapalinou. V době psaní tohoto článku (červen 2016) je sice technologie CCS dostupná, ale jejímu širšímu komerčnímu využití prozatím brání vysoké náklady.

#### 5.1.2. Plynná směs – bioplyn

Bioplyn je důležitým alternativním zdrojem energie. Vzniká mikrobiálním rozkladem organické hmoty za nepřístupu vzduchu. Skládá se z 50–70 % methanu, 30–50 % oxidu uhličitého, 0–3 % sirovodíku a stopových množství dalších plynů. Pokud je bioplyn zbaven oxidu uhličitého a dalších nežádoucích příměsí a zůstane téměř čistý methan, může bioplyn nahradit zemní plyn, který podle normy musí obsahovat minimálně 95 % methanu. Komerční membránová stanice pro výrobu biomethanu se vyrábí i v České republice<sup>19</sup>.

### 5.2. Přenos iontů v energetických zařízeních

#### 5.2.1. Lithium-iontová baterie

Lithium-iontové baterie se běžně používají ve spotřební elektronice a začínají se používat v elektromobilech.

Tabulka II

Lithium-iontové baterie: srovnání komerčně používaného elektrolytu na základě karbonátů a experimentálních elektrolytů na základě iontových kapalin

Typ elektrolytu	Typická iontová vodivost při 25 °C [mS/cm]	Hořlavost	Příklad elektrolytu, poznámky
Lithná sůl rozpuštěná v organickém karbonátu	≈ 10	elektrolyt vysoce hořlavý	LiPF <sub>6</sub> , LiBF <sub>4</sub> nebo LiClO <sub>4</sub> v ethylenkarbonátu nebo dimethylkarbonátu, kapalný karbonátový elektrolyt vyplňuje póry mikroporézní membrány z polyolefinu
Iontová kapalina (nízkomolekulární)	0,1–10	elektrolyt nehořlavý	iontové kapaliny na základě pyrrolidinia mají vysokou vodivost i elektrochemickou stabilitu, lithná sůl poněkud zvyšuje viskozitu a snižuje iontovou vodivost, kapalný elektrolyt na základě iontové kapaliny vyplňuje póry mikroporézní membrány z polyolefinu
Gelová membrána: polymer zbobtnalý iontovou kapalinou s lithnou solí	≈ 1	elektrolyt nehořlavý	mezi osvědčené polymery patří např. polyethylenoxid nebo poly(vinylidenefluorid-co-hexafluoropropylen)
Gelová membrána: polymer zbobtnalý iontovou kapalinou s lithnou solí a organickým karbonátem	≈ 1	elektrolyt mírně hořlavý	organický karbonát poněkud zvyšuje iontovou vodivost systému
Membrána z polymerizované iontové kapaliny (PIL)	10 <sup>-1</sup> –10 <sup>-7</sup>	elektrolyt nehořlavý	sklovité membrány mají velmi nízkou vodivost, flexibilní membrány mají vodivost téměř přijatelnou
Membrána z PIL zbobtnalá nízkomolekulární iontovou kapalinou	0,1–2	elektrolyt nehořlavý	výborné membrány jsou na základě polydiallyldimethylammonium bis(trifluoromethansulfonyl)imidu

Jedná se o typ sekundárního galvanického článku. Během nabíjení článku přecházejí Li<sup>+</sup> ionty z kladné elektrody na elektrodu zápornou a během vybíjení se pohybují obráceným směrem. V komerčních lithium-iontových bateriích jsou obě elektrody odděleny porézní membránou, jejíž póry jsou vyplněny kapalným elektrolytem (organickým karbonátem s přidávkou lithné soli), jenž je vodivý pro Li<sup>+</sup> ionty. Organický karbonát je však hořlavý, a proto při porušení obalu, přehřátí nebo přebití baterie hrozí nebezpečí požáru nebo výbuchu. Dnešní baterie od spolehlivých výrobců obsahují ochranné obvody, které kromě napětí a proudu hlídají i nepřiměřený vzrůst teploty a při jejím překročení článek odpojují. Protože však požadavek na bezpečnost provozu je klíčový, na mnoha akademických i průmyslových pracovištích se hledají nové bezpečné elektrolyty.

Vhodný elektrolyt musí být vodivý pro Li<sup>+</sup> ionty s vodivostí vyšší než 1 mS/cm, musí být odolný vůči oxidaci a redukci a měl by být nehořlavý nebo alespoň málo hořlavý. Elektrolytem může být tuhá membrána (snadnější konstrukce článku) nebo kapalina obsažená v pórech inertní membrány. V centru zájmu jsou elektrolyty na základě

iontových kapalin, polymerizovaných iontových kapalin nebo na základě gelových membrán. Tabulka II vzniklá na základě referencí<sup>11,20–24</sup> shrnuje dosavadní výsledky v přípravě těchto elektrolytů pro lithium-iontové baterie.

### 5.2.2. Palivové články

V palivových člancích se chemická energie přímo přeměňuje na energii elektrickou. Membránový palivový článek se skládá ze dvou elektrod, které jsou odděleny membránou. K anodě je přiváděno palivo (nejčastěji vodík), ke katodě oksličovadlo (kyslík nebo vzduch). Vodík se na anodě rozkládá na protony a elektrony. Elektrony putují vnějším obvodem, kde mohou vykonávat užitečnou práci (např. pohánět elektromotor), kdežto protony přecházejí přes membránu, která je pro protony vodivá a pro elektrony nevodivá. V současnosti nejčastěji používaná membrána z perfluorovaného polymeru nesoucího sulfoskupiny (Nafion<sup>TM</sup>) je velice drahá a navíc vodivá jen v přítomnosti vody. To značí, že je použitelná jen do teplot kolem 100 °C. Proto se membrány na základě polymerizovaných iontových kapalin nebo gelů iontová kapalina/polymer intenzivně zkoušejí v palivových člancích<sup>2,25,26</sup>.

Výkony těchto laboratorních palivových článků jsou ale stále nízké, a proto tyto palivové články mají daleko ke komerčním aplikacím.

### 5.2.3. Superkapacitory

Superkapacitory začínají mít význam pro skladování elektrické energie. Jsou to v podstatě elektrolytické kondenzátory s extrémně vysokou kapacitou. V současnosti se jako elektrolyt superkapacitorů (a zdá se, že s úspěchem) testují různé iontové kapaliny a gely obsahující iontovou kapalinu<sup>27</sup>.

*Tento článek vznikl za podpory MŠMT v rámci Národního programu udržitelnosti I projekt LO1507 POLYMAT. Autoři rovněž děkují Janu Schauerovi za cenné připomínky.*

### LITERATURA

- Galinski M., Lewandowski A., Stepniak I.: *Electrochim. Acta* 51, 5567 (2006).
- Diaz M., Ortiz A., Ortiz I.: *J. Membr. Sci.* 469, 379 (2014).
- Ye Y. S., Rick J., Hwang B. J.: *J. Mater. Chem. A* 1, 2719 (2013).
- Dai Z., Noble R. D., Gin D. L., Zhang X., Deng L.: *J. Membr. Sci.* 497, 1 (2016).
- Yuan J. Y., Antonietti M.: *Polymer* 52, 1469 (2011).
- Mecerreyes D.: *Progress Polym. Sci.* 36, 1629 (2011).
- Cowan M. G., Masuda M., McDanel W. M., Kohno Y., Gin D. L., Noble R. D.: *J. Membr. Sci.* 498, 408 (2016).
- Jangu C., Long T. E.: *Polymer* 55, 3298 (2014).
- Leones R., Sentanin F., Nunes S. C., Esperanca J. M. S. S., Goncalves M. C., Pawlicka A., Bermudez V. D., Silva M. M.: *Electrochim. Acta* 184, 171 (2015).
- Cordella D., Kermagoret A., Debuigne A., Jerome C., Mecerreyes D., Isik M., Taton D., Detrembleur C.: *Macromolecules* 48, 5230 (2015).
- Shaplov A. S., Marcilla R., Mecerreyes D.: *Electrochim. Acta* 175, 18 (2015).
- Bates C. M., Chang A. B., Schulze M. W., Momčilović N., Jones S. C., Grubbs R. H.: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 54, 292 (2016).
- Meek K. M., Sharick S., Ye Y., Winey K. I., Elabd Y. A.: *Macromolecules* 48, 4850 (2015).
- Yuan J. Y., Mecerreyes D., Antonietti M.: *Progress Polym. Sci.* 38, 1009 (2013).
- Schauer J., Llanos J., Žitka J., Hnát J., Bouzek K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 124, E66 (2012).
- Han D., Tian M., Row H. K.: *Molecules* 15, 2405 (2010).
- Friess K., Jansen J. C., Bazzarelli F., Izák P., Jarmarová V., Kačírková M., Schauer J., Clarizia G., Bernardo P.: *J. Membr. Sci.* 415-416, 801 (2012).
- Cowan M. G., Gin D. L., Noble R. D.: *Accounts Chem. Res.* 49, 724 (2016).
- www.membrain.cz (stránky společnosti MemBrain s.r.o.), staženo 30.6.2016.
- Appetecchi G. B., Kim G. T., Montanino M., Carewska M., Marcilla R., Mecerreyes D., De Meazza I.: *J. Power Sources* 195, 3668 (2010).
- Lewandowski A., Swiderska-Mocek A., Waliszewski L.: *Electrochim. Acta* 92, 404 (2013).
- Navarra M. A., Manzi J., Lombardo L., Panero S., Scrosati B.: *ChemSusChem* 4, 125 (2011).
- Goodenough J. B.; Kim Y.: *Chem. Mater.* 22, 587 (2010).
- Osada I., de Vries H. Scrosati B., Passerini S.: *Angew. Chem. Int. Ed.* 55, 500 (2016).
- Wonarowska Z., Knapik J., Díaz M., Ortiz A., Ortiz I., Paluch M.: *Macromolecules* 47, 4056 (2014).
- Schauer J., Sikora A., Plíšková M., Mališ J., Mazúr P., Paidar M., Bouzek K.: *J. Membr. Sci.* 367, 332 (2011).
- Ayalneh G., Tiruye D., Munoz-Torrero D., Palma J., Anderson M., Marcilla R.: *J. Power Sources* 279, 472 (2015).

**J. Žitka and Z. Pientka** (*Institute of Macromolecular Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*): **Ionic Liquids and Their Polymeric Analogues: New Membrane Materials**

The article reviews the properties of ionic liquids and their polymeric analogues, the preparation of membranes based on ionic liquids and/or poly(ionic liquids) and main prospective applications of membranes containing ionic liquids. These applications include CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation (biogas purification) and the electrochemical energy conversion and storage (in lithium-ion batteries, supercapacitors and fuel cells).