

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Wydział Chemii

**Mieszanki soli organicznych – analiza termiczna,
charakterystyka i zastosowania**

mgr Olga Laura Stolarska

Praca przedstawiona Radzie Naukowej

Dyscypliny Nauki Chemiczne

Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu

celem uzyskania stopnia naukowego

doktora nauk chemicznych

Promotor - dr hab. inż. Marcin Śmiglak

Poznań 2020

*Praca doktorska wykonana w ramach Studium Doktoranckiego Wydziału Chemii
Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.*

*Praca doktorska została wykonana w Zespole Syntez Materiałowych w Poznańskim Parku
Naukowo-Technologicznym Fundacji Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu.*

*Część badań poświęconych badaniom właściwości fizycznych została wykonana podczas
stażu na Wydziale Inżynierii Chemicznej Uniwersytetu w Santiago de Compostela
w Hiszpanii.*

*Część badań poświęconych barwnikowym ogniwoom słonecznym została wykonana podczas
stażu w Laboratorium Fotoniki i Interfejsów na Wydziale Nauk Podstawowych Politechniki
Federalnej w Lozannie w Szwajcarii.*

Badania finansowane przez Narodowe Centrum Nauki w ramach projektu SONATA (nr 2011/03/D/ST5/06200) „Eutektyczne mieszaniny cieczy jonowych – Wyznaczanie punktu eutektycznego i analiza zależności pomiędzy strukturą jonów a własnościami otrzymanych eutektyków” oraz ETIUDA (nr 2018/28/T/ST4/00168) „Badanie zależności pomiędzy właściwościami termicznymi mieszanin soli organicznych a ich strukturą oraz wynikające z nich praktyczne zastosowania”.

Praca finansowana ze środków projektu „INNChem – rozwój kompetencji doktorantów kluczowych w pracy o charakterze badawczo-rozwojowym” (nr POWR.03.02.00-00-I023/17) współfinansowanego przez Unię Europejską za pośrednictwem Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach Programu Operacyjnego Wiedza Edukacja Rozwój.

Podziękowania

Pragnę złożyć serdeczne podziękowania mojemu promotorowi, Panu dr. hab. inż. Marcinowi Śmigłakowi za umożliwienie mi pracy w wyjątkowych laboratoriach Zespołu Syntez Materiałowych, za inspirację, motywację do samodzielnego planowania badań, stawiania pytań i opracowywania odpowiedzi, entuzjazm i optymizm oraz kreatywne podejście do rozwiązywania problemów.

Dziękuję Poznańskiemu Parkowi Naukowo-Technologicznemu Fundacji Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu oraz wszystkim członkom Zakładu Chemii i Technologii Związków Krzemu Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza za udostępnienie przestrzeni laboratoryjnej, niektórych sprzętów oraz za wsparcie techniczne. W szczególności Panu prof. dr. hab. inż. Hieronimowi Maciejewskiemu za jego wiedzę i doświadczenie oraz chęć pomocy we wszystkich sprawach, nie tylko naukowych, ale również biurokratycznych.

Dziękuję Panu prof. Hectorowi Rodriguez za opiekę podczas stażu na Uniwersytecie w Santiago de Compostela, za całą wieloletnią współpracę naukową, nieocenioną pomoc w pisaniu publikacji naukowych, życzliwość i chętnie dzielenie się swoją ogromną wiedzą i doświadczeniem.

Dziękuję Panu prof. Michaelowi Grätzelowi i Panu dr. Shaikowi Zakeeruddin za opiekę podczas stażu na Politechnice Federalnej w Lozannie, za wprowadzenie w świat barwnikowych ogniw słonecznych oraz ogromną ilość technicznej wiedzy na ich temat oraz praktycznego doświadczenia.

Chciałabym również podziękować wszystkim członkom Zespołu Syntez Materiałowych za wieloletnią przyjazną współpracę i tworzenie wyjątkowej atmosfery w miejscu codziennej pracy. Szczególne wyrazy wdzięczności składam Pani mgr Annie Pawłowskiej-Zygarowicz – wieloletniej przyjaciółce, z którą miałam szczęście pracować przez ostatnie lata, a której wsparcie, pomoc i wielokrotne czytanie niniejszej rozprawy w znaczący sposób przyczyniło się do jej powstania.

Na koniec chciałabym wyrazić szczególną wdzięczność dla moich najbliższych – moich rodziców R. i J. oraz najukochańszego K. – za nieustającą, bezwarunkową miłość, wsparcie i motywację oraz wiarę we mnie, kiedy mi jej brakowało. Bez Was by się nie udało, dlatego Wam dedykuję te lata i te pracę.

Spis Treści

PODZIĘKOWANIA	IV
SPIS TREŚCI.....	V
SPIS ILUSTRACJI	VII
SPIS TABEL.....	XIV
STRESZCZENIE	XVI
SUMMARY.....	XX
I. WSTĘP	1
II. PRZEGLĄD LITERATURY.....	5
1. SOLE ORGANICZNE I CIECZE JONOWE	5
1.1 Rodzaje i klasyfikacja cieczy jonowych	7
1.2 Metody syntezy.....	9
1.3 Zastosowania cieczy jonowych	18
1.4 Wybrane właściwości fizyczne soli organicznych.....	20
1.5 Właściwości termiczne soli organicznych.....	29
2. MIESZANINY SOLI ORGANICZNYCH	40
2.1 Roztwory doskonałe.....	41
2.2 Mieszanki cieczy jonowych	42
2.3 Rodzaje układów heterogenicznych i ich diagramy fazowe.....	50
2.4 Modelowanie teoretyczne mieszanin soli organicznych	58
2.5 Funkcje mieszania, funkcje nadmiarowe i funkcje objętościowe.....	60
3. CIECZE JONOWE JAKO ROZPUSZCZALNIKI BIOMASY NA PRZYKŁADZIE CELULOZY	62
4. CIECZE JONOWE JAKO ELEKTROLITY W BARWNIKOWYCH OGNIWACH SŁONECZNYCH	65
III. CEL I ZAKRES PRACY.....	69
IV. METODYKA PRACY	71
1. MATERIAŁY	71
1.1 Stosowane odczynniki chemiczne	71
1.2 Synteza soli organicznych.....	75
2. METODY BADAWCZE - ANALIZA TERMICZNA I CHARAKTERYSTYKA BADANYCH UKŁADÓW	77
2.1 Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC)	77
2.2 Analiza Termogravimetryczna (TGA).....	80
2.3 Spektroskopia Magnetycznego Rezonansu Jądrowego (NMR).....	81
2.4 Chromatografia Jonowa (IC)	81
2.5 Pomiar gęstości	82
2.6 Pomiar lepkości	82
3. METODY BADAWCZE – POTENCJALNE ZASTOSOWANIA BADANYCH UKŁADÓW	83
3.1 Rozpuszczanie i regeneracja celulozy.....	83
3.2 Charakterystyka celulozy.....	85
3.3 Przygotowanie barwnikowego ogniwa słonecznego.....	86
3.4 Charakterystyka otrzymanych ogniw DSSC	91
V. PREZENTACJA WYNIKÓW	92
1. MIESZANINY SOLI ORGANICZNYCH – OKREŚLANIE TYPÓW MIESZANIN NA PODSTAWIE ICH DIAGRAMÓW FAZOWYCH	92
1.1 Mieszanki dwuskładnikowe.....	95
1.2 Mieszanki dwuskładnikowe – czterojonowe.....	129

1.3	<i>Modelowanie teoretyczne temperatury topnienia mieszanin soli organicznych</i>	140
1.4	<i>Porównanie właściwości fizycznych mieszanin eutektycznych i pojedynczych soli</i>	167
2.	ZASTOSOWANIA MIESZANIN SOLI ORGANICZNYCH	199
2.1	<i>Rozpuszczanie biomasy na przykładzie celulozy</i>	199
2.2	<i>Elektrolity w barwnikowych ogniwach słonecznych</i>	218
VI.	PODSUMOWANIE I WNIOSKI	230
VII.	WYKAZ OSIĄGNIĘĆ NAUKOWYCH	239
1.	WYKAZ PUBLIKACJI	239
2.	PATENTY	239
3.	WYSTĄPIENIA WŁASNE NA KONFERENCJACH	239
3.1	<i>Komunikaty ustne</i>	239
3.2	<i>Prezentacje posterowe</i>	240
4.	POZOSTAŁY DOROBEK NAUKOWY	242
4.1	<i>Udział w projektach badawczych</i>	242
4.2	<i>Staże i praktyki naukowe</i>	242
VIII.	LITERATURA	243

Spis Ilustracji

Rys. 1 Zależność temperatury topnienia (T_m) od długości łańcucha bocznego w kationie (n) dla różnych soli o kationie (A) 1-n-alkilo-3-metyloimidazoliowym lub (B) n-alkiloamoniowym. Dla porównania przedstawiono również dane dla odpowiednich n-alkanów.	6
Rys. 2 Zmiana hydrofobowości cieczy jonowych w zależności od występujących w niej jonów.	12
Rys. 3 Sposoby prowadzenia wymiany jonowej dla cieczy jonowych na kolumnie jonowymiennej.	14
Rys. 4 Porównanie wykresów Waldena dla różnych typów cieczy jonowych.	24
Rys. 5 Schemat systemu pomiarowego różnicowego kalorymetru skaningowego (DSC).	31
Rys. 6 Przykładowy termogram z krzywą DSC otrzymany dla soli organicznej.	33
Rys. 7 Wyznaczanie temperatury początku i końca przemiany dla pikę pochodzącego od topnienia związku.	34
Rys. 8 Wyznaczanie wartości efektów cieplnych zachodzących przemian dla próbki soli organicznej na podstawie krzywej DSC.	35
Rys. 9 Wyznaczanie temperatury zeszklenia.	36
Rys. 10 Projektowanie właściwości cieczy jonowych i ich mieszanin, na podstawie znanych właściwości jonów obecnych w układzie.	43
Rys. 11 Przykładowy diagram fazowy dla układu o typie 2-Ia ₁	54
Rys. 12 Dwie metody wyznaczania punktu eutektycznego. Wykres I: izobaryczny diagram fazowy; Wykres II: zależność entalpii właściwej mieszaniny eutektycznej od składu badanej próbki.	55
Rys. 13 Diagram fazowy układu o typie 2-IIa ₁ oraz 2-IIa ₂	57
Rys. 14 Diagram fazowy dla układu dwuskładnikowego o typie 2-IIIa.	58
Rys. 15 Rozpuszczanie celulozy przy użyciu cieczy jonowej.	64
Rys. 16 Schemat budowy i działania barwnikowego ogniwa słonecznego DSSC.	66
Rys. 17 Schemat dwuetapowej reakcji otrzymywania cieczy jonowych z anionem mono(perfluorometylo)cyjanodifluoroboranowym.	77
Rys. 18 Wyznaczanie stabilności termicznej no podstawie przykładowej krzywej termograwimetrycznej.	81
Rys. 19 Celuloza mikrokrystaliczna i układ stosowany do eksperymentów nad rozpuszczaniem celulozy w mieszaninach cieczy jonowych.	84
Rys. 20 Wzory strukturalne barwników stosowanych w testowanych barwnikowych ogniwach słonecznych. ...	88
Rys. 21 Uproszczony schemat wytwarzania barwnikowego ogniwa słonecznego.	89
Rys. 22 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny [C ₄ C ₁ pyrr]Br + [C ₄ C ₁ pyrr][BF ₄].	98
Rys. 23 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny [C ₄ C ₁ pyrr]Cl + [C ₁ C ₄ pyrr][BF ₄].	99
Rys. 24 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny [C ₂ C ₁ im]Cl + [C ₂ C ₁ im][PF ₆].	100

Rys. 25 Termogramy DSC zarejestrowane podczas drugiego cyklu ogrzewania wybranych mieszanin z układu $[C_2C_{1im}]Cl + [C_2C_{1im}][PF_6]$	101
Rys. 26 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_2C_{1im}][PF_6] + [C_2C_{1im}][NO_3]$	104
Rys. 27 Termogramy DSC zarejestrowane podczas drugiego cyklu ogrzewania wybranych mieszanin z układu $[C_2C_{1im}][PF_6] + [C_2C_{1im}][NO_3]$	105
Rys. 28 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_2C_{1pyrr}][NTf_2] + [C_2C_{1pyrr}][BF_4]$	106
Rys. 29 Termogramy DSC zarejestrowane podczas drugiego cyklu ogrzewania wybranych mieszanin z układu $[C_2C_{1pyrr}][NTf_2] + [C_2C_{1pyrr}][BF_4]$	107
Rys. 30 Porównanie termogramów DSC w całym zakresie składu dla: a) mieszaniny eutektycznej $[C_2Py]Br$ (A) + $[C_4Py]Br$ (B); i b) mieszaniny $[C_4Py]Cl$ (A) + $[C_4Py]Br$ (B), która tworzy stały roztwór.	110
Rys. 31 Izobaryczny diagram fazowy dla mieszaniny $[C_4py]Cl + [C_4py]Br$	112
Rys. 32 Izobaryczny diagram fazowy dla mieszaniny $[C_2py]Cl + [C_2py]Br$	113
Rys. 33 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_4C_{1pyrr}]Br + [C_4C_{1pyrr}]Cl$	114
Rys. 34 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_2C_{1im}]Cl + [C_4C_{1im}]Cl$	117
Rys. 35 Termogramy DSC zarejestrowane podczas drugiego cyklu ogrzewania (dla próbek o zawartości $[C_2C_{1im}]Cl$ powyżej 55 mol%) wybranych mieszanin z układu $[C_2C_{1im}]Cl + [C_4C_{1im}]Cl$. W przypadku próbek o zawartości $[C_2C_{1im}]Cl$ poniżej 55 mol%, na rysunku zaprezentowano termogramy DSC zarejestrowane podczas pierwszego cyklu.	118
Rys. 36 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_2py]Cl + [C_4py]Cl$	119
Rys. 37 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_2py]Br + [C_4py]Br$	120
Rys. 38 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_{14}C_{1im}][NTf_2] + [C_{16}C_{1im}][NTf_2]$	123
Rys. 39 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_{16}C_{1im}][NTf_2] + [C_{18}C_{1im}][NTf_2]$	124
Rys. 40 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_{14}C_{1im}][NTf_2] + [C_{18}C_{1im}][NTf_2]$	125
Rys. 41 Przykładowy diagram fazowy roztworu stałego (typ 2-IIa ₁).	126
Rys. 42 Równo molowa mieszanina $[C_2C_{1im}][NTf_2] + [C_{18}C_{1im}][NTf_2]$, po całkowitym stopieniu w temperaturze $T_1 = 60^\circ C$ (po lewej), a następnie po schłodzeniu to temperatury $T_2 = 23^\circ C$ i odwirowaniu (po prawej).	127
Rys. 43 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_2C_{1im}][NTf_2] + [C_{18}C_{1im}][NTf_2]$	127
Rys. 44 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_2C_{1im}][PF_6] + [C_{18}C_{1im}][PF_6]$	128
Rys. 45 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_2C_{1im}]Cl + [C_{18}C_{1im}]Cl$	129
Rys. 46 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_2C_{1pyrr}][NTf_2] + [C_4C_{1pyrr}][BF_4]$	131
Rys. 47 Termogramy DSC zarejestrowane podczas drugiego cyklu ogrzewania wybranych mieszanin z układu $[C_2C_{1pyrr}][NTf_2] + [C_4C_{1pyrr}][BF_4]$	132
Rys. 48 Tworzenie mieszaniny eutektycznej $[C_4C_{1pyrr}][BF_4] + [C_2C_{1pyrr}][NTf_2]$, obserwowane w temperaturze pokojowej. (1) Czysty $[C_4C_{1pyrr}][BF_4]$; (2) Czysty $[C_2C_{1pyrr}][NTf_2]$; (3) 49,2 mol% $[C_2C_{1pyrr}][NTf_2]$ i 50,8 mol% $[C_4C_{1pyrr}][BF_4]$, natychmiast po zmieszaniu; (4) 49,2 mol% $[C_2C_{1pyrr}][NTf_2]$ i 50,8 mol% $[C_4C_{1pyrr}][BF_4]$, po całkowitym wymieszaniu.	133

Rys. 49 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_4py]Br + [C_2py]Cl$	135
Rys. 50 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_4py]Cl + [C_2py]Br$	136
Rys. 51 Wykres powierzchni 3D zależności temperatury topnienia czterojonowego układu mieszanin: $[C_2py]_x[C_4py]_{1-x}Cl_yBr_{1-y}$ od wartości x i y	137
Rys. 52 Wykres konturowy zależności temperatury topnienia czterojonowego układu mieszanin: $[C_2py]_x[C_4py]_{1-x}Cl_yBr_{1-y}$ od wartości x i y	138
Rys. 53 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_4C_1pyrr]Br + [C_4C_1pyrr][BF_4]$ z naniesionymi krzywymi teoretycznymi, obliczonymi na podstawie równania Schrödera-van Laara.....	144
Rys. 54 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_4C_1pyrr]Cl + [C_4C_1pyrr][BF_4]$ z naniesionymi krzywymi teoretycznymi, obliczonymi na podstawie równania Schrödera-van Laara.....	145
Rys. 55 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_2C_1im]Cl + [C_2C_1im][PF_6]$ z naniesionymi krzywymi teoretycznymi, obliczonymi na podstawie równania Schrödera-van Laara.....	146
Rys. 56 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_2C_1im][NO_3] + [C_2C_1im][PF_6]$ z naniesionymi krzywymi teoretycznymi, obliczonymi na podstawie równania Schrödera-van Laara.....	147
Rys. 57 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_2C_1pyrr][NTf_2] + [C_2C_1pyrr][BF_4]$ z naniesionymi krzywymi teoretycznymi, obliczonymi na podstawie równania Schrödera-van Laara.....	148
Rys. 58 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_4C_1im]Cl + [C_2C_1im]Cl$ z naniesionymi krzywymi teoretycznymi, obliczonymi na podstawie równania Schrödera-van Laara.....	149
Rys. 59 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_4py]Cl + [C_2py]Cl$ z naniesionymi krzywymi teoretycznymi, obliczonymi na podstawie równania Schrödera-van Laara.	150
Rys. 60 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_4py]Br + [C_2py]Br$ z naniesionymi krzywymi teoretycznymi, obliczonymi na podstawie równania Schrödera-van Laara.	151
Rys. 61 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_{14}C_1im][NTf_2] + [C_{16}C_1im][NTf_2]$ z naniesionymi krzywymi teoretycznymi, obliczonymi na podstawie równania Schrödera-van Laara.....	152
Rys. 62 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_{16}C_1im][NTf_2] + [C_{18}C_1im][NTf_2]$ z naniesionymi krzywymi teoretycznymi, obliczonymi na podstawie równania Schrödera-van Laara.....	153
Rys. 63 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_{14}C_1im][NTf_2] + [C_{18}C_1im][NTf_2]$ z naniesionymi krzywymi teoretycznymi, obliczonymi na podstawie równania Schrödera-van Laara.....	154
Rys. 64 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_2C_1pyrr][NTf_2] + [C_4C_1pyrr][BF_4]$ z naniesionymi krzywymi teoretycznymi, obliczonymi na podstawie równania Schrödera-van Laara.....	155
Rys. 65 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_2py]Br + [C_4py]Cl$ z naniesionymi krzywymi teoretycznymi, obliczonymi na podstawie równania Schrödera-van Laara.	156
Rys. 66 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_2py]Cl + [C_4py]Br$ z naniesionymi krzywymi teoretycznymi, obliczonymi na podstawie równania Schrödera-van Laara.	157
Rys. 67 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_4C_1pyrr]Cl + [C_4C_1pyrr]Br$ z naniesionymi krzywymi teoretycznymi odpowiadającymi składowi roztworu ciekłego i stałego w układzie doskonałym.....	159
Rys. 68 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_4py]Cl + [C_4py]Br$ z naniesionymi krzywymi teoretycznymi odpowiadającymi składowi roztworu ciekłego i stałego w układzie doskonałym.	160

Rys. 69 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_2py]Cl + [C_2py]Br$ z naniesionymi krzywymi teoretycznymi odpowiadającymi składowi roztworu ciekłego i stałego w układzie doskonałym.	161
Rys. 70 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_{18}C_{1im}][NTf_2] + [C_2C_{1im}][NTf_2]$ z naniesionymi krzywymi teoretycznymi odpowiadającymi składowi roztworu ciekłego i stałego w układzie doskonałym.	162
Rys. 71 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_{18}C_{1im}][PF_6] + [C_2C_{1im}][PF_6]$ z naniesionymi krzywymi teoretycznymi odpowiadającymi składowi roztworu ciekłego i stałego w układzie doskonałym.	163
Rys. 72 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_{18}C_{1im}]Cl + [C_2C_{1im}]Cl$ z naniesionymi krzywymi teoretycznymi odpowiadającymi składowi roztworu ciekłego i stałego w układzie doskonałym.	164
Rys. 73 Porównanie: (A) wykresu konturowego zależności temperatury topnienia czterojonowego układu mieszanin: $[C_2py]_x[C_4py]_{1-x}Cl_yBr_{1-y}$ od wartości x i y oraz (B) wykresu przedstawiającego obliczoną projekcję likwidusu dla czterojonowego układu mieszanin: $[C_2py]_x[C_4py]_{1-x}Cl_yBr_{1-y}$	166
Rys. 74 Porównanie stabilności termicznej między mieszaniną eutektyczną i związkami macierzystymi w układzie $[C_4C_{1pyrr}]Br + [C_4C_{1pyrr}][BF_4]$	170
Rys. 75 Porównanie stabilności termicznej między mieszaniną eutektyczną i związkami macierzystymi w układzie $[C_4C_{1pyrr}]Cl + [C_4C_{1pyrr}][BF_4]$	171
Rys. 76 Porównanie stabilności termicznej między mieszaniną eutektyczną i związkami macierzystymi w układzie $[C_2C_{1im}]Cl + [C_2C_{1im}][PF_6]$	171
Rys. 77 Porównanie stabilności termicznej między mieszaniną eutektyczną i związkami macierzystymi w układzie $[C_2C_{1im}][PF_6] + [C_2C_{1im}][NO_3]$	172
Rys. 78 Porównanie stabilności termicznej między mieszaniną eutektyczną i związkami macierzystymi w układzie $[C_2C_{1pyrr}][BF_4] + [C_2C_{1pyrr}][NTf_2]$	172
Rys. 79 Porównanie stabilności termicznej między mieszaniną eutektyczną i związkami macierzystymi w układzie $[C_4C_{1pyrr}][BF_4] + [C_2C_{1pyrr}][NTf_2]$	173
Rys. 80 Porównanie stabilności termicznej między mieszaniną eutektyczną i związkami macierzystymi w układzie $[C_4py]Br + [C_2py]Cl$	173
Rys. 81 Porównanie stabilności termicznej między mieszaniną eutektyczną i związkami macierzystymi w układzie $[C_2py]Br + [C_4py]Cl$	174
Rys. 82 Porównanie stabilności termicznej między mieszaniną eutektyczną i związkami macierzystymi w układzie $[C_2C_{1im}]Cl + [C_4C_{1im}]Cl$	175
Rys. 83 Porównanie stabilności termicznej między mieszaniną eutektyczną i związkami macierzystymi w układzie $[C_2py]Cl + [C_4py]Cl$	175
Rys. 84 Porównanie stabilności termicznej między mieszaniną eutektyczną i związkami macierzystymi w układzie $[C_2py]Br + [C_4py]Br$	176
Rys. 85 Porównanie stabilności termicznej między mieszaniną eutektyczną i związkami macierzystymi w układzie $[C_{14}C_{1im}][NTf_2] + [C_{16}C_{1im}][NTf_2]$	176
Rys. 86 Porównanie stabilności termicznej między mieszaniną eutektyczną i związkami macierzystymi w układzie $[C_{16}C_{1im}][NTf_2] + [C_{18}C_{1im}][NTf_2]$	177
Rys. 87 Porównanie stabilności termicznej między mieszaniną eutektyczną i związkami macierzystymi w układzie $[C_{14}C_{1im}][NTf_2] + [C_{18}C_{1im}][NTf_2]$	177
Rys. 88 Zakres ciekłości (LR) soli organicznych i ich mieszanin eutektycznych.	179

Rys. 89 Porównanie wartości gęstości (ρ) soli organicznych zmierzonych w ramach prowadzonych badań z wartościami dostępnymi w literaturze..	182
Rys. 90 Porównanie wartości napięcia powierzchniowego (σ) soli organicznych zmierzonych w ramach prowadzonych badań z wartościami dostępnymi w literaturze..	183
Rys. 91 Porównanie wartości lepkości (η) soli organicznych zmierzonych w ramach prowadzonych badań z wartościami dostępnymi w literaturze..	184
Rys. 92 Porównanie gęstości (ρ) soli organicznych $[C_2C_{1im}][PF_6]$, $[C_2C_{1im}][NO_3]$ i ich mieszaniny eutektycznej w stanie ciekłym, pod ciśnieniem atmosferycznym w warunkach zmieniającej się temperatury (T).....	186
Rys. 93 Porównanie gęstości (ρ) soli organicznych $[C_{14}C_{1im}][NTf_2]$, $[C_{16}C_{1im}][NTf_2]$ i ich mieszaniny eutektycznej w stanie ciekłym, pod ciśnieniem atmosferycznym w warunkach zmieniającej się temperatury (T).	187
Rys. 94 Porównanie gęstości (ρ) soli organicznych $[C_{16}C_{1im}][NTf_2]$, $[C_{18}C_{1im}][NTf_2]$ i ich mieszaniny eutektycznej w stanie ciekłym, pod ciśnieniem atmosferycznym w warunkach zmieniającej się temperatury (T).	188
Rys. 95 Porównanie gęstości (ρ) soli organicznych $[C_{14}C_{1im}][NTf_2]$, $[C_{18}C_{1im}][NTf_2]$ i ich mieszaniny eutektycznej w stanie ciekłym, pod ciśnieniem atmosferycznym w warunkach zmieniającej się temperatury (T).	189
Rys. 96 Porównanie napięcia powierzchniowego (σ) soli organicznych $[C_2C_{1im}][PF_6]$, $[C_2C_{1im}][NO_3]$ i ich mieszaniny eutektycznej w stanie ciekłym, pod ciśnieniem atmosferycznym w warunkach zmieniającej się temperatury (T).....	190
Rys. 97 Porównanie napięcia powierzchniowego (σ) soli organicznych $[C_{14}C_{1im}][NTf_2]$, $[C_{16}C_{1im}][NTf_2]$ i ich mieszaniny eutektycznej w stanie ciekłym, pod ciśnieniem atmosferycznym w warunkach zmieniającej się temperatury (T).....	191
Rys. 98 Porównanie napięcia powierzchniowego (σ) soli organicznych $[C_{16}C_{1im}][NTf_2]$, $[C_{18}C_{1im}][NTf_2]$ i ich mieszaniny eutektycznej w stanie ciekłym, pod ciśnieniem atmosferycznym w warunkach zmieniającej się temperatury (T).....	192
Rys. 99 Porównanie napięcia powierzchniowego (σ) soli organicznych $[C_{14}C_{1im}][NTf_2]$, $[C_{18}C_{1im}][NTf_2]$ i ich mieszaniny eutektycznej w stanie ciekłym, pod ciśnieniem atmosferycznym w warunkach zmieniającej się temperatury (T).....	193
Rys. 100 Porównanie lepkości (η) soli organicznych $[C_2C_{1im}][PF_6]$, $[C_2C_{1im}][NO_3]$ i ich mieszaniny eutektycznej w stanie ciekłym, pod ciśnieniem atmosferycznym w warunkach zmieniającej się temperatury (T).....	194
Rys. 101 Porównanie lepkości (η) soli organicznych $[C_{14}C_{1im}][NTf_2]$, $[C_{16}C_{1im}][NTf_2]$ i ich mieszaniny eutektycznej w stanie ciekłym, pod ciśnieniem atmosferycznym w warunkach zmieniającej się temperatury (T).	195
Rys. 102 Porównanie lepkości (η) soli organicznych $[C_{16}C_{1im}][NTf_2]$, $[C_{18}C_{1im}][NTf_2]$ i ich mieszaniny eutektycznej w stanie ciekłym, pod ciśnieniem atmosferycznym w warunkach zmieniającej się temperatury (T).	196
Rys. 103 Porównanie lepkości (η) soli organicznych $[C_{14}C_{1im}][NTf_2]$, $[C_{18}C_{1im}][NTf_2]$ i ich mieszaniny eutektycznej w stanie ciekłym, pod ciśnieniem atmosferycznym w warunkach zmieniającej się temperatury (T).	197
Rys. 104 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_2C_{1im}][Cl] + [C_2C_{1im}][OAc]$ z naniesioną krzywą teoretyczną, obliczoną na podstawie równania Schrödera-van Laara.....	202

Rys. 105 Porównanie lepkości (η) mieszanin eutektycznych $[C_2C_{1im}]Cl + [C_2C_{1im}][OAc]$ i $[C_2C_{1im}]Cl + [C_4C_{1im}]Cl$ oraz czystej soli $[C_2C_{1im}][OAc]$ w stanie ciekłym, pod ciśnieniem atmosferycznym w warunkach zmieniającej się temperatury (T).	204
Rys. 106 Tworzenie wiązań wodorowych pomiędzy anionami pochodzącymi z rozpuszczalnika jonowego, a cząsteczką D-anhydroglukopiranozy.	206
Rys. 107 Zdjęcia próbek celulozy mikrokrystalicznej rozpuszczonej w: a) mieszaninie $[C_2C_{1im}]Cl + [C_2C_{1im}][OAc]$ (3,0:7,0 mol/mol) w ilości 40 g celulozy na 100 g rozpuszczalnika, b) równomolowej mieszaninie DMSO i stosowanej mieszaniny $[C_2C_{1im}]Cl + [C_2C_{1im}][OAc]$ (5,0:1,5:3,5 mol/mol/mol) w ilości 43 g celulozy na 100 g rozpuszczalnika. Obserwacji dokonano przy pomocy mikroskopu konfokalnego, zdjęcia po lewej odpowiadają obserwacjom w jasnym polu widzenia, a zdjęcia po prawej obserwacjom w świetle spolaryzowanym.	207
Rys. 108 Zależność rozpuszczalności celulozy (wyrażona jako procent masowy) w mieszaninie $[C_2C_{1im}]Cl + [C_2C_{1im}][OAc]$ (3,0:7,0 mol/mol) z dodatkiem DMSO od ilości dodanego DMSO w trzech różnych temperaturach: a) 50°C, b) 75°C oraz c) 100°C. Na wykresach oznaczono ramką stężenie, dla którego osiągnięto maksymalną rozpuszczalność.	211
Rys. 109 Celuloza zregenerowana poprzez dodatek wody do układu $[C_2C_{1im}]Cl + [C_2C_{1im}][OAc]$ + celuloza rozproszona w cienkiej warstwie, a następnie przemywanie wytworzonego filmu wodą i dichlorometanem.	212
Rys. 110 Widma FT-IR: a) celulozy mikrokrystalicznej przed obróbką; b) celulozy regenerowanej z roztworu $[C_2C_{1im}]Cl + [C_2C_{1im}][OAc]$ (3,0:7,0 mol/mol) po pierwszym przemyciu antyrozpuszczalnikiem – widoczne pasmo od soli organicznych; c) celulozy regenerowanej z roztworu $[C_2C_{1im}]Cl + [C_2C_{1im}][OAc]$ (3,0:7,0 mol/mol) po dokładnym przemyciu antyrozpuszczalnikiem.	213
Rys. 111 Dyfraktogramy zarejestrowane metodą pXRD dla: a) celulozy mikrokrystalicznej przed obróbką; b) celulozy regenerowanej z roztworu $[C_2C_{1im}]Cl + [C_2C_{1im}][OAc]$ (3,0:7,0 mol/mol); c) celulozy regenerowanej z roztworu DMSO + $[C_2C_{1im}]Cl + [C_2C_{1im}][OAc]$ (5,0:1,5:3,5 mol/mol/mol).	215
Rys. 112 Obrazy z mikroskopu optycznego (zarejestrowane przy powiększeniu 40x i 63x): a) celulozy mikrokrystalicznej przed obróbką; b) celulozy regenerowanej z roztworu $[C_2C_{1im}]Cl + [C_2C_{1im}][OAc]$ (3,0:7,0 mol/mol); c) celulozy regenerowanej z roztworu DMSO + $[C_2C_{1im}]Cl + [C_2C_{1im}][OAc]$ (5,0:1,5:3,5 mol/mol/mol).	216
Rys. 113 Porównanie stabilności termicznej między celulożą mikrokrystaliczną przed obróbką (kolor czarny) i celulożą regenerowaną z roztworu $[C_2C_{1im}]Cl + [C_2C_{1im}][OAc]$ (3,0:7,0 mol/mol) (kolor zielony). Linie ciągłe prezentują ubytek masy, natomiast linie przerywane pierwszą pochodną po masie w funkcji temperatury.	217
Rys. 114 Przykładowa charakterystyka prądowo-napięciowa naświetlanego ogniwa DSSC o powierzchni aktywnej 0,16 cm ² z elektrolitem E1 i barwnikiem XY1.	223
Rys. 115 Zmiana w czasie parametrów charakteryzujących ogniwo zawierające barwnik XY1 oraz elektrolit E1, przechowywane pod stałym oświetleniem o rozkładzie widmowym energii AM 1.5G i natężeniu 100 mW·cm ⁻² .	226
Rys. 116 Zmiana w czasie parametrów charakteryzujących ogniwo zawierające barwnik XY1 oraz elektrolit E2, przechowywane pod stałym oświetleniem o rozkładzie widmowym energii AM 1.5G i natężeniu 100 mW·cm ⁻² .	226
Rys. 117 Zmiana w czasie parametrów charakteryzujących ogniwo zawierające barwnik XY1 oraz elektrolit E3, przechowywane pod stałym oświetleniem o rozkładzie widmowym energii AM 1.5G i natężeniu 100 mW·cm ⁻² .	227
Rys. 118 Zmiana w czasie parametrów charakteryzujących ogniwo zawierające barwnik XY1 oraz elektrolit E4, przechowywane pod stałym oświetleniem o rozkładzie widmowym energii AM 1.5G i natężeniu 100 mW·cm ⁻² .	227

Rys. 119 Zmiana w czasie parametrów charakteryzujących ogniwo zawierające barwnik XY1 oraz elektrolit E5, przechowywane pod stałym oświetleniem o rozkładzie widmowym energii AM 1.5G i natężeniu $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$	228
Rys. 120 Zmiana w czasie parametrów charakteryzujących ogniwo zawierające barwnik XY1 oraz elektrolit E6, przechowywane pod stałym oświetleniem o rozkładzie widmowym energii AM 1.5G i natężeniu $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$	228
Rys. 121 Zmiana w czasie parametrów charakteryzujących ogniwo zawierające barwnik XY1 oraz elektrolit E7, przechowywane pod stałym oświetleniem o rozkładzie widmowym energii AM 1.5G i natężeniu $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$	229
Rys. 122 Zmiana w czasie parametrów charakteryzujących ogniwo zawierające barwnik XY1 oraz elektrolit E8, przechowywane pod stałym oświetleniem o rozkładzie widmowym energii AM 1.5G i natężeniu $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$	229

Spis Tabel

Tabela 1. Porównanie właściwości EAN (protyczna IL), [C ₄ C ₁ im][PF ₆] (aprotyczna IL), wody, benzenu, NaCl (w temperaturze 850°C) oraz Hg.....	21
Tabela 2. Nazewnictwo mieszanin cieczy jonowych przyjęte w przedstawionej pracy.....	40
Tabela 3. Przegląd literaturowy diagramów fazowych wyznaczonych dla układów cieczy jonowych z kationem organicznym (T _{fus} : temperatura topnienia; T _g : temperatura zeszklenia; T _{eu} : temperatura topnienia mieszaniny eutektycznej; X _{eu} : skład mieszaniny eutektycznej). Na szaro zaznaczono diagramy fazowe skonstruowane i opisane w niniejszej pracy.....	45
Tabela 4. Przegląd literaturowy diagramów fazowych wyznaczonych dla układów dwóch soli o takich samych anionach, powszechnie używanych w syntezie cieczy jonowych (T _{fus} : temperatura topnienia; T _{eu} : temperatura topnienia mieszaniny eutektycznej; X _{eu} : skład mieszaniny eutektycznej).....	48
Tabela 5. Przegląd literaturowy diagramów fazowych wyznaczonych dla układów trzech soli o takich samych anionach, powszechnie używanych w syntezie cieczy jonowych (T _{eu} : temperatura topnienia mieszaniny eutektycznej; T _p : temperatura perytektyczna).	49
Tabela 6. Klasyfikacja układów heterogenicznych na podstawie przejść fazowych ciecz – ciało stałe.....	51
Tabela 7. Spis i charakterystyka soli organicznych wykorzystywanych w badaniach.	72
Tabela 8 Charakterystyka barwników używanych w badaniach nad ogniwami DSSC.....	87
Tabela 9. Stosunek molowy składników w elektrolitach badanych w ramach niniejszej pracy.....	90
Tabela 10. Temperatura i ciepło topnienia badanych soli organicznych.	94
Tabela 11. Stosunek molowy soli macierzystych w oszacowanych punktach eutektycznych oraz temperatura topnienia mieszanin eutektycznych wytworzonych w przypadku mieszanin dwuskładnikowych.	95
Tabela 12. Stosunek molowy soli macierzystych w oszacowanych punktach eutektycznych oraz temperatura topnienia mieszanin eutektycznych wytworzonych w przypadku mieszanin dwuskładnikowych – czterojonowych.	130
Tabela 13. Podsumowanie stosunków molowy soli macierzystych w oszacowanych punktach eutektycznych oraz temperatura topnienia wytworzonych mieszanin eutektycznych.....	139
Tabela 14 Porównanie wartości eksperymentalnych (E) i teoretycznych (T) stosunków molowych soli macierzystych w punktach eutektycznych oraz temperatura topnienia mieszanin eutektycznych.	140
Tabela 15 Początek rozpadu próbki (T _{onset}) oraz początek rozpadu pierwszych 5% próbki (T _{5%onset}) dla czystych soli i ich mieszanin eutektycznych	168
Tabela 16 Gęstość (ρ), lepkość (η) i napięcie powierzchniowe (σ) czystych soli organicznych i ich mieszanin eutektycznych w stanie ciekłym, w funkcji temperatury.....	180
Tabela 17 Nadmiar objętości molowej (V ^E) obliczony dla wybranych mieszanin eutektycznych soli organicznych, dla różnych temperatur pomiaru gęstości (T).	198
Tabela 18 Lepkość (η) czystego [C ₂ C ₁ im][OAc] oraz mieszaniny eutektycznej [C ₂ C ₁ im]Cl + [C ₂ C ₁ im][OAc] w stanie ciekłym, w funkcji temperatury.....	203
Tabela 19 Maksymalna rozpuszczalność celulozy mikrokrystalicznej w czystych solach organicznych oraz mieszaninach soli organicznych, pod ciśnieniem atmosferycznym, w różnych temperaturach (T), wyrażone jako: ilość rozpuszczonej celulozy w przeliczeniu na 100 g rozpuszczalnika (R ₁); ilość rozpuszczonej celulozy w przeliczeniu na 1 mol rozpuszczalnika (R ₂); ilość moli rozpuszczalnika w przeliczeniu na 1 mol jednostek ogniwa strukturalnego D-anhydroglukopiranozy (S ₃).....	204
Tabela 20 Maksymalna rozpuszczalność celulozy mikrokrystalicznej w mieszaninie soli organicznych i DMSO, pod ciśnieniem atmosferycznym, w różnych temperaturach (T), wyrażone jako: ilość rozpuszczonej celulozy w przeliczeniu na 100 g rozpuszczalnika (R ₁); ilość rozpuszczonej celulozy w przeliczeniu na 1 mol rozpuszczalnika (R ₂); ilość moli rozpuszczalnika w przeliczeniu na 1 mol jednostek ogniwa strukturalnego D- anhydroglukopiranozy (R ₃).	210

Tabela 21 Średni stopień polimeryzacji celulozy (o pierwotnym stopniu polimeryzacji 124) po rozpuszczeniu i regeneracji przy użyciu różnych soli organicznych lub ich mieszanin, jako rozpuszczalników i w różnych temperaturach (T).....	218
Tabela 22 Temperatura topnienia (T_{top}), stabilność termiczna, wyrażona jako procentowy ubytek masy podczas 10h wygrzewania w temperaturze 85°C (Δm) oraz lepkość w temperaturze 23°C zmierzone dla czystych soli organicznych używanych do przygotowywania elektrolitów.....	219
Tabela 23 Szczegółowy skład mieszanin soli organicznych wybranych do wytworzenia elektrolitów.....	221
Tabela 24 Natężenie prądu zwarcia (J_{sc}), napięcie obwodu otwartego (V_{oc}), współczynnik wypełnienia (FF) oraz wydajność fotokonwersji wyznaczone dla DSSC z elektrolitami opartymi o mieszaniny soli organicznych, dla dwóch różnych barwników i dwóch intensywności światła.....	221

Streszczenie

Niniejsza rozprawa doktorska przedstawia wyniki badań nad różnymi rodzajami równowag fazowych i wzajemnych interakcji zachodzących w układzie składającym się z dwóch soli organicznych, bez obecności innych rozpuszczalników. Zbadane zostały przemiany fazowe, jakim podlegają różne składniki danej mieszaniny w zależności od ich stosunków molowych i masowych. W prowadzonych badaniach opierano się na założeniu, że zamiast modyfikowania własności fizycznych poszczególnych soli złożonych z jednego rodzaju kationu i jednego rodzaju anionu, do niektórych zastosowań można z powodzeniem użyć mieszaninę soli organicznych i w ten sposób zmodyfikować jej właściwości.

W ramach pracy nad rozprawą doktorską, przebadano 20 mieszanin soli organicznych, spośród których niektóre, ze względu na temperaturę, klasyfikowały się do grupy związków nazywanych cieczami jonowymi. Badane układy zostały podzielone na trzy grupy: ze względu na ilość i rodzaj składników obecnych w mieszaninie, mieszaniny dwuskładnikowe soli o wspólnym anionie lub kationie oraz mieszaniny dwuskładnikowe – czterojonowe. W każdej z grup badano związki z kationami wywodzącymi się z cząsteczki imidazolu, pirydyny i pirolidyny. Ponadto w drugiej części pracy zbadano mieszaniny cieczy jonowych z kationem wywodzącym się z cząsteczki imidazolu, o znanym potencjale do rozpuszczania celulozy lub anionem poprawiającym właściwości elektrochemiczne cząsteczki będącej składnikiem elektrolitu w barwnikowym ogniwie słonecznym poprzez znaczne obniżenie jej lepkości.

W przypadku 8 zbadanych mieszanin o wspólnym kationie, w przeważającej większości przypadków, zaobserwowano powstawanie mieszanin eutektycznych. W tej grupie największe obniżenia temperatury topnienia względem soli macierzystych występowały w przypadku soli, które w znaczny sposób różniły się między sobą wielkością i rozbudowaniem sterycznym anionów. Co ciekawe, w przypadku dwóch układów złożonych z soli pirydyniowych z anionami halogenkowymi uzyskane termogramy świadczą o tym, że sole te mieszają się ze sobą całkowicie w całym zakresie stężeń, tworząc ze sobą roztwory stałe. Stałymi roztworami związków nieorganicznych są dobrze znane stopy metali, jednakże zjawisko to jest bardzo rzadkie w przypadku związków organicznych. Zachodzi ono, gdy (zgodnie z zasadami Hume-Rothery'ego) substancja rozpuszczona i rozpuszczalnik mają podobne promienie atomowe (w omawianym przypadku różnica w promieniach atomowych Br⁻ i Cl⁻ wynosi 7,7%); podobną strukturę krystaliczną oraz podobne wartości

elektrojemności. W przypadku cieczy jonowych znanych jest zaledwie kilka przypadków powstawania roztworu stałego, a tylko jeden z nich został dotychczas w pełni scharakteryzowany krystalograficznie.

Kolejne 9 zbadanych układów charakteryzowało się obecnością takiego samego anionu w obu mieszanych solach. Były to głównie sole z małymi anionami halogenkowymi (chlorki i bromki), jednak również z dużymi, hydrofobizującymi cząsteczkę anionami, takimi jak np. bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowy czy heksafluorofosfinowy. Również dla tej grupy mieszanin większość skonstruowanych diagramów fazowych świadczyła o tworzeniu się mieszanin eutektycznych, obniżających temperatury topnienia poszczególnych soli macierzystych o 5-20°C. W przypadku soli znacznie różniących się długością łańcuchów bocznych w kationie, niezależnie od anionu obserwowano tworzenie się roztworów stałych.

Otrzymana i zanalizowana pod kątem termofizycznym mieszanina dwuskładnikowa – czterojonowa zawierająca dwie, rozbudowane sterycznie sole piroolidyniowe, była pierwszą opisaną i scharakteryzowaną mieszaniną eutektyczną powstałą w układzie dwóch soli, bez wspólnych jonów. Ponadto w przypadku tej mieszaniny zaobserwowano drastyczne obniżenie temperatury topnienia w stosunku do soli macierzystych (obie sole o temperaturach topnienia powyżej 90°C) i w rezultacie otrzymanie mieszaniny eutektycznej o temperaturze topnienia 1°C. Opierając się na obecnych wynikach badań dla innych mieszanin eutektycznych, tak drastyczne obniżenie temperatury topnienia jest najprawdopodobniej związane z dwoma efektami: obecnością czterech jonów w mieszaninie oraz obecnością dwóch anionów o bardzo zróżnicowanej budowie, promieniu jonowym oraz zdelokalizowanym ładunku, co sumarycznie wpływa destabilizująco na możliwość krystalizacji i wytworzenia eutektyku w wyższej temperaturze. Jako dwa inne układy soli nie mających żadnych wspólnych jonów wybrano dwie mieszaniny soli pirydyniowych, będących swoimi analogami ($[C_2py]Br + [C_4py]Cl$ oraz $[C_2py]Cl + [C_4py]Br$). Wyznaczenie ich punktów eutektycznych wykazało, że ze względu na podobieństwo anionów punkt eutektyczny zależał głównie od stosunku kationów występujących w mieszaninie, niezależnie od anionów.

Dla wszystkich badanych układów przeprowadzono również modelowanie teoretyczne za pomocą równania Schröedera-van Laara w przypadku mieszanin eutektycznych oraz dla roztworów stałych, na podstawie równań wyprowadzonych z założeniem, że opis termodynamiczny równowagi ciecz-kryształ w kryształach mieszanych jest w przybliżeniu taki sam jak opis izobary równowagi ciecz-para w układach z nieograniczoną mieszalnością.

Wyznaczone w ten sposób diagramy fazowe mieszanin z założeniem, że mieszają się one ze sobą w sposób zbliżony do doskonałego, porównano z diagramami wyznaczonymi na podstawie pomiarów eksperymentalnych.

Wszystkie otrzymane mieszaniny eutektyczne zostały ponadto scharakteryzowane termicznie. Wyznaczono ich temperaturę topnienia oraz ciepło tej przemiany, a także zbadano ich stabilność termiczną. Dla czystych związków oraz mieszanin eutektycznych, które pozostawały w stanie ciekłym w temperaturach poniżej 80°C wyznaczono również lepkość, gęstość i napięcie powierzchniowe w funkcji zmieniającej się temperatury. Otrzymane wartości gęstości pozwoliły na obliczenie nadmiarowej objętości molowej mieszanin. Jej wartość obrazuje odstępstwa danego układu od właściwości roztworu idealnego, czyli może być uważana za miarę doskonałości mieszaniny.

W drugiej części pracy zbadano również użyteczność mieszanin eutektycznych soli organicznych w dwóch zastosowaniach, w których z powodzeniem stosuje się ciecze jonowe. Pierwszym zbadanym zastosowaniem było rozpuszczanie biomasy na przykładzie celulozy. Wyniki otrzymane dla zastosowanych mieszanin eutektycznych, porównano z odpowiednimi wynikami uzyskanymi dla pojedynczych soli macierzystych, z których wytworzone były dane mieszaniny. Do eksperymentów wybrano dwie mieszaniny: (1) $[C_2C_1im][OAc]+[C_2C_1im]Cl$ (7,0:3,0 mol/mol) oraz (2) $[C_2mim]Cl+[C_4mim]Cl$ (5,1:4,9 mol/mol), a eksperymenty prowadzono w trzech różnych temperaturach. Przeprowadzono również eksperymenty rozpuszczania celulozy w mieszaninach z dodatkiem DMSO jako ko-rozpuszczalnika, poprawiając jeszcze w pewnym stopniu otrzymywane wyniki. Najwięcej celulozy w układzie bez ko-rozpuszczalnika udało się rozpuścić w mieszaninie (1) w najwyższej temperaturze (ze względu na największe obniżenie lepkości układu), a ilość ta wynosiła 40 g celulozy w przeliczeniu na 100 g rozpuszczalnika i jest to największa dotychczas uzyskana ilość celulozy rozpuszczona w cieczy jonowej. Rozpuszczona celuloza została następnie zregenerowana z roztworu i poddana analizie właściwości w porównaniu do wyjściowej celulozy mikrokrystalicznej, za pomocą takich metod jak: pXRD, IR, 1H NMR i TGA. Wyznaczona została dla niej również średnia wartość stopnia polimeryzacji, co pozwoliło na określenie wpływu temperatury procesu oraz obecnych jonów na jakość regenerowanego biopolimeru.

Drugim zastosowaniem wybranym do przetestowania były elektrolity w barwnikowych ogniwach słonecznych DSSC. W tym przypadku zsyntetyzowano nowe sole z anionem cyjanodifluoro(trifluorometylo)boranowym $[CF_3BF_2(CN)]^-$ drastycznie

obniżającym lepkość i połączono je w mieszaniny z solami z anionem jodkowym, niezbędnym do transportu elektronów i regeneracji barwnika w ogniwach DSSC. Uzyskane mieszaniny pozwoliły na przygotowanie ośmiu nowych elektrolitów, które zostały przetestowane w ogniwach przygotowanych z dwoma barwnikami XY1 i Y123. Cztery nowe elektrolity zawierały mieszaniny trzech soli – dwóch soli jodkowych oraz soli obniżającej lepkość układu. Wyniki charakterystyki prądowo-napięciowej tych urządzeń wskazywały na zbliżoną wydajność wytworzonych elektrolitów do wydajności elektrolitu referencyjnego. Najwyższa wydajność fotokonwersji przy natężeniu światła $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, dla barwnika Y123 wynosiła 5,37% (wartość dla elektrolitu referencyjnego: 5,19%), a dla barwnika XY1 – 5,59% (wartość dla elektrolitu referencyjnego: 5,38%). Kolejne cztery elektrolity przygotowano natomiast ograniczając liczbę soli z anionem jodkowym do jednej i zwiększając molowy udział soli obniżającej lepkość układu. Dla ogniw z drugim rodzajem elektrolitów uzyskane wartości gęstości prądu zwarcia oraz wydajności fotokonwersji były wyższe niż dla analogicznych elektrolitów trójskładnikowych. W tym przypadku, najwyższa wydajność fotokonwersji, przy natężeniu światła $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ dla barwnika Y123 wynosiła 5,97% (wartość dla analogicznego elektrolitu z dwoma solami jodkowymi: 5,35%), a dla barwnika XY1 aż 6,73% (wartość dla elektrolitu z dwoma solami jodkowymi: 5,42%). Co więcej, dodatkowe testy przyspieszonego starzenia wykazały, że elektrolity na bazie soli z anionem $[\text{CF}_3\text{BF}_2(\text{CN})]^-$ pozwalają na skonstruowanie bardzo stabilnych barwnikowych ogniw słonecznych. Wyniki dla najstabilniejszego elektrolitu, świadczą o zachowaniu przez niego niemalże 96% pierwotnej wydajności po 1000h testu starzeniowego. Wynik ten jest wyższy niż najlepszy uzyskany dotychczas dla elektrolitu wytworzonego na bazie soli organicznych, który w podobnym czasie i warunkach zachował około 93% swojej wyjściowej wydajności.

Summary

Presented doctoral thesis shows the results of research on various types of phase equilibria and mutual interactions occurring in systems composed of two organic salts in a mixture, without the presence of any other solvents. Phase transitions of the different components of a given mixture, depending on their molar and mass ratios were examined. The presented research was based on the assumption that instead of modifying the physical properties of individual salts composed of one type of cation and one type of anion, for some applications, it is possible to use a mixture of organic salts and thus modify its properties.

As a part of this work 20 mixtures of organic salts were tested, some of which due to their low melting temperature could be classified into a group of compounds called ionic liquids. The examined systems were divided into three groups according to the amount and type of ingredients present in the mixture, namely: two-component mixtures of salts with a common anion or cation and two-component mixtures with four different ions. In each group, compounds with cations derived from the imidazole, pyridine, and pyrrolidine were studied. Additionally, in the second part of the work, mixtures of ionic liquids with a cation derived from the imidazole molecule with known potential for cellulose dissolution, as well as, organic salts with an anion improving the electrochemical properties of the molecule, which is the component of electrolyte in the dye-sensitized solar cell by significantly reducing its viscosity, were examined.

In the case of 8 examined mixtures with a common cation, the formation of eutectic mixtures was observed in the vast majority of cases. In this group, the largest decreases in melting temperature in comparison to parent salts occurred in the case of salts that significantly differed in size and sterical hindrance of the anions. Interestingly, in the case of two systems composed of pyridinium salts with halide anions, the obtained thermograms show that these salts mix together completely in the entire concentration range, forming solid solutions with each other. Solid solutions of inorganic compounds are well known in metal alloys, however, this phenomenon is very rare in the case of organic compounds. It occurs when (according to the Hume-Rothery rules) the solute and the solvent have similar atomic radii (in this case the difference in the atomic rays of Br^- and Cl^- is 7,7%); similar crystal structure and similar electronegativity values. In the case of ionic liquids, only a few cases of solid solution formation are known, and only one of them has been fully crystallography characterized this far.

The next 9 systems tested were characterized by the presence of the same anion in both mixed salts. They were mainly salts with small halide anions (chlorides and bromides), but also with large anions that caused the hydrophobization of the salts, such as bis(trifluoromethylsulfonyl)imide or hexafluorophosphine anion. Also for this group of mixtures, most of the phase diagrams constructed proved to the formation of eutectic mixtures, reducing the melting points of individual parent salts by 5-20°C. In the case of salts with significantly different side chain lengths in the cation, independently of the anion presents in the salt, the formation of solid solutions was again observed.

Obtained and thermophysical analyzed two-component mixture, with four different ions containing two sterically expanded pyrrolidinium salts was the first described and characterized eutectic mixture formed in such a system of two salts without common ions. Besides, a drastic reduction in melting point was observed for this mixture relative to the parent salts (both salts with a melting point above 90°C). A resulting eutectic mixture has a melting point of 1°C. Based on current research results for other eutectic mixtures, such a drastic reduction in melting point is most likely associated with two effects: the presence of four ions in the mixture and the presence of two anions with a very different structure, ionic radius and charge delocalization, which in total has a destabilizing effect on the possibility of crystallization and production of eutectic at a higher temperature. Also two other salt systems, having no common ions, composed of analogues pyridinium salts were selected ([C₂py]Br + [C₄py]Cl and [C₂py]Cl + [C₄py]Br). The determination of their eutectic points showed that due to the similarity of anions, the eutectic point depended mainly on the ratio of cations present in the mixture, regardless of anions.

For all tested systems, theoretical modeling was also carried out using the Schroeder-Van Laar equation for eutectic mixtures. Modeling of the phase diagrams of solid solutions was based on equations derived with the assumption that the thermodynamic description of the liquid-crystal equilibrium in mixed crystals is approximately the same as the description of the equilibrium isobar liquid-vapor in systems with unlimited miscibility. The phase diagrams of mixtures determined in this way, assuming that they mix together in a near-perfect manner, were compared with the diagrams determined based on experimental measurements.

All resulting eutectic mixtures were also thermally characterized. Their melting points and heats of this transition were determined, and their thermal stabilities were examined.

For pure compounds and eutectic mixtures that remained liquid at temperatures below 80°C, viscosity, density, and surface tension, as a function of changing temperature, were also determined. The density values obtained allowed the calculation of the excess molar volume of the mixtures. This value illustrates the deviation of a given system from the properties of an ideal solution, i.e. it can be considered as a measure of perfection of a mixture.

In the second part of the work, the utility of eutectic mixtures of organic salts was also examined in two applications in which ionic liquids are already successfully used. The first application tested was the dissolution of biomass on an example of cellulose. The results obtained for the eutectic mixtures were compared with the corresponding results obtained for the single parent salts present in the mixtures. Two mixtures were selected for the experiments: (1) [C₂C₁im][OAc]+[C₂C₁im]Cl (7,0:3,0 mol/mol) and (2) [C₂mim]Cl+[C₄mim]Cl (5,1:4,9 mol/mol). The experiments were carried out at three different temperatures. Dissolution experiments were also carried out in mixtures with the addition of DMSO as a co-solvent, improving the results obtained to some extent. The largest amount of cellulose dissolved in a system without co-solvent was obtained for the mixture (1) at the highest temperature (due to the largest reduction in system viscosity) and this amount was 40 g cellulose per 100 g solvent, which is the largest amount of cellulose dissolved so far in an ionic liquid system. Dissolved cellulose was then regenerated from the solution and subjected to an analysis of the properties and compared to the original microcrystalline cellulose, using pXRD, IR, ¹H NMR, and TGA. The average values of the degree of polymerization were also determined. This allowed for the determination of the effect of process temperature and ions present in the system on the quality of the regenerated biopolymer.

Electrolytes in DSSC dye solar cells were the second application chosen for testing. In this case, new salts with cyanodifluoro(perfluoromethyl)borate anion [CF₃BF₂(CN)]⁻ drastically reducing viscosity were synthesized and combined with salts with iodide anion, necessary for electron transport and dye regeneration in DSSC cells. The resulting mixtures allowed the preparation of eight new electrolytes, which were tested in cells prepared with two dyes XY1 and Y123. Four of the eight new electrolytes contained mixtures of three salts - two iodide salts and a salt that reduced the viscosity of the system. The results of the current-voltage characteristics of these devices indicated a similar efficiency of the generated electrolytes to the efficiency of the reference electrolyte. The highest photoconversion efficiency measured under standard AM 1.5G illumination at 100 mWcm⁻², for Y123 dye was 5.37% (value for reference electrolyte: 5.19%), and for XY1 dye 5.59% (value for reference electrolyte: 5,38%). The next

four electrolytes were prepared by limiting the number of salts with iodide anion to one and increasing the molar proportion of salt lowering the viscosity of the system. For cells with the second type of electrolytes, the values of short-circuit current density and photoconversion efficiency were higher than for analogous ternary electrolytes. In this case, the highest photoconversion efficiency measured under standard AM 1.5G illumination at 100 mWcm^{-2} , for Y123 dye was 5.97% (value for the analogous electrolyte with two iodide salts: 5.35%), and for dye XY1 as much as 6.73% (value for electrolyte with two iodide salts: 5.42%). What's more, additional accelerated aging tests have shown that salt-based electrolytes where the $[\text{CF}_3\text{BF}_2(\text{CN})]^-$ anions are present allow the construction of very stable dye-sensitized solar cells. The results for the most stable electrolyte show that it maintains almost 96% of its original capacity after 1000 hours of the aging test. This result is higher than the best obtained so far for the electrolyte based on organic salts, which at similar times and conditions maintained about 93% of its initial efficiency.

I. Wstęp

Procesy i reakcje chemiczne zachodzące w roztworach, z zastosowaniem różnorodnych rozpuszczalników, stanowią podstawę badań prowadzonych w niemalże wszystkich dziedzinach chemii.^{1,2} Rozpuszczalnikiem nazywamy substancję pozostającą w stanie ciekłym, obecną w nadmiarze w rozważanym układzie, zdolną do tworzenia jednorodnego roztworu po zmieszaniu z ciałem stałym, inną cieczą lub gazem. Do niedawna w chemii wykorzystywane były głównie klasyczne rozpuszczalniki molekularne, takie jak: woda, alkohole, węglowodory, fluorowe pochodne węglowodorów, amoniak, tetrahydrofuran, kwasy karboksylowe, amidy lub nadkrytyczny CO₂. Obecnie coraz więcej niekonwencjonalnych rozpuszczalników zaczyna odgrywać rolę w syntezie i innych procesach chemicznych, zwłaszcza biorąc pod uwagę, że wiele z ważniejszych i najbardziej interesujących problemów w badaniach chemicznych oraz tych, przed którymi ciągle stoi ludzkość, można rozwiązać za pomocą odpowiedniego doboru rozpuszczalników.

Obecnie rozpuszczalniki są wykorzystywane w różnorodnych technologiach i zastosowaniach związanych z wytwarzaniem (leków, żywności, tworzyw sztucznych), przetwarzaniem (ekstrakcja minerałów, analiza jakościowa, pokrywanie powierzchni, magazynowanie energii, wychwytywanie CO₂) oraz transportowaniem (paliwa, smary). Wszystko to przekłada się na ogromne zapotrzebowanie rynkowe na różnorodne, wszechstronne i bezpieczne dla ludzi i środowiska rozpuszczalniki.^{3,4}

Z klasycznymi molekularnymi rozpuszczalnikami wiąże się szereg wad związanych z ich wpływem na środowisko, zdrowie oraz bezpieczeństwo. Ponadto, praca z nimi i ich wykorzystanie w przemyśle podlega w wielu krajach rygorystycznym regulacjom. Jedną z ich podstawowych wad jest znaczna ilość energii zużywana na wszystkich etapach cyklu używania rozpuszczalnika, od jego produkcji aż do utylizacji. Oprócz tego, zasoby większości tych związków można uznać za wyczerpywalne, ponieważ pochodzą one ze źródeł petrochemicznych lub z zasobów słodkiej wody. Niewodne rozpuszczalniki są często toksyczne w przypadku połknięcia oraz są podatne na bioakumulację w środowisku naturalnym. Z uwagi na fakt, że większość rozpuszczalników jest lotna, występują również problemy związane z ich przechowywaniem, transportem i potencjalnym zanieczyszczeniem atmosfery. Wszystkie te wady sprawiają, że klasycznie rozumiane rozpuszczalniki stanowią obecnie poważne, krótko- i długoterminowe wyzwanie z punktu widzenia ich stosowania na coraz większą skalę i mogą znacząco wpływać na poziom życia całej ludzkości.

Lata osiemdziesiąte dwudziestego wieku były czasem, w którym sole organiczne o niskich temperaturach topnienia, znane również jako ciecze jonowe (ILs), zostały po raz pierwszy wykorzystane jako rozpuszczalniki w syntezie organicznej.^{5,6,7} ILs jako rozpuszczalniki wykazują dużą różnorodność strukturalną, zarówno pod względem możliwych do zastosowania jonów, jak również w organizacji tych jonów w fazie ciekłej, dzięki czemu są rozpuszczalnikami wszechstronnymi i łatwymi do przystosowania do konkretnych zastosowań.

Odkrycie cieczy jonowych przypisuje się niemieckiemu chemikowi Paulowi Waldenowi, który ponad sto lat temu otrzymał czystą sól (azotan etyloamoniowy, EAN), która pozostawała w stanie ciekłym w temperaturze pokojowej.⁸ Do tego czasu nigdy nie podejrzewano, że jony mogą występować w stanie ciekłym w tak niskich temperaturach, chyba że w postaci rozpuszczonej w rozpuszczalniku molekularnym.⁹ Powszechnie znane w tym czasie były teorie wyjaśniające ciekłość związków o nienaładowanych cząsteczkach (woda, benzen, etanol) lub wolnych atomów pozostających w stanie ciekłym (rtęć, argon, brom). Otrzymany przez Waldena związek był pod wieloma względami podobny do wody – był klarowną, bezbarwną, bezwoną cieczą. Charakteryzował się jednak również dużą gęstością ($1,21 \text{ g cm}^{-3}$) i dość wysoką lepkością. Jednak kluczowym odkryciem było określenie jego przewodnictwa elektrycznego, właściwości nieodłącznie związanej z cieczami zawierającymi ruchliwe jony.¹⁰ Zmierzona przewodność EAN odpowiadała w przybliżeniu przewodności jej czystych anionów i kationów. Wniosek ten był oparty na wcześniejszych badaniach Waldena dotyczących wodnych roztworów elektrolitów,¹¹ w których określił zależność pomiędzy lepkością, przewodnością molową i gęstością roztworu. Z powodu swojego odkrycia, Walden jest powszechnie uznawany za twórcę dziedziny płynnych soli, pomimo istniejących wcześniejszych doniesień na temat syntezy podobnych materiałów o temperaturach topnienia tuż powyżej temperatury pokojowej.¹²

Rozwój nauki o *płynnych solach*, obecnie powszechnie nazywanych cieczami jonowymi, od czasów Waldena postępuje skokowo. W szczególności ostatnie trzy dekady charakteryzowały się wykładniczym wzrostem liczby publikacji naukowych, donoszących o bardzo wielu odkryciach obejmujących wszystkie dziedziny chemii,^{13,14} znacznie rozszerzając wykorzystanie cieczy jonowych poza ich oryginalne zastosowania w elektrochemii^{15,16} i syntezie organicznej.¹⁷ W dzisiejszych czasach badania nad ILs są wszechstronne i interdyscyplinarne, a dzięki stosunkowej łatwości z jaką udaje się adaptować je do istniejących systemów oraz dominującej swego czasu opinii o nich jako o „zielonej” alternatywie dla lotnych, łatwopalnych i często toksycznych popularnych rozpuszczalników

organicznych,¹⁸ zajmują się nimi nie tylko chemicy, ale także fizycy, biolodzy, inżynierowie i teoretycy wykorzystując je do rozwiązywania różnorodnych problemów naukowych. Istotna jest zwłaszcza możliwość „projektowania” właściwości finalnego związku, poprzez dobór odpowiedniego kationu i anionu, umożliwiająca syntezę pod kątem określonego zastosowania.^{19,20} W literaturze przyjęło się określanie tego typu związków jako „task-specific ionic liquids” (TSILs).²¹ Istnieje więc ogromny potencjał wykorzystania tego typu związków. nie tylko jako nowych, dostosowanych do konkretnego zadania rozpuszczalników, ale również do wielu innych zastosowań. Dodatkowo warto zaznaczyć, że modyfikacje właściwości finalnego związku można uzyskać nie tylko poprzez zmianę kationów lub anionów obecnych w syntetyzowanej soli, ale również przez użycie mieszaniny różnych soli organicznych zamiast pojedynczych związków.²² Biorąc pod uwagę fakt, że dla wielu znanych już dziś zastosowań cieczy jonowych nie jest konieczne zastosowanie „czystej” cieczy składającej się z tylko jednego, określonego rodzaju kationów i anionów – z powodzeniem można ją zastąpić układem zawierającym różne ciecze jonowe. Zostało to już uwzględnione w często cytowanej publikacji Holdbreya i Seddona,²³ w której oszacowali oni liczbę możliwych kombinacji kationu i anionu do wytworzenia cieczy jonowych poziomie 10^{18} , biorąc już pod uwagę układy składające się z więcej niż dwóch różnych jonów.

Wyniki przedstawione w formie niniejszej rozprawy doktorskiej obejmują badania nad różnymi rodzajami równowag fazowych i wzajemnych interakcji zachodzących pomiędzy dwiema solami organicznymi w mieszaninie, bez obecności żadnych dodatkowych rozpuszczalników. Badania te wywodzą się z moich wcześniejszych zainteresowań mieszaninami eutektycznymi cieczy jonowych, które są specyficzną grupą soli organicznych, charakteryzującą się temperaturami topnienia poniżej 100°C . W przedstawionych badaniach, również poruszałam się w obszarze związków zbudowanych z kationów i anionów charakterystycznych dla tej grupy związków, nie ograniczałam jednak doboru soli do danej mieszaniny za względu na jej temperaturę topnienia. Zbadane zostały przemiany fazowe jakim podlegają różne składniki danej mieszaniny w zależności od ich stosunków molowych i masowych. W prowadzonych badaniach opierałam się na założeniu, że zamiast modyfikowania właściwości fizycznych poszczególnych soli organicznych złożonych z jednego kationu i jednego anionu, do niektórych zastosowań użyć można mieszaniny soli organicznych i w ten sposób zmodyfikować jej właściwości.

Prowadzone badania skupiały się na szukaniu zależności pomiędzy strukturą soli organicznych użytych do wytworzenia mieszaniny, a jej właściwościami termicznymi oraz

charakteryzującym ją typem równowagi fazowej. Dodatkowym celem moich badań było również rozwinięcie tematyki dotyczącej realnych korzyści płynących z zastosowania mieszanin soli organicznych, których właściwości starałam się projektować, w takich rozwiązaniach technicznych jak rozpuszczanie biomasy (na przykładzie celulozy) czy wytwarzanie elektrolitów do barwnikowych ogniw słonecznych.

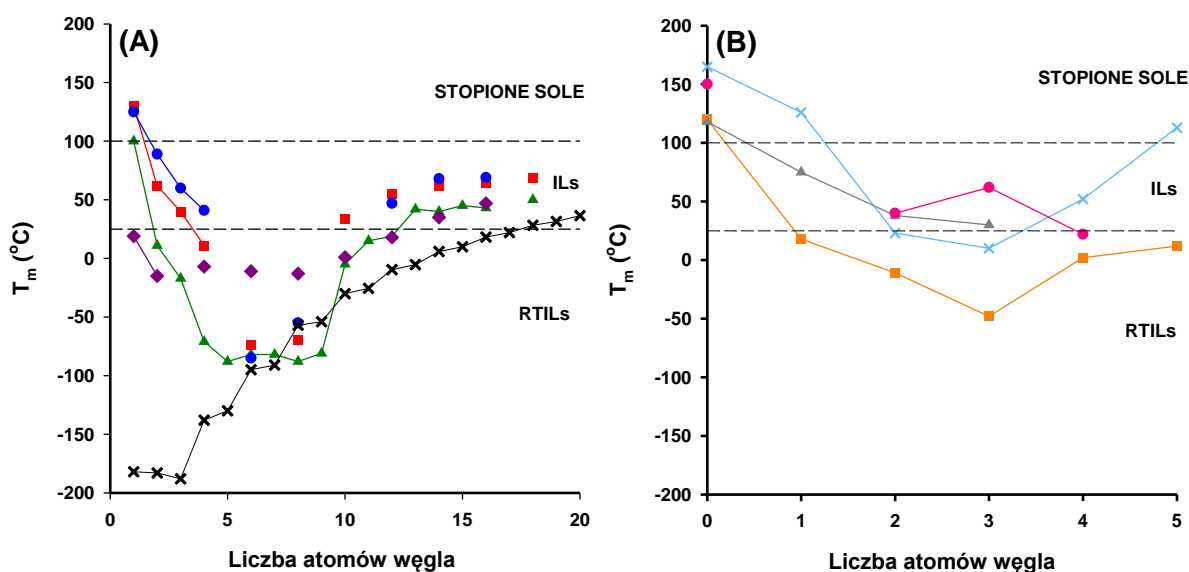
II. Przegląd Literatury

1. Sole organiczne i ciecze jonowe

Wiele związków organicznych o dużym znaczeniu pod względem ekonomicznym lub biologicznym jest solami – od glutaminianu monosodowego, który jest jedną z ważniejszych substancji w chemii spożywczej, przez chlorek choliny wykorzystywany głównie jako dodatek do pasz, aż po wykorzystywane w reakcjach syntezy wielu związków organicznych sole diazoniowe. Ciecze jonowe są podzbiorem soli organicznych, charakteryzującym się temperaturą topnienia poniżej 100°C. Pierwszą cieczą jonową o niskiej temperaturze topnienia (13-14°C) był azotan(V) etyloamoniowy (EAN) zsyntetyzowany przez Paula Waldena w 1914 roku.⁸ Pomimo prac opublikowanych przez Gabriela i Weinerja, którzy w 1888 r. zsyntetyzowali protonowaną sól – azotan(V) etanoloamoniowy, o temperaturze topnienia w przedziale 52 - 55°C¹² oraz Schalla, który w 1908 roku opublikował pracę o solach organicznych o niskiej temperaturze topnienia, dziś zaliczanych do ILs,²⁴ powszechnie przyjmuje się, że to Walden dał początek dziedzinie cieczy jonowych opisywanych w literaturze. W swoim oryginalnym artykule na temat EAN opisał on otrzymany materiał jako "pozbawioną wody sól (...), która topi się w stosunkowo niskiej temperaturze, niższej niż 100°C."²⁵ Definicja ta została później potwierdzona i ujednolicona podczas NATO Advanced Research Workshop on the Green Industrial Applications of Ionic Liquids, który odbył się w 2000 roku na Krecie.²⁶ W przypadku cieczy jonowych, stosowana definicja jest szczególnie istotna, ponieważ omawiana dziedzina wciąż jest stosunkowo młoda, a termin „ciecze jonowe” odnosił się pierwotnie do żużli krzemianowych o temperaturze topnienia poniżej 1300°C.²⁷ Podobne materiały były także opisywane w literaturze jako „stopione sole”, „czyste ciekłe elektrolity”, „ciekłe sole”, „jonofory”, „organiczne stopione jony” lub „stopione sole w temperaturze pokojowej”.^{15,27,28} Chociaż obecnie termin „ciecz jonowa” ma powszechnie przyjęte znaczenie, definicja ta wzbudziła ostatnio nową falę krytyki, ponieważ, jak słusznie zauważono, opiera się ona na nieco przypadkowo wybranej właściwości fizycznej związku (temperaturze topnienia) ograniczonej jedynie ze względu na temperaturę istotną dla rozpuszczalnika molekularnego (wody). Niektórzy autorzy rozróżniają również ciecze jonowe (IL) (o temperaturze topnienia poniżej 100°C) i ciecze jonowe o temperaturze pokojowej (RTIL) (o temperaturze topnienia poniżej 25°C). Coraz częściej kwestionowane jest również określanie cieczy jonowych jako „zielonych rozpuszczalników”, co początkowo wiązało się

przede wszystkim z ich niską lotnością par zapobiegającą nadmiernemu rozprzestrzenianiu się do atmosfery. Niemniej jednak okazało się również, że w zależności od użytej cieczy jonowej znacznie różnią się one toksycznością – niektóre charakteryzują się nawet toksycznością dla środowiska na tym samym poziomie co wybrane rozpuszczalniki organiczne.²⁹ Ponadto ich wyjątkowo niska lotność ogranicza zakres dostępnych technik ich rozdzielania i oczyszczania, często zmniejszając tym samym możliwości lub ekonomiczną opłacalność ich wielokrotnego użycia w danym procesie produkcyjnym.

Specyficzne, niskie temperatury topnienia ILs wynikają bezpośrednio z ich struktury chemicznej. Anion i kation są celowo dobierane w taki sposób, aby destabilizować powstającą strukturę krystaliczną związku. Tak więc, chociaż nie ma ogólnie ustalonych zasad dotyczących wytwarzania cieczy jonowych, na ogół można to osiągnąć dobierając spośród względnie dużej grupy znanych kationów i anionów, w taki sposób, aby zrównoważyć występujące oddziaływań jon-jon i wpływ symetrii (Rys. 1).



Rys. 1 Zależność temperatury topnienia (T_m) od długości łańcucha bocznego w kationie (n) dla różnych soli o kationie (A) 1-n-alkilo-3-metyloimidazoliowym lub (B) n-alkiloamoniowym. Dla porównania przedstawiono również dane dla odpowiednich n-alkanów –X–. Legenda (A): heksafluorofosfiny $[PF_6]^-$ –■–, tetrafluoroborany $[BF_4]^-$ –▲–, bis(trifluorometylsulfonyl)imidki $[NTf_2]^-$ –◆–, chlorki –●–. Źródło danych: Ref. [30,31].

Legenda (B): azotany(V) $[NO_3]^-$ –X–, mrówczany $[HCO_2]^-$ –■–, wodorosiarczany(VI) $[HSO_4]^-$ –▲–, tiocyjaniany $[SCN]^-$ –●–. Źródło danych: Ref. [1, 32] (na podstawie Ref. [1]).

Dla przykładu, łańcuch alkilowy kationu musi być wystarczająco długi, aby zredukować siły Coulomba i zakłócić upakowanie sieci krystalicznej, ale nie może być równocześnie zbyt długi (najczęściej $n < 12$), ponieważ ostatecznie wpływa to na zwiększenie temperatury topnienia soli. Pomimo zwiększonej asymetrii cząsteczki; siły kohezji zwiększają

się wraz z długością niepolarnych grup, takich jak łańcuchy alkilowe w cząsteczce, ale nawet to nie może być uznane za ogólną regułę dotyczącą wszystkich cieczy jonowych. Dla przykładu Murray i in.³³ zaprezentowali w swojej pracy w jaki sposób można uniknąć negatywnego wpływu tego zjawiska. Wytworzyli oni sole o niskiej temperaturze topnienia z kationów o bardzo długich łańcuchach ($n > 16$) poprzez wprowadzenie wiązania podwójnego w konformacji cis w łańcuchu bocznym kationu, powodującego jego „załamanie”. Jest to podobne podejście do naturalnie występującego, homeostatycznego procesu zachodzącego w komórkach, polegającego na regulowaniu właściwości błony komórkowej, poprzez zmianę proporcji występujących w niej nasyconych i nienasyconych kwasów tłuszczowych pod wpływem wzrastającej temperatury.³⁴ Przykład ten uwydatnia fakt, jak złożony zestaw czynników strukturalnych i chemicznych wpływa na temperaturę topnienia IL.

1.1 Rodzaje i klasyfikacja cieczy jonowych

Nie istnieje jeden, ogólnie przyjęty sposób klasyfikacji cieczy jonowych – głównie ze względu na ogromną liczbą bardzo różnorodnych związków, które możemy zaliczyć do tej grupy.³⁵ Wiele zależy również od tego czy w danym przypadku cechy kationu, anionu lub specyficznej grupy funkcyjnej są uważane za najważniejsze. Jednym z kryteriów podziału, które można zastosować jest lokalizacja ładunku na heteroatomie azotu, fosforu, siarki lub tlenu. Na tej podstawie ILs można podzielić na amoniowe, fosfoniowe, sulfoniowe i oksoniowe, z czego najlepiej poznane i opisane w literaturze są ciecze amoniowe.

Podstawą klasyfikacji poszczególnych cieczy jonowych może być również otoczenie atomu obdarzonego ładunkiem. Kationy alifatyczne posiadają odpowiednią ilość niepołączonych ze sobą, niezależnych podstawników alkilowych przyłączonych do atomu centralnego. Natomiast w kationach heterocyklicznych obdarzony ładunkiem dodatnim atom stanowi element ugrupowania cyklicznego lub policyklicznego. Takie ułożenie ogranicza liczbę możliwych do przyjęcia konformacji i znacząco wpływa na właściwości fizykochemiczne związku.³⁶ Ponadto, w przypadku heterocyklicznych kationów amoniowych wyróżnia się związki, w których obdarzony ładunkiem dodatnim atom azotu występuje w pierścieniu aromatycznym i charakteryzuje się hybrydyzacją sp^2 oraz takie, gdzie atom azotu o hybrydyzacji sp^3 występuje w pierścieniach niearomatycznych.

Istnieje również inny podział, niezależny od rodzaju heteroatomu, na którym ulokowany jest ładunek dodatni w strukturze kationu. Jest on oparty na występowaniu bądź nie występowaniu atomu wodoru przyłączonego bezpośrednio do atomu obdarzonego ładunkiem.

Dzielimy w ten sposób ciecze jonowe na protyczne³² i aprotyczne.³⁷ Nie jest to jednak tak jednoznaczny podział jak mogło by się wydawać. Davis i in.³⁸ scharakteryzowali ciecze jonowe o dwóch różnych kationach – protycznym i aprotycznym. Protyczne ciecze jonowe (PILs) powstają poprzez transfer protonu z równomolowego układu zawierającego kwas i zasadę Brønsted'a.²⁷ Obecność atomu wodoru przy obdarzonym ładunkiem atomie centralnym skutkuje tworzeniem charakterystycznej dla PILs sieci silnych wiązań wodorowych.³² W PILs zachodzi również do transferu protonów, którego mechanizm nie został jeszcze wyjaśniony, lecz przypuszcza się, że może on być analogiczny do mechanizmu Grotthussa działania jonów wodorowych w wodzie, z labilnymi "przeskakiwaniem" protonów pomiędzy jonami wzdłuż wiązań wodorowych.^{39,40} Transfer protonów w PIL ma bezpośredni wpływ na wiele właściwości tej grupy związków (tj. prężność par,⁴¹ stabilność termiczna,⁴² aktywność katalityczna,³² przewodność,⁴¹ stabilizacja struktury protein⁴³), w porównaniu do ich aprotycznych analogów. W przeciwieństwie do PILs, aprotyczne ciecze jonowe (AIL) nie mają tak wyraźnej wspólnej cechy strukturalnej. Mogą obejmować szereg anionów i kationów, z których część może, ale nie musi, tworzyć wiązania wodorowe. W syntezie aprotycznych cieczy jonowych obserwujemy powstawanie wiązań kowalencyjnych między dwoma grupami funkcyjnymi, co sprawia że powstałe związki są bardziej stabilne termicznie i elektrochemicznie niż odpowiadająca im PIL.

W literaturze opisano również kilka innych klas cieczy jonowych w oparciu o różne cechy strukturalne, na przykład obecność centrum stereogenicznego (chiralne ILs⁴⁴), paramagnetycznego atomu lub ugrupowania (magnetyczne ILs⁴⁵), polimerycznego lub polimeryzowalnego jonu (polimeryczne ILs⁴⁶) czy ugrupowania fluorowęglowego (fluorowane ILs⁴⁷). Istnieją również doniesienia o aminokwasowych cieczach jonowych⁴⁸ oraz arylo-alkilowych⁴⁹ łączących w pierścieniu imidazoliowym podstawniki aromatyczne i alifatyczne. Warto zauważyć, że odpowiednikami polimerycznych, fluorowanych i magnetycznych cieczy jonowych są odpowiednio ciekłe polimery,^{50,51} fluorowane rozpuszczalniki⁵² oraz ferrofluidy,^{53,54} co ułatwi na pewno ukierunkowanie przyszłych badania nad tego typu ILs poprzez stosowanie wzajemnych analogii.

Ze względu na to, jak silnie zróżnicowane są różne ciecze jonowe pod względem właściwości fizykochemicznych czy biologicznych, wpływających na ich potencjalne zastosowania, w 2007 roku Hugh i in.²⁰ opierając się na typie właściwości wprowadzanych do związku przez specyficzną strukturę kationu i anionu, podzielili istniejące ciecze jonowe na trzy generacje. Kolejne generacje odzwierciedlają historię rozwoju badań jakimi podlegały

ciecze jonowe. Do pierwszej generacji zaliczamy ciecze jonowe, w których główną rolę odgrywał odpowiedni dobór kationu i anionu, prowadzący do pożądanej zmiany właściwości fizycznych związku, takich jak: przewodnictwo elektryczne, temperatura topnienia, gęstość, lepkość, stabilność termiczna, hydrofilowości lub współczynnik refrakcji.²⁰ Dostosowywano w ten sposób związki pod kątem konkretnych zastosowań, na przykład jako elektrolity⁵⁵ czy rozpuszczalniki.⁵⁶ Wobec rosnącego zainteresowania stosowaniem cieczy jonowych jako materiałów użytkowych, a nie tylko rozpuszczalników, zostały one zakwalifikowane do drugiej generacji cieczy jonowych. Wykorzystują one zarówno swoje odpowiednie parametry fizyczne, jak i właściwości chemiczne, takie jak: specyficzną reaktywność, chiralność,⁵⁷ zdolność do solwatowania czy ekstrahowania różnorodnych substancji chemicznych.²³ Ostatnia wyodrębniona generacja obejmuje ciecze jonowe, w których zaplanowane właściwości biologiczne łączą się najczęściej z pożądanymi właściwościami chemicznymi i fizycznymi.⁵⁸

1.2 Metody syntezy

Rosnące na przestrzeni lat zainteresowanie cieczami jonowymi doprowadziło do ciągłego rozwoju metod ich syntezy i oczyszczania. Ulepszenie standardowych procedur syntetycznych było szczególnie istotne ze względu na zapewnienie spójności w jakości otrzymywanych materiałów, niezbędnego do porównywania otrzymywanych wyników. Proces syntezy cieczy jonowych można ogólnie podzielić na dwa etapy: tworzenie pożądanego kationu oraz opcjonalną wymianę anionów w celu wytworzenia docelowego związku.

Synteza związków jonowych

Wytworzenie kationu może odbywać się poprzez protonowanie przy użyciu odpowiedniego kwasu, czwartorzędowanie wybranej aminy czy fosfiny lub trzeciorzędowanie sulfidu, itd. W reakcji trzecio- i czwartorzędowania jako czynniki alkilujące najczęściej używane są halogenki odpowiednich alkanów (lub ich pochodnych) lub siarczany dialkilu,⁵⁹ ale można wykorzystać również inne czynniki alkilujące, takie jak na przykład trifluorometanosulfonian metylu, trifluorometanosulfonian etylu⁶⁰ czy p-toluenesulfonyl oktylu.⁶¹ Wszystkie te związki były już stosowane w syntezie cieczy jonowych co pokazuje, że dowolny związek alkilowy zawierający dobrą grupę opuszczającą może zostać użyty w tej reakcji.

Związek wybrany do czwartorzędowania powinien być dodany do mieszaniny reakcyjnej z lekkim nadmiarem, który zapewni wysoki stopień przereagowania substratów, a jednocześnie może zostać łatwo usunięty po reakcji razem z innymi lotnym

zanieczyszczeniami takimi jak np. woda poprzez ogrzewanie produktu w warunkach zmniejszonego ciśnienia. Wyjątkiem od tej zasady są związki o wysokich temperaturach wrzenia. Głównymi zaletami prowadzenia reakcji alkilowania przy użyciu odpowiednich halogenków alkilowych są: duża ilość dostępnych czynników alkilujących, niska cena wielu czynników alkilujących oraz umiarkowane temperatury wymagane do prowadzenia reakcji z tymi odczynnikami (60-80°C). Ponadto produktem reakcji są sole halogenkowe, których aniony łatwo ulegają wymianie na inne jony.

Reakcje czwartorzędowania są bardzo dobrze znane od wielu lat i z zasady bardzo proste w wykonaniu: wybrany związek (amina, fosfina, itd. o odpowiedniej rzędowości) miesza się z odpowiednim czynnikiem alkilującym (najczęściej chloroalkan, bromoalkan lub jodoalkan). Powstała mieszanina reakcyjna jest następnie mieszana i ogrzewana do momentu całkowitego przereagowania substratów. Reakcję można prowadzić bez użycia rozpuszczalnika, ponieważ odczynniki są na ogół mieszającymi się wzajemnie cieczami, natomiast powstająca sól zazwyczaj miesza się z użytymi substratami. Często stosuje się jednak rozpuszczalnik, taki jak na przykład acetonitryl czy toluen,⁶² chociaż stosowanie ich nie niesie ze sobą zazwyczaj żadnych szczególnych korzyści oprócz obniżenia lepkości układu reakcyjnego w miarę powstawania produktu reakcji oraz równomiernego transferu ciepła. Czas reakcji i temperatura, w której jest ona prowadzona, różnią się w zależności od zastosowanych substratów,^{63,64,65,66} w zależności od ich reaktywności. Reaktywność halogenków alkilowych rośnie w szeregu chlorki < bromki < jodki oraz maleje wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego. Co ciekawe, ze względu na bardzo silne wiązanie tworzące się pomiędzy węglem a fluorem, opisana metoda nie nadaje się do otrzymywania soli fluorkowych. W miarę możliwości, reakcja powinna być prowadzona w atmosferze azotu lub innego gazu obojętnego, aby możliwie najlepiej ograniczyć dostęp tlenu i wilgoci do środowiska reakcji. W przypadku niektórych, silnie higroskopijnych cieczy jonowych, woda jest bardzo trudna do usunięcia z gotowego produktu, natomiast brak dostępu tlenu jest kluczowy dla otrzymywania bezbarwnych soli halogenkowych. Otrzymane w wyniku reakcji sole, jeśli są ciałami stałymi w temperaturze pokojowej, mogą zostać poddane następnie procesowi rekrytalizacji z mieszaniny acetonitryl : octan etylu (1 : 10). Jeśli otrzymany związek jest cieczą w temperaturze pokojowej, zaleca się dokładne przemycie go bezwodnym octanem etylu lub 1,1,1-trichloroetanem.

W literaturze można znaleźć również przykłady syntezy cieczy jonowych z wykorzystaniem promieniowania mikrofalowego, prowadzące do znacznego skrócenia czasu

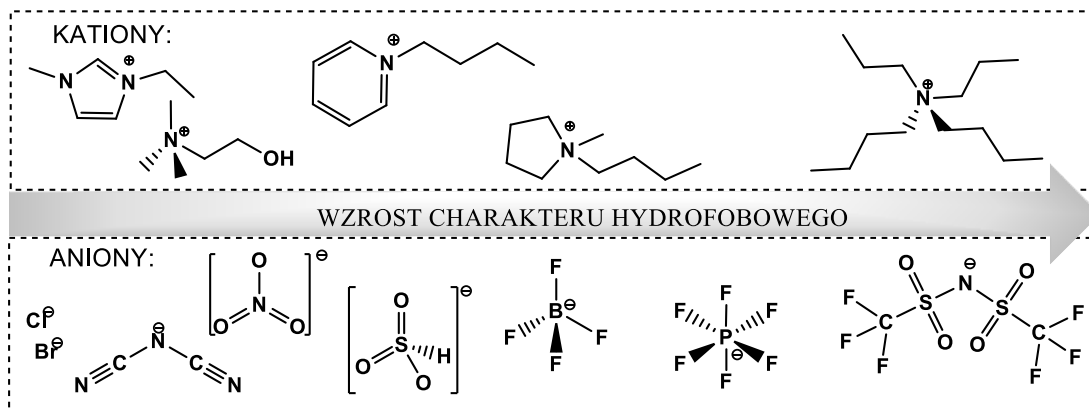
reakcji w warunkach prowadzenia reakcji bez rozpuszczalnika.^{67,68,69,70} Istnieją również doniesienia na temat syntezy cieczy jonowych z wykorzystaniem ultradźwięków⁷¹ czy nadkrytycznego dwutlenku węgla ($scCO_2$).^{72,73} Nadkrytyczny CO_2 stał się uznaną, ekologiczną alternatywą dla obecnie stosowanych rozpuszczalników organicznych. Synteza cieczy jonowych z wykorzystaniem tego rozpuszczalnika wykorzystuje fakt, że chociaż $scCO_2$ dobrze rozpuszcza się w cieczach jonowych, to ciecze jonowe nie ekstrahują do fazy $scCO_2$.⁷⁴

Metateza anionów

Jeśli ciecz jonowa, którą planujemy zsyntetyzować posiada anion, którego nie da się wprowadzić do związku na drodze reakcji czwartorzędowania żadnym znanym czynnikiem alkilującym, niezbędna do jej wytworzenia będzie reakcja wymiany jonowej (metatezy anionów). Metateza anionów jest jedną z najczęściej wykorzystywanych metod syntezy cieczy jonowych. Reakcje wymiany jonowej w cieczach jonowych można podzielić na dwie odrębne kategorie: bezpośrednia reakcja soli halogenkowych z kwasami Lewisa lub tworzenie nowych cieczy jonowych poprzez metatezę anionów. W niniejszej pracy skupiono się tylko na szczegółowym opisanie drugiej wymienionej metody, ze względu na to że prowadzi ona do produktów, które są bezpośrednim przedmiotem badań opisywanych w niniejszej rozprawie.

Początkowo reakcję metatezy prowadzono z różnymi solami srebra ($Ag[NO_3]$, $Ag[NO_2]$, $Ag[BF_4]$, $Ag[CH_3CO_2]$, $Ag_2[SO_4]$), a anionem w wymienianej soli był jod.⁷⁵ Bardzo słaba rozpuszczalność jodku srebra w rozpuszczalnikach takich jak woda czy metanol pozwala na łatwe rozdzielenie produktów reakcji oraz uzyskiwanie wysokiej czystości związków z wysoką wydajnością. Jest to jedna z najprostszych metod wytwarzania cieczy jonowych w skali laboratoryjnej.

W literaturze opisano kilka przykładów i procedur dotyczących sposobu wytwarzania określonej cieczy jonowej, ale ogólna procedura pozostaje zazwyczaj taka sama. Wspólnym problemem dotyczącym niemalże wszystkich opisanych metod jest oddzielenie pożądanego produktu (cieczy jonowej) od produktu ubocznego, będącego również solą. Odbywa się to zazwyczaj poprzez wykorzystanie zjawiska przeniesienia międzyfazowego, a dokładna metoda i stosowane rozpuszczalniki zmieniają się w zależności od tego czy otrzymywany produkt ma właściwości hydrofobowe czy hydrofilowe (Rys. 2).



Rys. 2 Zmiana hydrofobowości cieczy jonowych w zależności od występujących w niej jonów.

W przypadku hydrofobowych cieczy jonowych, jako rozpuszczalnik można zastosować wodę.⁶⁰ W takim przypadku należy mieszać ze sobą stechiometryczne ilości wodnych roztworów wymienianych soli i mieszać je przez od 5 minut do 48 godzin (w zależności od otrzymywanego związku). Powstająca w wyniku metatezy anionów nowa ciecz jonowa wydzieli się z fazy wodnej w postaci ciekłej fazy organicznej lub osadu. Tę warstwę lub osad można następnie łatwo rozdzielić, fazę wodną przemywa się następnie odpowiednim rozpuszczalnikiem organicznym, takim jak dichlorometan w celu ekstrakcji pozostałej cieczy jonowej.

Dla hydrofilowych cieczy jonowych procedura jest nieco trudniejsza i zmienia się w zależności od właściwości soli będącej produktem ubocznym reakcji. W takich przypadkach użyty rozpuszczalnik powinien być niemieszalny z wodą, ale powinien również być w stanie rozpuścić otrzymywaną hydrofilową ciecz jonową. Ponadto, powstający produkt uboczny powinien być najlepiej nieorganicznym halogenkiem metalu alkalicznego z uwagi na to, że mają one na ogół bardzo małą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach organicznych i wysokie powinowactwo do wody, co ułatwia ich usuwanie. Ponownie, ogólna procedura prowadzenia reakcji obejmuje zawieszanie/rozpuszczanie stechiometrycznej ilości dwóch soli (substratów) w niemieszającym się z wodą rozpuszczalniku takim jak dichlorometan i mieszanie do 48 godzin (w zależności od otrzymywanego związku).⁷⁶ Po tym czasie powstały produkt wytrąca się z fazy ciekłej i można go łatwo oddzielić. Otrzymany w ten sposób produkt główny trzeba następnie przemyć kilkakrotnie minimalną ilością zimnej wody, aby usunąć pozostałości produktu ubocznego.

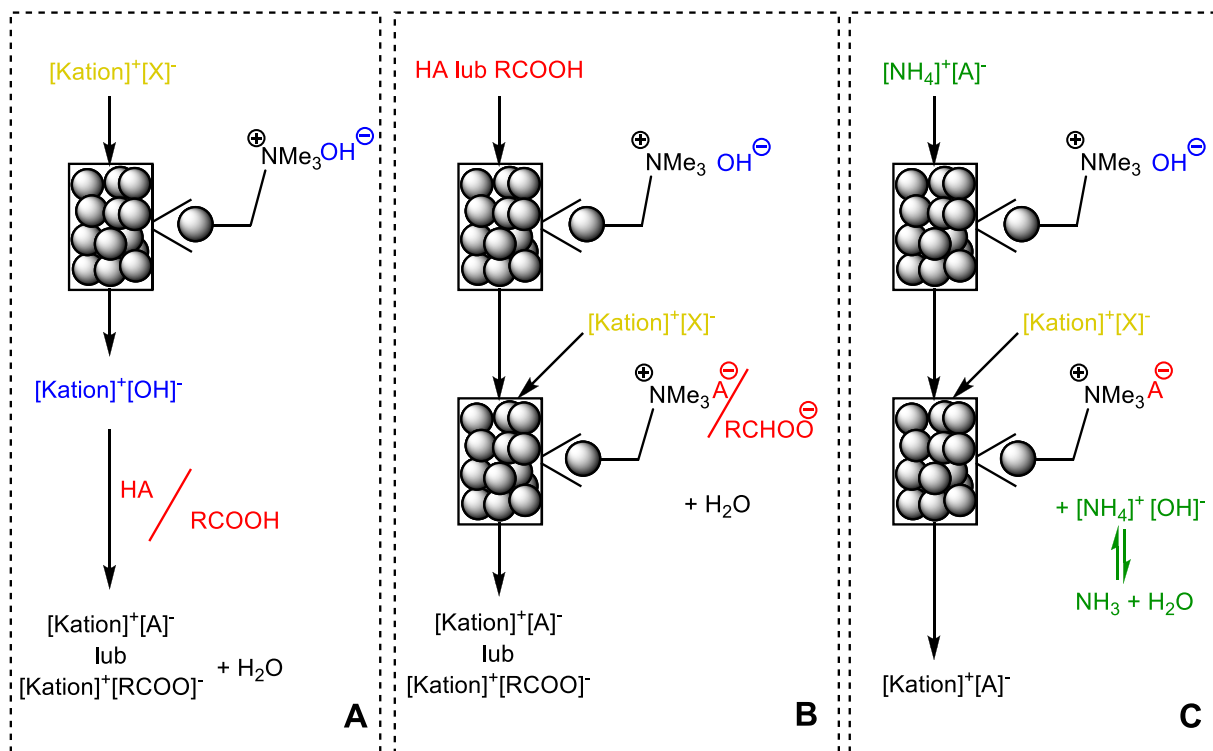
Znaczącą rolę dla powinowactwa do wody danej cieczy jonowej odgrywa obecny w niej kation. Nawet małe różnice w jego budowie mogą mieć wpływ na jego właściwości. Stopień symetrii w kationie zmniejsza się wraz ze wzrostem długości łańcucha alkilowego.

Zmniejsza to asocjacje jonów, a więc wpływa na rozpuszczalność w wodzie. Udowodnili to w 1999 roku Holbrey i Seddon,⁷⁷ przeprowadzając syntezę szeregu cieczy jonowych 1-alkilo-1-metyloimidazoliowych z anionem tetrafluoroboranowym ($[\text{C}_n\text{C}_{1m}][\text{BF}_4]$; $n = 0-18$) w celu przeanalizowania ich właściwości fizycznych. Wszystkie związki w serii były otrzymywane poprzez reakcję metatezy anionów prowadzoną w wodzie pomiędzy odpowiednim chlorkiem lub bromkiem 1-alkilo-1-metyloimidazoliowym, a HBF_4 , $\text{Na}[\text{BF}_4]$ lub $\text{Ag}[\text{BF}_4]$. Okazało się, że dla związków o ilości atomów węgla w łańcuchu bocznym (n) mniejszej niż 3, niska wartość współczynnika podziału woda : dichlorometan uniemożliwiała odzyskanie ich z fazy wodnej. Ich synteza musiała opierać się więc na metatezie soli halogenkowych z $\text{Ag}[\text{BF}_4]$ i niskiej rozpuszczalności utworzonych soli halogenków srebra(I) w wodzie. Natomiast ciecze jonowe o $n = 6-10$, wydzielały się z fazy wodnej pod postacią gęstych, lepkich olejów ułatwiając dalsze oczyszczanie i skutkując wysokimi wydajnościami takich reakcji. Ciecze jonowe o $n = 10-18$ były ciałami stałymi, łatwymi do wydzielenia z mieszaniny reakcyjnej z wysoką wydajnością poprzez sączenie i rekrytalizację z metanolu.

Żywice jonowymienne

Wymiana jonowa na drodze metatezy anionów ma swoje wady. Reakcja wymiany jonowej nigdy nie daje 100% wydajności, a ponadto żadna sól nie jest całkowicie nierozpuszczalna w wybranym do reakcji rozpuszczalniku. Dlatego często otrzymywany produkt jest zanieczyszczony kwasem lub solą będącą produktem ubocznym danej reakcji. Metodą na pozbycie się problemów z takimi zanieczyszczeniami jest zastosowanie żywic jonowymiennych. Żywice jonowymienne nie rozpuszczają się w rozpuszczalnikach, co pozwala na dokładne oczyszczanie ich po użyciu i brak zagrożenia zanieczyszczenia otrzymywanego związku niepożądanymi jonami. Ponadto, prowadzenie reakcji w taki sposób prowadzi najczęściej do tylko jednego jonowego związku będącego produktem reakcji, co często eliminuje potrzebę dodatkowych etapów oczyszczania. Głównym czynnikiem, który należy wziąć pod uwagę jeśli chcemy zastosować wymianę jonową z użyciem żywic jonowymiennych, jest współczynnik konwersji między cieczą jonową będącą prekursorem pożądanego związku, a produktem. Jeśli po założonym czasie reakcji konwersja nie jest zakończona, otrzymamy po procesie mieszaninę substratu i produktu. W takim przypadku możemy jednak wielokrotnie przepuszczać ciecz jonową przez kolumnę jonowymienną, aż do osiągnięcia pożądanego stosunku konwersji. Stosując żywice jonowymienne najczęściej prowadzi się wymianę halogenku na anion $[\text{OH}]^-$ (jeśli produkt wymiany jest stabilny), a następnie wprowadza się pożądaný jon poprzez reakcję z odpowiednim kwasem lub solą

amoniową (Rys. 3A).^{78,79} W przypadku kiedy dany kation nie tworzy stabilnych soli z anionem $[\text{OH}]^-$, można zastosować metodę polegającą na wymianie anionów na kolumnie przez przepuszczenie przez nią odpowiednio dużej ilości kwasu lub soli amonowej danego anionu, a dopiero następnie podanie na kolumnę halogenku kationu, do którego chcemy wprowadzić nowy anion (Rys. 3B,C).⁸⁰



Rys. 3 Sposoby prowadzenia wymiany jonowej dla cieczy jonowych na kolumnie jonowymiennej.

Metody oczyszczania

Docelowy stopień czystości syntetyzowanej cieczy jonowej powinien zostać dostosowany do wymagań określonych przez planowane zastosowania danej cieczy. Niska prężność par charakterystyczna dla tych związków jonowych uniemożliwia oczyszczanie cieczy jonowych przez destylację, jednocześnie umożliwiając łatwiejsze oddzielenie wszelkich lotnych zanieczyszczeń. Jednakże najlepszym podejściem jest usunięcie jak największej ilości zanieczyszczeń z materiałów wyjściowych i jeśli to możliwe, zastosowanie metod syntetycznych, które albo generują możliwie mało produktów ubocznych, albo pozwalają na ich łatwe oddzielenie od końcowego produktu.

Zanieczyszczenia, które są najbardziej kłopotliwe, to te, które mają znaczący wpływ na właściwości fizyczne cieczy jonowej, a jednocześnie są trudne do wykrycia. Skutkuje to w wielu przypadkach tym, że raportowane wartości danej właściwości fizycznej są różne dla takich samych warunków. Na przykład temperatura topnienia tetrafluoroboranu 1-etylo-3-

metyloimidazoliowego ($[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$) raportowana w różnych publikacjach potrafi różnić się o niemalże 10°C ,^{23,75} a raportowana lepkość heksafluorofosforanu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego ($[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$) różni się o 140 mPa s w zależności od cytowanego źródła.^{81,82} Podobne nieścisłości można znaleźć w wielu, różnych publikacjach dla niemalże wszystkich raportowanych właściwości fizycznych. Brak spójnych danych jest ponadto poważnym problemem z przemysłowego punktu widzenia i utrudnia wdrażanie niektórych cieczy jonowych w procesach przemysłowych.⁸³ Dlatego szczególnie ważne jest, aby w przypadku badania właściwości fizycznych zwracać szczególną uwagę na czystość używanych cieczy jonowych. Zanieczyszczenia obecne w cieczach jonowych można ogólnie podzielić na trzy kategorie:

1. Zanieczyszczenia pochodzące z substratów:

Zanieczyszczenia występujące w materiałach wyjściowych przed reakcją, na przykład produkty uboczne pochodzące z procesu ich wytwarzania, kwas chlorowodorowy w przypadku większości chlorków alkilowych lub odpowiedni alkohol alkilowy.

2. Zanieczyszczenie wynikające z przeprowadzonych reakcji:

- a. Produkty uboczne procesu alkilowania, na przykład produkty reakcji eliminacji;
- b. Częściowy rozpad termiczny;
- c. Nieprzereagowane substraty, aminy, środki alkilujące, kwasy itd.;
- d. Pozostałe produkty uboczne, na przykład sole halogenkowe metali alkalicznych pozostałe po reakcji metatezy anionów.

3. Niepożądane rozpuszczalniki:

Obecne w wyniku przeprowadzonych reakcji związki, które były stosowane podczas syntezy i obróbki cieczy jonowej, ale nie biorą one bezpośredniego udziału w prowadzonych procesach.

Większość cieczy jonowych opartych na popularnych kationach i anionach powinna być bezbarwna, z minimalną absorbancją przy długościach fal większych niż 300 nm. W praktyce otrzymywane sole często przyjmują żółty kolor, szczególnie podczas etapu czwartorzędowania. Ilość zanieczyszczeń powodujących zmianę zabarwienia jest najczęściej bardzo mała, niewykrywalna przy użyciu analizy ^1H NMR czy analizy elementarnej (CHN) oraz bez dużego znaczenia dla większości zastosowań.

Dbając o jak najwyższą czystość syntetyzowanej cieczy jonowej, wszystkie stosowane do jej syntezy materiały powinny zostać oczyszczone przed użyciem. Pozwoli to na usunięcie wszelkich zanieczyszczeń obecnych jeszcze przed rozpoczęciem jakichkolwiek reakcji. Jeśli reakcję alkilowania prowadzi się z halogenkami alkilowymi, głównym zanieczyszczeniem, które należy usunąć z materiałów wyjściowych jest zwykle woda. Ponadto materiały wyjściowe mogą z czasem ulegać degradacji i dlatego powinny być używane niezwłocznie po oczyszczeniu. Po przeprowadzeniu reakcji prowadzących do uzyskania pożądanego kationu (reakcja protonowania, czwartorzędowania amin itd.) surowy produkt często może być zanieczyszczony nieprzereagowanym czynnikiem alkilującym. Krótkołańcuchowe halogenki alkilowe mają niskie temperatury wrzenia, na przykład 1-chlorobutan ma temperaturę wrzenia 78°C i można go usunąć przez zwykłe ogrzewanie w warunkach obniżonego ciśnienia lub przez ekstrakcję ciecz-ciecz przy użyciu niepolarnego rozpuszczalnika. Jeśli otrzymany produkt w temperaturze pokojowej jest gęstą oleistą cieczą należy najpierw przemyć ją kilkukrotnie rozpuszczalnikiem, dobranym w taki sposób, aby nie rozpuszczał otrzymanego związku, natomiast dobrze rozpuszczał zastosowane substraty. W niektórych przypadkach obecność nieprzereagowanych substratów powoduje, że otrzymana sól halogenkowa nie krystalizuje.

W przypadku produktów otrzymanych w stanie stałym, stosuje się rekrytalizację z odpowiedniego rozpuszczalnika lub mieszaniny rozpuszczalników. Główny produkt oraz związki będące zanieczyszczeniami po reakcji powinny znacznie różnić się rozpuszczalnością w wybranym rozpuszczalniku/mieszaninie rozpuszczalników.⁸⁴ W większości przypadków do rekrytalizacji halogenkowych cieczy jonowych używa się suchego, powoli ochładzanego acetonitrylu, a jeśli krystalizacja nadal nie występuje można zastosować powolne dodawanie do roztworu suchego octanu etylu jako antyrozpuszczalnika, aż do zainicjowania krystalizacji. Zarówno po przemywaniu jak i po rekrytalizacji cieczy jonowych zaleca się suszenie ich w warunkach zmniejszonego ciśnienia w celu usunięcia wszelkich pozostałości rozpuszczalników.

Obecność nieprzereagowanych materiałów wyjściowych może być łatwo wykryta za pomocą spektroskopii NMR, z granicą wykrywalności około 1% molowych. Ponadto, nawet śladową ilość wielu nieprzereagowanych amin (na przykład 1-metyloimidazolu) można wykryć przez dodanie roztworu miedzi(II) i detekcję kolorymetryczną.⁸⁵ Na tym etapie reakcji można zastosować węgiel aktywowany w celu ułatwienia odbarwienia i usunięcia z otrzymanywanych

związków.⁸⁶ W tym celu otrzymany związek rozpuszcza się i ogrzewa, następnie do gorącego roztworu dodaje się węgiel aktywowany i sączy na gorąco.

W przypadku soli halogenków cieczy jonowych końcowy etap syntezy polega zwykle na przeprowadzeniu reakcji wymiany jonowej. Zanieczyszczenia, które mogą pojawić się po tym etapie syntezy to zazwyczaj:

- Nieprzereagowana wyjściowa ciecz jonowa [Kation]X (X = Cl, Br, I);
- Sól nieorganiczna używana w reakcji metatezy, na przykład Li[NTf₂], Na[BF₄];
- Sól halogenkowa będąca produktem ubocznym reakcji;
- Odpowiedni kwas halogenowodorowy, w przypadku gdy do reakcji metatezy stosowany był kwas;
- Rozpuszczalniki organiczne;
- Woda.

Jeśli rozpuszczalnik do reakcji zostanie odpowiednio dobrany, otrzymywana sól wytrąci się jako osobna faza na skutek zachodzącej wymiany jonowej. Można ją dzięki temu w prosty sposób oddzielić od powstałych produktów ubocznych pozostających nadal w rozpuszczalniku. Otrzymany związek należy jednak przemyć jeszcze kilkakrotnie wodą destylowaną, w celu usunięcia pozostałości soli halogenków metali alkalicznych lub amonowych oraz nieprzereagowanej halogenkowej cieczy jonowej.⁸⁷ W przypadku hydrofilowych cieczy jonowych należy użyć minimalnej objętości zimnej wody. Przemywanie powinno być kontynuowane, aż do momentu kiedy nie będzie dało się wykryć obecności żadnych halogenków w produkcie. Obecność halogenków można stwierdzić dodając do wody, która została użyta do przemywania produktu 0,1 M wodny roztwór azotanu srebra (Ag[NO₃]).⁸⁴ Taki test jest stosunkowo czuły oraz przede wszystkim prosty do przeprowadzenia. Niestety, jego negatywny wynik daje jedynie zgrubne pojęcie na temat zawartości halogenków w badanym związku, a w przypadku obecności w roztworze na przykład jonów wodorotlenkowych, siarczanowych czy węglanowych dawać fałszywie dodatnie wyniki. Jeśli określenie dokładnej zawartości halogenków w produkcie jest istotne dla danego związku, to do pomiarów ilościowych można z powodzeniem zastosować natomiast elektrodę jonoselektywną⁸⁸ lub chromatografię jonową, która daje granicę wykrywalności <10 ppm.^{89,90}

Suszenie cieczy jonowych

Jednym z najczęściej występujących zanieczyszczeń gotowych cieczy jonowych, występujących, nawet w przypadku dokładnego oczyszczania wszystkich związków podczas syntezy, jest woda. Niektóre ciecze jonowe pozostawione na powietrzu mogą absorbować nawet od 1 do 3,5 równoważników molowych wody,⁹¹ co więcej nawet hydrofobowe ciecze jonowe takie jak heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy ([C₄C₁im][PF₆]) mogą w pewnym stopniu absorbować wodę z powietrza.^{92,93} Jednocześnie, woda jest jednym z najbardziej problematycznych do usunięcia rozpuszczalników. Suszenie cieczy jonowej wymaga mieszania i ogrzewania jej w warunkach zmniejszonego ciśnienia. Zawartość wody w cieczy jonowej można łatwo określić za pomocą miareczkowania Karla-Fischera – można w ten sposób wykryć zawartość wody na poziomie części na milion (ppm)⁹⁰ lub za pomocą analizy GC; jednak urządzenie musi być pozbawione wilgoci z powietrza, aby zapewnić dokładność odczytu.⁹⁰

1.3 Zastosowania cieczy jonowych

W ciągu ostatnich kilkudziesięciu latach przetestowanych zostało bardzo wiele różnorodnych możliwości zastosowań cieczy jonowych. Początkowo, było to spowodowane cyklem badań nad nowym elektrolitem dla baterii termicznych prowadzonych w latach 60. i 70. XX wieku przez U.S. Air Force Academy.⁹⁴ Od tego czasu badania są nieustająco kontynuowane przez kolejnych badaczy, bezustannie rozszerzających możliwości stosowania cieczy jonowych.^{5,6,75,95,96} Do dziś udowodniono możliwość korzystnego zastosowania ILs w ogromnej ilości procesów i reakcji, które są już lub potencjalnie mogą zostać wdrożone na dużą skalę w wielu procesach przemysłowych, na przykład w przetwarzaniu biopolimerów,^{97,98} wychwytywania i składowania gazów,⁹⁹ konwersji energii słonecznej¹⁰⁰ i recyklingu odpadów.¹⁰¹ Obecnie znane są już udane próby zastosowania cieczy jonowych na dużą skalę w kilkunastu procesach przemysłowych.^{102,103} Jednym z najbardziej rozpoznawalnych i najczęściej przywoływanych przykładów wprowadzenia technologii wykorzystującej ciecze jonowe jest na pewno proces BASIL™ (Biphasic Acid Scavenging Utilizing Ionic Liquids™)¹⁰⁴ opatentowany i wdrożony w 2002 roku przez firmę BASF.¹⁰⁵ Podobnie jak BASF, Goldschmidt-Degussa (obecnie Evonik) brał aktywny udział w rozpowszechnianiu wykorzystania cieczy jonowych w procesach przemysłowych.¹⁰⁶ Stosują oni między innymi dwu fazowe układy ciecz-ciecz, z których jedną fazę stanowi ciecz jonowa z zawieszonym w niej odpowiednim katalizatorem platynowym do prowadzenia reakcji hydrosililowania.¹⁰⁷

Ponadto Evonik opatentował również proces hydroformylowania olefin prowadzony przez dodawanie gazu syntezowego w obecności cieczy jonowych.^{108,109}

Niezależnie od tych procesów, w których obecnie wykorzystuje się już cieczy jonowe na dużą skalę, cieczy jonowe mają udowodnioną skuteczność w wielu innych zastosowaniach na skalę laboratoryjną. Najpowszechniejsze wydaje się być obecnie zastosowanie tej grupy związków w syntezie organicznej, gdzie ciecz jonowa może być stosowana zarówno jako rozpuszczalnik, jak i katalizator.^{17,110} Wynika to przede wszystkim z faktu, że cieczy jonowe są bardzo dobrymi rozpuszczalnikami dla szerokiego spektrum zarówno substratów organicznych jak i nieorganicznych, dzięki czemu często mogą być wykorzystywane do wprowadzania do tej samej fazy odczynników, które zazwyczaj nie mieszają się ze sobą. W innych przypadkach niektóre ILs, które nie mieszają się z większością popularnych rozpuszczalników organicznych lub wody, mogą być stosowane do tworzenia układów dwufazowych. Ta i wiele innych właściwości cieczy jonowych zdecydowała o ich popularności jako substytutów innych rozpuszczalników i katalizatorów. Jako przykład można przytoczyć reakcję substytucji elektrofilowej w układach aromatycznych. W takiej reakcji można z powodzeniem stosować cieczy jonowe z chlorkiem glinu(III) (zawartość powyżej 0,5 ułamka molowego), które są dobrymi rozpuszczalnikami prostych węglowodorów aromatycznych. Zastosowanie takich związków w syntezie, skutkuje na przykład wysokimi wydajnościami reakcji alkilowania^{95,111,112} czy acylowania Friedla-Craftsa benzenu⁶ oraz innych związków aromatycznych.¹¹³ Ciecze jonowe stosowane są również w wielu reakcjach kondensacji, takich jak na przykład reakcja Pechmanna,¹¹⁴ reakcja Mannicha,^{115,116} synteza indoli Fischera,¹¹⁷ reakcja Knoevenagela¹¹⁸ czy kondensacja Baeyera. Odpowiednie zaprojektowanie ILs może prowadzić do otrzymania środowiska reakcyjnego lub katalizatora o najlepszych dla danej reakcji właściwościach, co skutkuje wyższymi wydajnościami i pozwala uniknąć niechcianych produktów ubocznych. Innymi reakcjami organicznymi, w których zastosowano z powodzeniem cieczy jonowe jako rozpuszczalniki lub katalizatory są cykloaddycja Dielsa-Aldera,^{119,120,121} rozszczepienie eterów,^{122,123} reakcje uwodornienia alkenów,^{124,125} estryfikacji,¹²⁶ oligomeryzacja i polimeryzacja olefin^{127,128} czy synteza nanocząstek.¹²⁹

Ekstrakcja naturalnych związków z roślin, która ma znaczenie między innymi w przemyśle farmaceutycznym jest kolejnym interesującym przykładem zastosowania cieczy jonowych. Biorąc pod uwagę, że obecne metody ekstrakcji wymagają stosowania lotnych rozpuszczalników organicznych, które mają negatywny wpływ na środowisko lub prowadzenia

ekstrakcji w stanie nadkrytycznym, która jest bardzo droga i wymaga dużych ilości energii, ciecze jonowe mogą stanowić alternatywę dla stosowanych obecnie konwencjonalnych metod. Do dnia dzisiejszego w literaturze pojawiło się wiele przykładów zastosowania ILs w ekstrakcji naturalnych składników z roślin w celu ich zastosowania w medycynie.^{130,131} Ponadto, można je stosować do rozpuszczania biomasy.¹³² Często umożliwiają także ekstrakcje niektórych pożądaných związków z rozpuszczonej biomasy, na przykład chityny z muszli skorupiaków lub celulozy z drewna.^{133,134,135}

Biorąc pod uwagę tematykę badań przedstawionych w niniejszej rozprawie, szczególnie wartym podkreślenia jest fakt, że dla wielu z przedstawionych zastosowań nie jest wymagane zastosowanie „czystej” cieczy jonowej (składającej się tylko z jednego rodzaju kationów i anionów). Zastosowanie mieszaniny cieczy jonowych może w wielu przypadkach skutkować obniżeniem kosztów prowadzenia procesu przy jednoczesnym zachowaniu porównywalnych (a niekiedy lepszych) wyników.

1.4 Wybrane właściwości fizyczne soli organicznych

Wiele właściwości cieczy jonowych, na przykład temperatura topnienia, kwasowość i zasadowość, napięcie powierzchniowe czy rozpuszczalność w wodzie i innych rozpuszczalnikach organicznych można kontrolować poprzez odpowiedni dobór lub modyfikację kationu, anionu lub obu jonów obecnych w związku. W wielu pracach dotyczących cieczy jonowych można znaleźć uogólniające stwierdzenia, że ciecze jonowe wykazują wspólne cechy, takie jak na przykład umiarkowana do niskiej przewodność elektryczna, stosunkowo wysoka lepkość, wysoka stabilność termiczna czy pomijalnie niska prężność par w temperaturze pokojowej. Jednak istnieje coraz więcej badań nad właściwościami ILs wykazujących, że ze względu na różnorodność możliwych jonów, prawie żadna z tych właściwości nie jest charakterystyczna dla wszystkich związków, które możemy zaliczyć do tej grupy, w związku z tym żadne z nich nie może być uważane samo w sobie za cechę definiującą ciecz jonową.³² Zasadniczo, jedyną właściwością wspólną dla ILs jest przewodnictwo jonowe, ze względu na obecność mobilnych jonów.¹⁰ Ogólnie rzecz biorąc, ILs charakteryzują się takimi właściwościami, które są całkiem różne od atomowych, dwuatomowych lub aprotycznych rozpuszczalników molekularnych, a jednocześnie wykazują podobieństwa do polarnych rozpuszczalników, stopionych soli lub dwuskładnikowych mikroemulsji (Tabela 1).

Tabela 1. Porównanie właściwości EAN (protyczna IL), [C₄C₁im][PF₆] (aprotyczna IL), wody, benzenu, NaCl (w temperaturze 850°C) oraz Hg.^a

	Rodzaj rozpuszczalnika					
	Atomowy	Molekularny		Stopiona sól	Ciecz jonowa	
	Rtęć	Woda	Benzen	Stopiony chlorek sodu	Azotan etyloamoniowy (EAN)	Heksafluorofosforan 1-butylo-3-metyloimidazolowy
struktura	Hg	H ₂ O	C ₆ H ₆	NaCl	[(C ₂ H ₅)NH ₃][NO ₃]	[C ₄ C ₁ im][PF ₆]
mp (°C)	-38,8	0	5,5	801	12	10
bp (°C)	356,7	100	80,1	1413	255	409
ρ (g cm ⁻³)	13,534	0,9970	0,8765	1,539	1,21	1,366
η (Pa s)	1,526×10 ⁻³	8,95×10 ⁻⁴	6,076×10 ⁻⁴	12,5×10 ⁻⁴	35,9×10 ⁻⁴	36,9×10 ⁻⁴
P (Pa)	2,67	3173	12700	128	0,49	<10 ⁻²
n _D	1,000933	1,332	1,5011	1,436	1,4535	1,411
D×10 ⁻⁴ (cm ² s ⁻¹)	85	22,99	22,07	Na ⁺ 80,1 Cl ⁻ 63,5	[(C ₂ H ₅)NH ₃] ⁺ 0,16 [NO ₃] ⁻ 0,15	[C ₄ C ₁ im] ⁺ 1,5 [PF ₆] ⁻ 1,8
γ (mN m ⁻¹)	486,5	72,8	28,88	111,7	47,3	43,8
κ (S cm ⁻¹)	10	5,5×10 ⁻⁴	4,4×10 ⁻⁴	0,256	2,69×10 ⁻²	1,4×10 ⁻³
ε	1,00074	78,4	2,284	1,6	26,3	14,0
C (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	27,98	75,3	134,8	66,9	206	406

^a Temperatura topnienia(mp), temperatura wrzenia/rozpadu (bp), gęstość (ρ), lepkość (η), prężność par (P), współczynnik załamania światła(n_D), współczynnik dyfuzji (D), napięcie powierzchniowe (γ) przewodnictwo jonowe (κ), stała dielektryczna (ε), molowa pojemność cieplna (C). Źródło danych:[32],[136]- [158].

Przewodnictwo jonowe

Przewodnictwo jonowe związku (κ) jest spowodowane przemieszczaniem się jonów z jednego miejsca do drugiego przez defekty w sieci krystalicznej stałego związku lub jego wodnego roztworu. Stanowi jeden z mechanizmów przewodnictwa elektrycznego. W ciałach stałych jony zazwyczaj zajmują ustalone pozycje w sieci krystalicznej i nie poruszają się. Jednak (zwłaszcza wraz ze wzrostem temperatury) w kryształach mogą pojawić się lokalne defekty sieci krystalicznej powodujące samoistne jonowe przewodnictwo elektryczne takich kryształów. Wyróżnia się dwa rodzaje takich niedoskonałości: defekty temperaturowe, powstałe na skutek fluktuacji ruchu cieplnego oraz defekty sieci krystalicznej, spowodowane obecnością domieszek. Przewodnictwo jonowe związku zależy od ilości (n) i ruchliwości (μ) jonów będących nośnikami ładunku oraz od wartości ładunku jednostkowego nośnika (e), czyli w tym przypadku wartościowości jonu:

$$\kappa = \sum ne\mu$$

Ciecze jonowe, mimo że składają się wyłącznie z jonów, charakteryzują się zazwyczaj przeciętną przewodnością jonową, porównywalną z najlepszymi niewodnymi układami rozpuszczalnik/elektrolit ($\sim 10 \text{ mS cm}^{-1}$). Jednakże są one na ogół znacznie gorzej przewodzące niż stężone wodne elektrolity. Mniejsze od spodziewanego przewodnictwo jonowe ILs może wynikać ze zmniejszonej dostępności nośników ładunku spowodowanej zmniejszoną ruchliwością dużych jonów występujących w wielu cieczach jonowych oraz tworzeniem się trwałych par jonów.¹⁵⁹ Zależność przewodności cieczy jonowych od temperatury zazwyczaj wykazuje klasyczny liniowy charakter, jednakże w temperaturach zbliżonych do temperatury zeszklenia (T_g) danej cieczy wykazuje zazwyczaj znaczne ujemne odchylenia od zachowania liniowego. Obserwowana zależność przewodności od temperatury jest charakterystyczna dla płynów wykazujących tendencje do przechodzenia w stan szklisty i najdokładniej można ją opisać za pomocą empirycznego równania Vogela-Tammanna-Fulchera (VTF):

$$\kappa = AT^{-1/2} \exp\left[\frac{-B}{(T - T_o)}\right]$$

gdzie A i B są stałymi, a T_o jest temperaturą, w której przewodnictwo (κ) zmierza ku zeru.¹⁶⁰ Zależność przewodności od temperatury dla cieczy jonowych wiąże się ze złożoną interakcją sił krótkiego i dalekiego zasięgu, na którą silnie wpływa rodzaj i charakter kationów i anionów obecnych w związku. Mimo wielu badań, na chwilę obecną nie można dokładnie przewidzieć, w jaki sposób przewodnictwo danej cieczy jonowej będzie zmieniać się w zależności od temperatury.^{159,161}

Nawet niewielkie ilości zanieczyszczeń mogą znacząco wpływać na wiele właściwości cieczy jonowych, w tym na przewodnictwo jonowe. Wykazano na przykład, że obecność jonów chlorkowych jako zanieczyszczeń w związku zmniejsza przewodność, podczas gdy obecność wody powoduje jej wzrost, głównie ze względu na spadek lepkości danej cieczy.^{88,162}

Przewodnictwo cieczy jonowych okazało się być słabo związane z rodzajem i rozmiarem kationu obecnego w cieczy jonowej – niewielki wpływ jest spowodowany jedynie zmniejszoną ruchliwością większych jonów. Co ciekawe, nie występuje prosta, liniowa zależność pomiędzy przewodnością cieczy jonowych, a wielkością ich anionów. Istnieje

natomiast zależność pomiędzy przewodnością a lepkością cieczy jonowej, określana regułą Waldena,¹⁶³

$$\Lambda\eta = \text{constant}$$

gdzie Λ oznacza przewodność molową cieczy jonowej, wyznaczoną z równania,

$$\Lambda = \kappa M / \rho$$

gdzie M oznacza masę molową, a ρ gęstość danego związku.

W idealnych warunkach, wynik otrzymany dla reguły Waldena ($\Lambda\eta$) powinien pozostać stały, niezależnie od temperatury. Wykazano, że jego wielkość jest odwrotnie proporcjonalna do wielkości jonów występujących w danej cieczy.^{164,165} Zależność ta jest obserwowana przede wszystkim dla kationu, wielkość anion również w tym przypadku nie wykazuje wyraźnej korelacji z wartością $\Lambda\eta$.

Związek pomiędzy przewodnością a lepkością danego związku można zobrazować za pomocą wykresu Waldena, przedstawiającego zależność logarytmu przewodności molowej od logarytmu odwrotności lepkości w danej temperaturze ($\log\Lambda$ od $\log(1/\eta)$).¹⁶⁶ Stosowanie na wykresie wartości przewodności molowej (Λ) zamiast przewodności absolutnej (κ) pozwala w pewnym stopniu zniwelować wpływ stężenia molowego i gęstości na przewodnictwo, a tym pozwala lepiej określić ilość ruchomych nośników ładunków w cieczy jonowej. Rys. 4 przedstawia przykładowe wykresy Waldena dla różnych typów cieczy jonowych.

Wartości zależności $\log\Lambda$ od $\log(1/\eta)$ większości cieczy jonowych, znajdują się poniżej linii obrazującej zależność idealną (1:1).^{159,167,168,169} Zachowana zazwyczaj natomiast jest bardzo dobrą zależność liniową, co wyraźnie wskazuje na silną zależność lepkości i przewodności cieczy jonowych. Wszystkie ciecze jonowe wykazują normalną zależność, w której zwiększona ruchliwość jonów będących nośnikami ładunków zwiększa przewodność jonową związku.^{159,167}

Lepkość jest jedną z kluczowych właściwości cieczy jonowych. Zazwyczaj jej wartości są stosunkowo wysokie w porównaniu do lepkości rozpuszczalników molekularnych, co często stanowi czynnik limitując zastosowanie ILs w wielu procesach przemysłowych. Większość zbadanych cieczy jonowych wykazuje właściwości cieczy newtonowskich. Zmierzona doświadczalnie lepkość jest raportowana w literaturze jako lepkość dynamiczna (η) lub lepkość kinematyczna (ν). Są one zależne od siebie w taki sposób, że lepkość kinematyczna jest lepkością dynamiczną znormalizowaną przez gęstość płynu w danej temperaturze.

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

Jednostką lepkości dynamicznej jest pasc (Pa, g cm⁻¹ s⁻¹) lub paskal × sekunda (Pa s), przy czym nie są one równoważne i jeden pasc jest równy jednej dziesiątej paskala × sekunda. Natomiast jednostką lepkości kinematycznej są metry kwadratowe na sekundę (m² s⁻¹) lub stokes (St, cm² s⁻¹) jeśli wyrazimy ją w centymetrach kwadratowych na sekundę. Do pomiaru lepkości stosuje się zazwyczaj jeden z trzech rodzajów wiskozymetrów (lepkościomierzy): (i) lepkościomierz rotacyjny, w którym lepkość wyznacza się na podstawie pomiaru siły działającej między dwoma współosiowymi cylindrami: cylindrem zewnętrznym i obracającym się względem niego cylindrem wewnętrznym, przy czym przestrzeń pomiędzy cylindrami jest wypełniona płynem, którego lepkość mierzymy; (ii) reowiskozymetry posługują się pomiarem prędkości opadania kulki o znanych wymiarach i gęstości w ośrodku, którego lepkość jest mierzona; natomiast w (iii) lepkościomierzu kapilarnym lepkość jest wyznaczana na podstawie pomiaru czasu przepływu badanego płynu przez skalibrowaną kapilarę pod wpływem określonej, znanej różnicy ciśnień.

Jak już wspomniano wcześniej, ciecze jonowe jako grupa związków wykazuje wyższe wartości lepkości niż większość rozpuszczalników molekularnych. W temperaturze pokojowej wartości te mieszczą się w zakresie od około 10 cP do ponad 500 cP. Dla porównania, lepkość wody, glikolu etylenowego i glicerolu w temperaturze pokojowej wynosi odpowiednio 0,890, 16 i 934 cP.¹⁹¹ Jednak dzięki ciągłemu rozwojowi badań nad zastosowaniami cieczy jonowych, zwłaszcza w elektrochemii coraz częściej udaje się projektować i otrzymywać ciecze jonowe o znacznie obniżonej lepkości. Na przykład wprowadzenie do imidazoliowej cieczy jonowej anionu perfluorometylocyjanofluoroborowego ([CF₃BF₂(CN)]⁻) skutkuje obniżeniem jej lepkości nawet do 17 - 30 cP, w zależności od zastosowanego kationu.¹⁹²

Lepkość cieczy jonowej zależy w dużej mierze od temperatury oraz obecnych w niej zanieczyszczeń, zwłaszcza od zawartości wody i innych pozostałości rozpuszczalników molekularnych.^{193,194}

Jak już wspomniano, rodzaj kationu i anionu obecnego w badanej soli ma znaczący wpływ na jej lepkość. W przypadku anionu, zmiana lepkości nie jest bezpośrednio skorelowana z jego wielkością. Pośród najpopularniejszych anionów, lepkość związku zawierającego dany anion zwiększa się w następującej kolejności: bis(trifluorometylosulfonylo)imidki, tetrafluoroborany, (trifluorometylo)octany, (trifluorometylo)siarczany, (heptafluoroetylo)siarczany, (heptafluoropropylo)octany, metylooctany, metylosiarczany, (nonafluorobutylo)siarczany.¹⁰⁴ Jest to najprawdopodobniej związane z wzrastającą tendencją anionów do tworzenia słabych wiązań wodorowych z kationem. Wielkość kationu obecnego w soli jest również bezpośrednio związana z jej lepkością. W przypadku soli o takim samym anionie, lepkość jest wprost proporcjonalna do wielkości kationów. Co więcej, kationy będące asymetrycznie podstawionymi aminami zazwyczaj charakteryzują się niższą lepkością niż symetrycznie podstawione związki.^{5,195}

W wielu przypadkach, korzystne obniżenie lepkości można uzyskać poprzez dodanie do związku rozpuszczalnika molekularnego (tzw. ko-rozpuszczalnika). Niestety niesie to ze sobą utratę przez IL właściwości specyficznych dla stopionych soli. Takie podejście może być z powodzeniem stosowane w przypadkach, w których zależy nam na obniżeniu lepkości układu, w którym musimy zastosować określony anion i kation. Większość rozpuszczalników molekularnych (np. benzen, dichlorometan, acetonitryl, dimetylosulfotlenek) może być stosowanych jako korozpuszczalnik, w zależności od tego czy mieszają się z daną solą organiczną.^{196,197,198,199,200,201}

Gęstość

Gęstość, lub inaczej masa właściwa, (ρ) jest miarą „zwartości” materii w substancji i jest określona przez równanie:

$$\rho = \frac{m}{V}$$

gdzie m oznacza masę, a V objętość.

Gęstość jest właściwością intensywną, co oznacza że nie zależy od ilości substancji, którą badamy i jest zazwyczaj charakterystyczna dla danej substancji. Gęstość substancji jest wprost proporcjonalna do ciśnienia i odwrotnie proporcjonalna do temperatury. Jej zmiany

w zależności od warunków są znacznie większe dla gazów, niż dla cieczy i ciał stałych. Wzrost ciśnienia powoduje częściowe zmniejszenie objętości materiału, zwiększając w ten sposób gęstość. Natomiast zwiększenie temperatury substancji (z pewnymi wyjątkami) powoduje rozszerzanie i zwiększanie objętości materiału, co skutkuje obniżaniem gęstości.

Gęstość jest prawdopodobnie jedną z najprostszymi do zmierzenia i najbardziej jednoznaczną fizyczną właściwością cieczy jonowych. Gęstość można precyzyjnie określić, nawet dla małej ilości próbki, przy pomocy piknometru. Zastosowanie piknometru, zamiast klasycznego szkła miarowego pozwala pominąć niejednoznaczność pomiaru wynikającą z faktu, że kalibracja takiego szkła odbywa się najczęściej za pomocą wodnych roztworów, różniących się zazwyczaj napięciem powierzchniowym od badanych ciekłych soli organicznych. Ze względu na sposób odczytywania objętości cieczy w szkle miarowym opierający się na położeniu menisku tej cieczy, może to prowadzić w przypadku cieczy jonowych do znaczących błędów pomiaru objętości.^{202,203}

Metoda pomiaru gęstości różni się również zazwyczaj w zależności od badanego materiału. Gęstość ciał stałych i ciekłych można wyznaczyć przez ważenie próbek o znanej objętości. Przy wyznaczaniu gęstości cieczy stosuje się również areometry. Natomiast do wyznaczania gęstości gazów stosuje się między innymi metodę polegającą na ważeniu naczyń wypełnionych danym gazem pod różnym ciśnieniem. Jednocześnie metody pomiarów mogą się różnić ze względu na homogeniczność badanego materiału. Pomiar gęstości dla materiałów heterogenicznych jest nieco bardziej skomplikowany, ze względu na różnice gęstości występujące pomiędzy różnymi obszarami w materiale.

Zmierzone gęstości cieczy jonowych wahają się od około $1,1 \text{ g cm}^{-3}$ do ponad $2,4 \text{ g cm}^{-3}$.^{65,204,205} Wartości gęstości ILs są jednocześnie o wiele mniej wrażliwe na zmiany temperatury oraz na obecność zanieczyszczeń niż to miało miejsce w przypadku lepkości.^{196,206} Wykazano, że gęstość próbki tetrafluoroboranu 1-butylo-3-metyloimidazoliowego ($[\text{C}_4\text{Cim}][\text{BF}_4]$) zawierającej 20% wagowych wody zmniejsza się o zaledwie 4% w porównaniu do gęstości czystej soli.¹⁹⁶

Porównując sole o takich samych kationach, gęstość związku wzrasta wraz ze wzrostem masy anionu. W przypadku soli w których skład wchodzi tylko jeden rodzaj kationu, gęstość zwiększa się, w zależności od anionu, w następującej kolejności: metylosiarczany \approx tetrafluoroborany < (trifluorometylo)octany < (trifluorometylo)siarczany < (heptafluoropropyl)octany < bis(trifluorometylosulfonyl)imidki.

Napięcie powierzchniowe

Napięcie powierzchniowe (σ) jest zjawiskiem fizycznym występującym na styku dwóch faz - cieczy i ciała stałego, gazu lub innej cieczy. Jest ono spowodowane oddziaływaniem (przyciąganiem) występującym między cząsteczkami znajdującymi się w warstwie powierzchniowej cieczy, a tymi z jej wnętrza. Napięcie powierzchniowe przejawia się tendencją zewnętrznego warstwy cieczy do minimalizowania swojej energii poprzez maksymalne skurczenie swojej powierzchni, a zewnętrzna warstwa cieczy zachowuje się wówczas jak sprężysta błona lub membrana. Gdy każda cząsteczka cieczy jest otoczona innymi cząsteczkami, siły przyciągania w każdym kierunku równoważą się, jednak na powierzchni cieczy część cząsteczek otoczona jest nierównomiernie przez co są mocniej przyciągane w głąb cieczy, co skutkuje powstaniem wewnętrznego ciśnienia zmuszającego ciecz do przyjęcia jak najmniejszej powierzchni.²⁰⁷ Napięciem powierzchniowym nazywa się również wielkość fizyczną opisującą ilościowo to zjawisko, przyjmuje ona wymiar siły wyrażonej w dżulach na jednostkę powierzchni (J m^{-2}). Jest to więc ilość energii przypadająca na jednostkę powierzchni cieczy, co jest równoważne pracy potrzebnej do powiększenia tej powierzchni o jedną jednostkę.

Na powierzchni styku faz ciecz-powietrze, napięcie powierzchniowe wynika z silniejszego przyciągania cząsteczek cieczy między sobą w formie siły spójności (kohezji) każdej z faz, niż z siły przylegania (adhezji) na granicy powietrza i cieczy. Napięcie powierzchniowe na granicy dwóch faz termodynamicznych (np. dwóch niemieszających się ze sobą cieczy) nazywane jest również napięciem międzyfazowym.

Ilość efektów będących skutkiem występowania napięcia powierzchniowego pozwala na zastosowanie wielu różnych technik jego pomiaru. Najpowszechniejsze metody pomiaru można pogrupować w pięć następujących kategorii: (i) metody oparte na kształcie kropli/menisku: stosowane w metodach kapilarnych i metodach leżącej lub wiszącej kropli; (ii) metody tensjometryczne: pomiar siły oderwania pierścienia du Nouy'a lub płytki Wilhelmiwego wyciąganej z cieczy; (iii) metoda stalagmometryczna – oparte na pomiarze wielkości i ciężarze, jaki musi osiągnąć wolno narastająca kropla, by oderwać się od końca rurki; (iv) metoda wirującej kropli oraz (v) metoda dynamicznego rozpraszania światła laserowego. Wybór odpowiedniej metody powinien być podyktowany charakterem badanej cieczy, warunkami pomiaru oraz stabilnością powierzchni cieczy podczas odkształceń. Metodą zastosowaną w przedstawionej pracy była zmodyfikowana metoda z wykorzystaniem płytki Wilhelmiwego, mierząca siłę oderwania specjalnej płytki wyciąganej z badanej cieczy.^{208,209}

Napięcie powierzchniowe cieczy jonowych nie jest wprost skorelowane z ich strukturą chemiczną na poziomie molekularnym. Struktura i rozpad cząsteczek na powierzchni różnią się często od tych, obecnych wewnątrz kropli cieczy. W przypadku cieczy jonowych zjawisko to jest szczególnie istotne ze względu na fakt, że składają się one z co najmniej dwóch rodzajów jonów o różnych strukturach i ładunku. Pomiar napięcia powierzchniowego cieczy jonowych jest również jednym z najskuteczniejszych sposobów (pośredniego) określenia energii oddziaływania jon-jon w cieczy jonowej.²¹⁰

1.5 Właściwości termiczne soli organicznych

Terminem właściwości termicznych materiałów określamy grupę właściwości powiązanych z zachowaniem danego związku pod wpływem temperatury, na przykład temperatura topnienia, wrzenia, skraplania czy przewodność cieplna. Szczególnie istotną właściwością termiczną dla cieczy jonowych jest ich temperatura topnienia, na której opiera się definicja tej grupy związków. Determinuje ona zazwyczaj użyteczność danej IL do wielu zastosowań. Nie mniej ważna jest stabilność termiczna, która jest zazwyczaj stosunkowo wysoka dla większości aprotycznych cieczy jonowych. Temperatura topnienia oraz rozpad termiczny stanowią górną i dolną granicę zakresu ciekłości dla danej cieczy jonowej.

Zakres ciekłości

Terminem tym określamy zakres temperatur, w którym dana substancja pozostaje w stanie ciekłym. Jego wartość uzyskujemy odejmując wartość temperatury topnienia od wartości temperatury wrzenia lub w przypadku związków takich jak ciecze jonowe – temperatury rozpadu termicznego. Co więcej w przypadku niektórych związków może występować ujemny zakres ciekłości – oznacza to, że bez zwiększenia ciśnienia układu niemożliwe jest otrzymanie danej substancji w stanie ciekłym

Zakres ciekłości soli organicznych jest zazwyczaj znacznie szerszy niż dla rozpuszczalników molekularnych. Na przykład, pod ciśnieniem atmosferycznym, wartość zakresu ciekłości (eng. liquid range, LR) dla wody wynosi 100°C (0 do 100°C), dla dichlorometanu 145°C (-95 do 40°C), podczas gdy wartości LR dla cieczy jonowych mogą być ponad dwa razy większe.

Temperatura topnienia – dolna granica LR

Topnienie zalicza się do przemian fazowych I rzędu i polega ono na przejściu układu ze stanu stałego w ciekły z pochłanianiem ciepła. Czynniki wpływające na przebieg procesu topnienia to, między innymi:

- stopień krystaliczności,
- wielkości krystalitów,
- obecność defektów w sieci krystalicznej,
- obecność zanieczyszczeń,
- szybkość ogrzewania próbki.

Sole organiczne wykazują zazwyczaj złożony profil zachowań termicznych – przy ogrzewaniu i chłodzeniu obserwujemy przemiany odwracalne, takie jak zeszklenie-odszklenie oraz topnienie-krystalizacja. Często obserwowane jest również tzw. przechłodzenie (supercooling), a niekiedy polimorfizm. Dlatego przy pomiarach wykonywanych dla soli organicznych, dolna granica zakresu badanych temperatur, nie powinna być dobierana pod kątem przewidywanej temperatury krystalizacji związku, ale powinno badać się przemiany fazowe w znacznie niższych temperaturach, w celu określenia również temperatury zeszklenia.²¹¹ Ponadto sole organiczne wykazują zazwyczaj tendencję to tworzenia cieczy przechłodzonych, dlatego wyznaczane podczas chłodzenia temperatury krzepnięcia mogą różnić się między sobą. W związku z tym, w celu uzyskania powtarzalnych i wiarygodnych danych, eksperymenty kalorymetryczne należy prowadzić powoli, z zastosowaniem długich izoterm w najwyższej i najniższej temperaturze pomiaru oraz przy użyciu małych objętościowo próbek. Ponadto dane termodynamiczne powinny być gromadzone podczas ogrzewania próbki.

Podczas ogrzewania soli organicznych często obserwujemy przechodzenie związku w stan szklisty, najczęściej w niskich temperaturach (na przykład dla soli 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych, temperatury zeszklenia mieszczą się zazwyczaj w zakresie od -70 do -90°C). Podczas dalszego ogrzewania zeszkłonej próbki, często następuje egzotermiczna przemiana związana z krystalizacją, a dopiero następnie endotermiczna przemiana związana z topnieniem próbki.

W przypadku niektórych soli organicznych, zaobserwowano przejścia ciało stałe – ciało stałe, związane z występowaniem zjawiska polimorfizmu^{212,213} lub tworzenia kryształów plastycznych, na co wskazuje fakt, że przejścia takie pochłaniają dużą część entalpii topnienia.²¹⁴ Prowadzi to do obniżenia energii samej przemiany fazowej związanej z topnieniem związku.

Skaningowa kalorymetria różnicowa

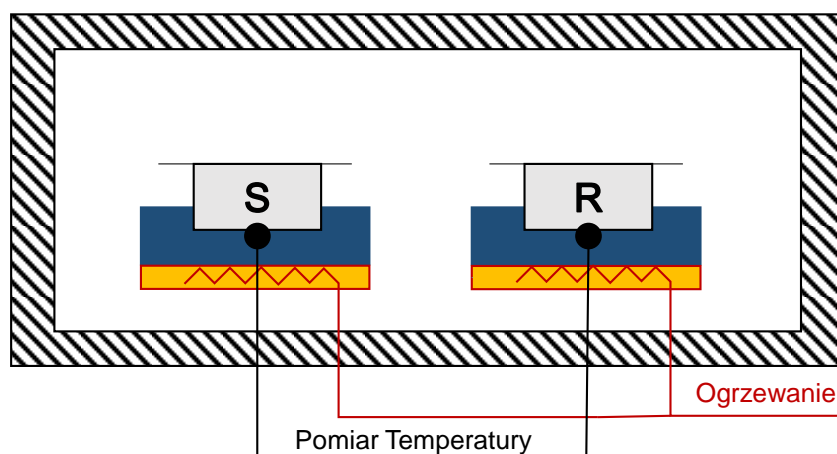
Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC) jest techniką termoanalityczną stosowaną do pomiarów zmian ciepła i szybkości przepływu ciepła, a także określonych

temperatur reakcji lub przemian fazowych badanej próbki. Opiera się on na pomiarze różnicy w ilości ciepła niezbędnego do podniesienia temperatury badanej próbki i próbki referencyjnej o tę samą wartość w funkcji temperatury.²¹⁵ Dla wyznaczenia temperatur przemian fazowych próbki, analiza DSC powinna być wykonana w taki sposób, aby temperatura badanej próbki i próbki odniesienia w celi pomiarowej wzrastała liniowo w funkcji czasu. Jako próbki odniesienia, należy stosować materiał o dobrze określonej pojemności cieplnej w badanym zakresie temperatur.

Pomiar wykonywany techniką DSC polega na określeniu zmiany w różnicy prędkość przepływu ciepła do próbki badanej (Φ_S) i do próbki referencyjnej (Φ_R), występującej pod wpływem działającej na nie stałej temperatury lub na określeniu różnicy w przepływie ciepła do próbki badanej i próbki odniesienia w funkcji temperatury:²¹⁵

$$\Delta\Phi_{SR} = \Phi_S - \Phi_R$$

Próbki do pomiarów w skaningowych kalorymetrach różnicowych (S i R) umieszcza się we wspólnej celi pomiarowej, w jednakowych tyglach (Rys. 5). Cella pomiarowa składa się z pieca oraz zintegrowanego czujnika ze specjalnie przeznaczonym miejscem dla próbki oraz tygla referencyjnego. Temperaturę pieca można precyzyjnie regulować zgodnie z założonym programem temperaturowym. Temperatura panująca w piecu jest niezależna od zachodzących podczas pomiaru zmian we właściwościach próbek. Jako próbkę referencyjną stosuje się zazwyczaj pusty, zamknięty tygiel pomiarowy o dokładnie znanej masie, wykonany z takiego samego materiału i o takiej samej pojemności co tygiel z badaną próbka.



Rys. 5 Schemat systemu pomiarowego różnicowego kalorymetru skaningowego (DSC).

Podczas eksperymentu mierzona jest różnica temperatur pomiędzy badaną próbką a tygłem referencyjnym:

$$\Delta T_{SR} = T_S - T_R$$

W czasie trwania eksperymentu, układ pozostaje symetryczny cieplnie. Oznacza to, że do próbki badanej i tygła referencyjnego w każdym momencie płynie taki sam strumień ciepła, a różnica ich temperatur w momencie, w którym nie zachodzą żadne przemiany próbki badanej, wynosi zero. Taki stan równowagi dynamicznej zostaje jednak zakłócony przez przemianę fizyczną próbki. Materiały przechodzące przemiany fizyczne (na przykład przemiany fazowe), absorbują lub oddają ciepło w zależności od rodzaju zachodzącej przemiany (odpowiednio procesy egzotermiczne lub endotermiczne). Zakłócenie równowagi dynamicznej powoduje powstanie asymetrii cieplnej spowodowanej różnicą w pojemności cieplnej badanej próbki i tygła referencyjnego. Podczas przemiany fizycznej próbki w pomiarze DSC powstaje różnica temperatur proporcjonalna do różnicy prędkości przepływu ciepła do badanej próbki i do próbki referencyjnej:²¹⁵

$$\Delta \Phi_{SR} = -k' \Delta T_{SR} \text{ dla } \Delta T_{SR} \neq 0$$

gdzie k' jest wyznaczaną eksperymentalnie stałą proporcjonalności. Stała ta jest często funkcją temperatury i ma charakter odwrotności oporu cieplnego.²¹⁵

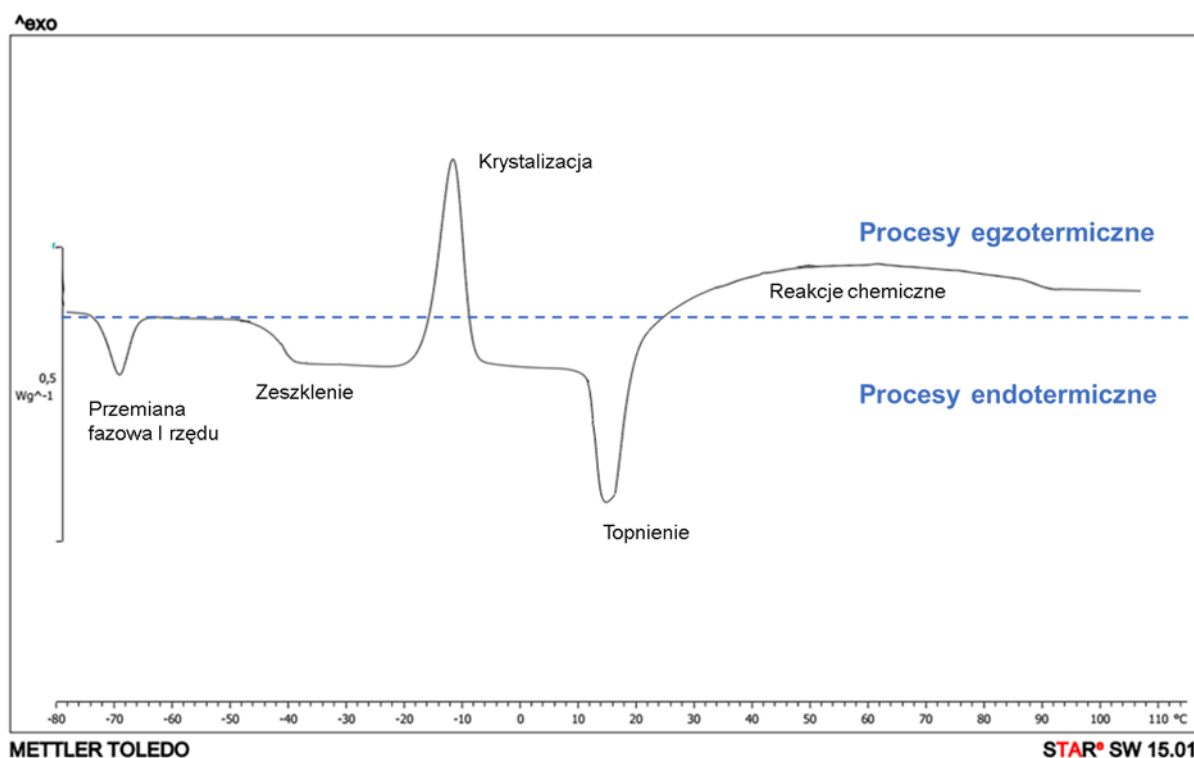
Skaningowa kalorymetria różnicowa pozwala w szerokim zakresie zbadać jakim przemianom fizycznym ulega materiał poddany działaniu temperatury. Za jej pomocą można zaobserwować:²¹⁶

- Topnienie bez rozpadu próbki – pik endotermiczny;
- Topnienie z egzotermicznym rozpadem powstającej fazy ciekłej – ostry pik endotermiczny z rozmytym pikiem egzotermicznym;
- Topnienie z endotermicznym rozpadem powstającej fazy ciekłej – ostry pik endotermiczny z rozmytym pikiem endotermicznym;
- Krystalizację – pik egzotermiczny;
- Polimorfizm – piki endotermiczne;
- Zesklenie – przebieg krzywej DSC;
- Odparowanie, desorpcję, sublimację – rozmyte piki endotermiczne.

Ponadto skaningowa kalorymetria różnicowa może być wykorzystywana do badania entalpii rozpuszczania, utleniania i kilku innych procesów chemicznych.^{217,218,219,220}

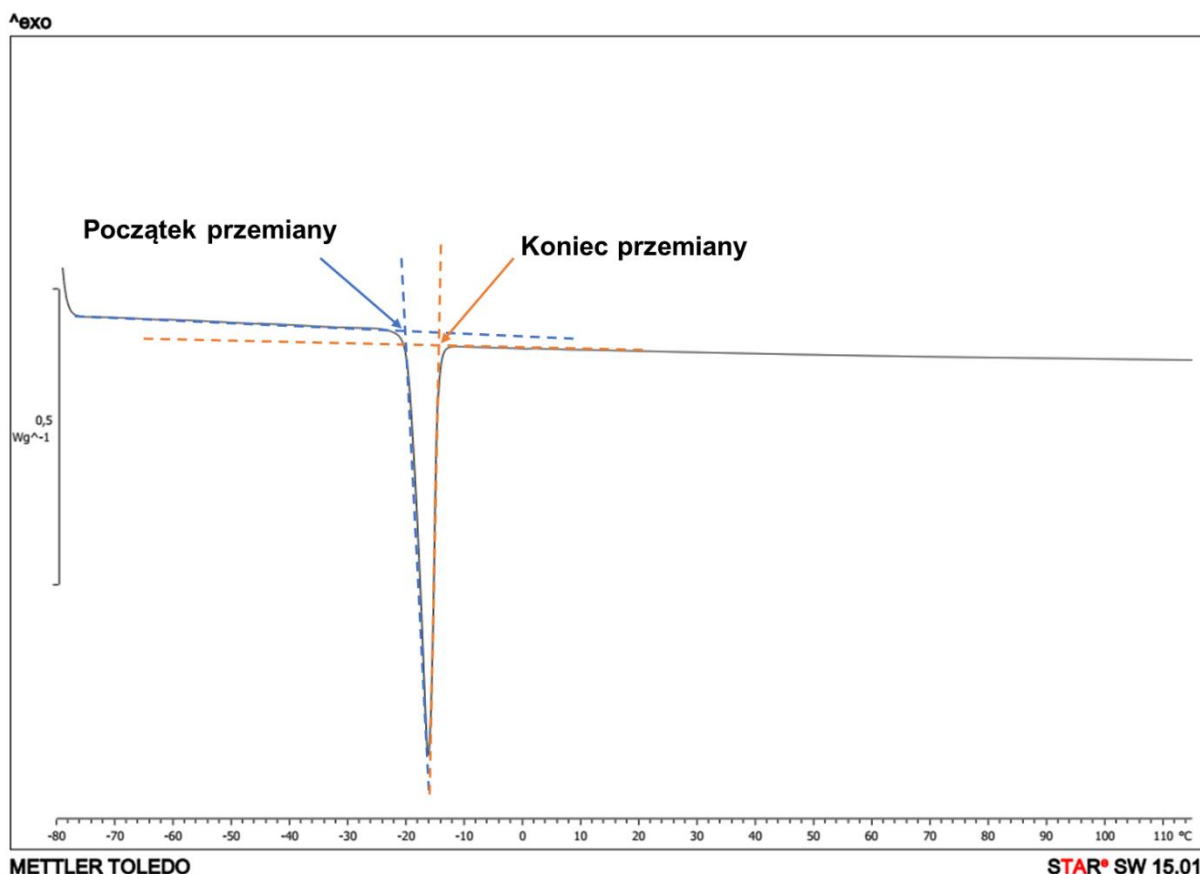
Diagram fazowy

W wyniku pomiaru wykonanego metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej, otrzymujemy termogram z krzywą DSC (Rys. 6). Krzywa ta obrazuje zależność zmierzonej różnicy prędkości przepływu ciepła od temperatury lub czasu. W pomiarach można stosować warunki izotermiczne lub prowadzić eksperyment w warunkach narastającej lub malejącej ze stałą szybkością temperatury. Szybkości grzania i chłodzenia programuje się dla danego eksperymentu i są one niezależne od zmian właściwości próbki.



Rys. 6 Przykładowy termogram z krzywą DSC otrzymany dla soli organicznej.

Na termogramach DSC możemy w zależności od rodzaju przemiany wyróżnić odcinki quasi-liniowe oraz takie elementy jak tzw. stopnie (charakterystyczne dla zeszklenia i odszklenia) i piki (pojawiające podczas topnienia, krystalizacji czy odparowywania próbki). Na podstawie położenia odcinków quasi-liniowych wyznacza się linię bazową dla danej krzywej. Aby wyznaczyć temperaturę danej przemiany, należy wykreślić dwie styczne prowadzące przez punkty przegięcia wstępującej i zstępującej części piku krzywej DSC. Styczne te przecinają się z linią bazową wyznaczając początek i koniec piku, czyli odpowiednio temperaturę początku (onset) i końca (endset) przemiany, której odpowiada dany pik (Rys. 7).

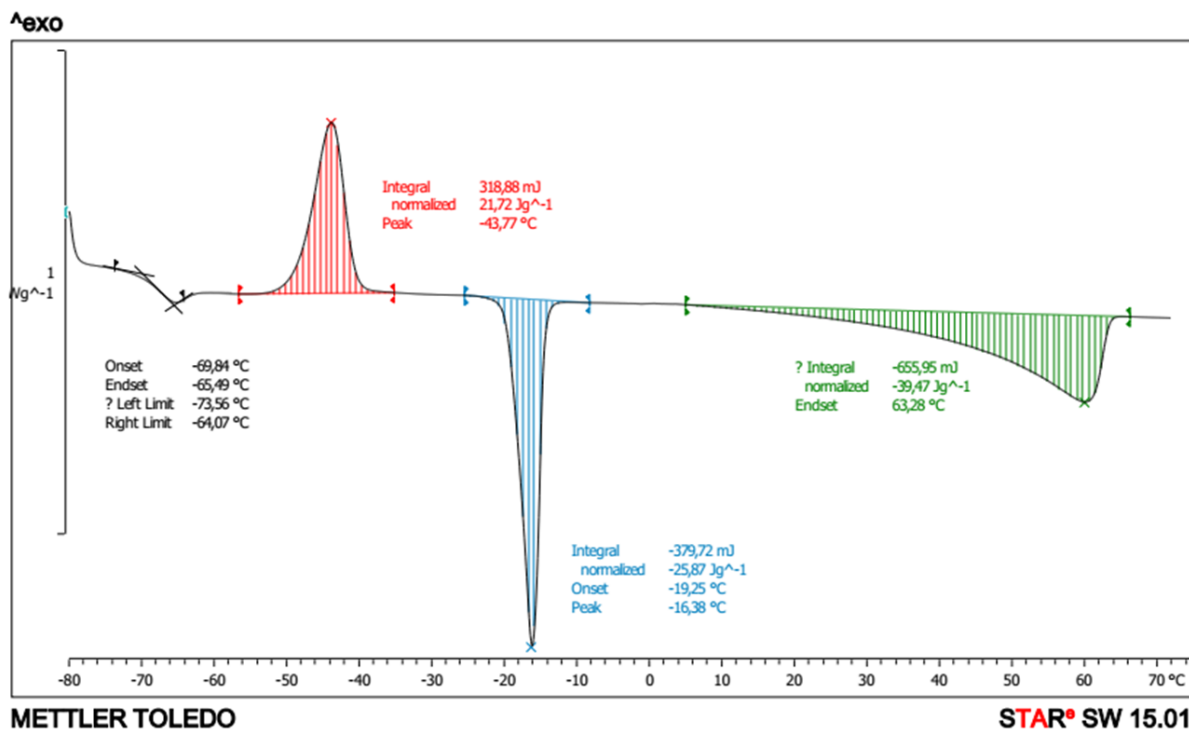


Rys. 7 Wyznaczanie temperatury początku i końca przemiany dla piku pochodzącego od topnienia związku.

Pole powierzchni danego sygnału odpowiada efektowi cieplnemu zmierzonemu dla tej przemiany:

$$\Delta H = K \cdot A$$

W powyższym równaniu, ΔH oznacza zmianę entalpii towarzyszącą danej przemianie termicznej, K jest stałą kalorymetryczną, natomiast A oznacza wielkość piku odpowiadającego danej przemianie (pole powierzchni pod pikiem). Wartość stałej kalorymetrycznej zależy od zastosowanego urządzenia pomiarowego, można ją wyznaczyć używając wzorcowej próbki o znanej entalpii przejść termicznych.²¹⁸ Entalpia przemiany takiej jak topnienie czy krystalizacja jest wyrażona w dżulach [J], a jeśli znamy dokładną masę badanej próbki, wartość ta może zostać znormalizowana do dżuli/gram [J/g]. Dla przejścia w stan szklisty, można natomiast wyznaczyć wartość zmiany pojemności cieplnej przy zeszkleniu (ΔC_p) (Rys. 8).



Rys. 8 Wyznaczanie wartości efektów cieplnych zachodzących przemian dla próbki soli organicznej na podstawie krzywej DSC.

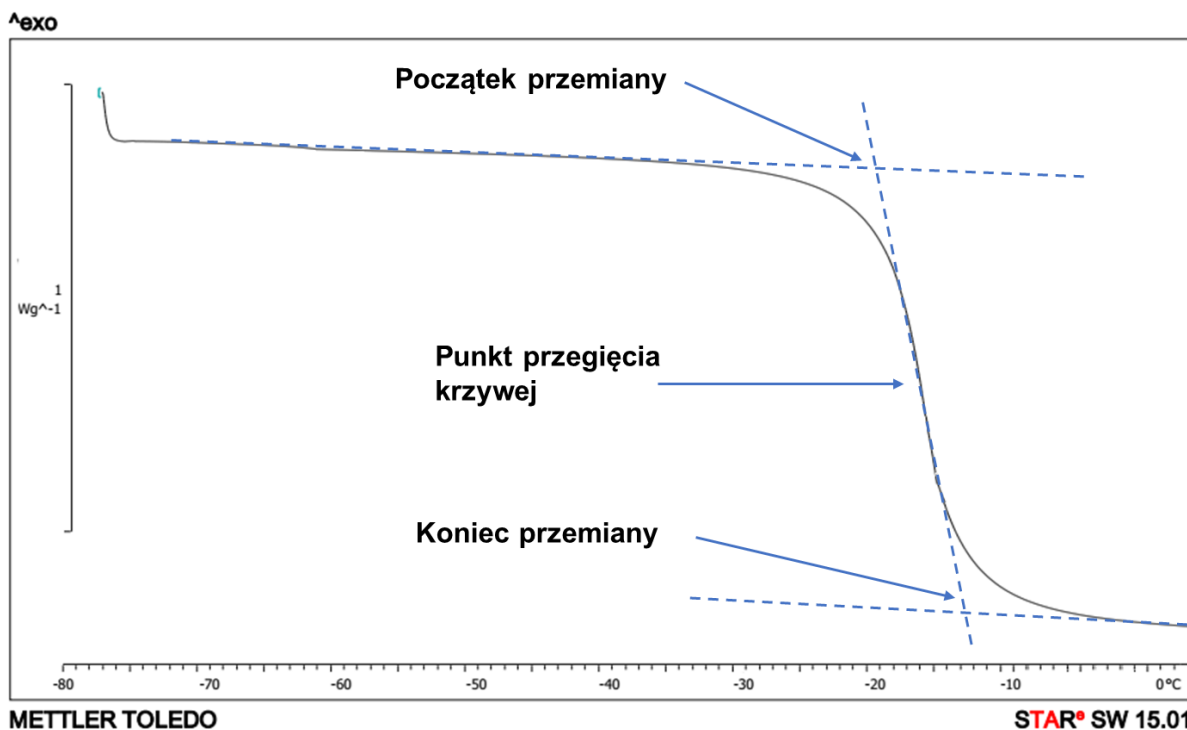
Temperatura zeszklenia

Poza typowymi przejściami fazowymi, takimi jak topnienie czy krystalizacja, za pomocą DSC możemy również obserwować bardziej subtelne przejścia fazowe, jakim jest na przykład zeszklenie i odszklenie. Zeszklenie związku może zajść wówczas, kiedy podnosimy temperaturę bezpostaciowego ciała stałego.

Temperatura, w której dla danego związku następuje przejście ze stanu ciekłego lub plastycznego w stan szklisty zeszklenia (lub na odwrót) nazywamy temperaturą zeszklenia (T_g). Temperatura zeszklenia związana jest z ruchliwością segmentów makrocząsteczek, a przejściu w stan szklisty towarzyszy nieliniowy wzrost lepkości substancji. Zeszklenie jest zaliczane do przemian fazowych II rzędu. Oznacza to, że w przeciwieństwie do topnienia czy krystalizacji nie towarzyszy jej dający się zmierzyć energetyczny efekt cieplny. Można natomiast zaobserwować skokową zmianę pojemności cieplnej związku C_p , współczynnika ściśliwości izotermicznej oraz współczynnik rozszerzalności cieplnej.^{217,221,222} Procesem odwrotnym dla zeszklenia jest odszklenie. Zachodzi ono jednak najczęściej przy innej temperaturze, w zależności od przeszłości termicznej materiału.²²³

Duża zmiana pojemności cieplnej związku powoduje odchylenie linii bazowej na krzywej DSC w postaci charakterystycznego stopnia (Rys. 9). Przyjmuje się, że punkt przegięcia tego stopnia wyznacza temperaturę zeszklenia związku. Temperatury początku

i końca stopnia (odpowiednio: onset i endset), przyjmuje się za temperatury początku i końca przemiany. Wyznacza się je jako punkty przecięcia stycznej do punktu przegięcia ze stycznymi do linii bazowej (Rys. 9).²²¹



Rys. 9 Wyznaczanie temperatury zeszklenia.

Jeśli dany związek posiada również określoną temperaturę topnienia, to jest ona zawsze wyższa niż jego temperatura zeszklenia. Dalsze ogrzewanie próbki pozostającej w stanie szklistym, prowadzi do obniżenia lepkości bezpostaciowego ciała stałego. Dzięki temu, dla odpowiednio niskiej wartości lepkości, cząsteczki związku mogą uzyskać wystarczającą swobodę ruchu, aby samorzutnie przekształcić się w postać krystaliczną. Może to zostać zaobserwowane na krzywej DSC jako charakterystyczny, egzotermiczny sygnał pochodzący od tzw. zimnej krystalizacji związku występujący często tuż przed spodziewaną temperaturą topnienia substancji.²¹⁷ Taki przebieg krzywej DSC, jest bardzo powszechny dla cieczy jonowych, które wykazują silną tendencję do przechładzania i występowania w postaci lepkich cieczy w temperaturach poniżej swojej temperatury krzepnięcia.

Temperatura rozpadu – górna granica zakresu ciekłości

Za górną granicę zakresu ciekłości przyjmuje się zazwyczaj temperaturę wrzenia danej substancji. Jednak ze względu na niską prężność par związków jonowych, dla cieczy jonowych i innych soli organicznych zakres ciekłości ogranicza temperatura rozpadu termicznego danego związku. Co prawda wykazano już, że niektóre, charakteryzujące się dużą

stabilnością termiczną, ciecze jonowe są możliwe do odparowania pod wpływem bardzo surowych warunków temperatury i ciśnienia. Co więcej, wykazano że mieszaniny takich cieczy jonowych mogą zostać rozdzielone przez destylację.²²⁴ Od stabilności termicznej IL zależy również czy dana ciecz może być wykorzystywana do danych zastosowań wymagających użycia stosunkowo wysokich temperatur.

Miarę stabilności termicznej związku stanowi temperatura, w której rozpoczyna się jego rozpad. Zależy ona od tego, jaką właściwość związku ulegającą zmianie wraz z jego rozpadem będziemy badać oraz od warunków prowadzenia samego pomiaru – w szczególności od szybkości ogrzewania próbki. Badania stabilności termicznej można prowadzić zarówno w atmosferze obojętnej (np. N₂, Ar), utleniającej (O₂ lub powietrze) lub w atmosferze innych gazów (np. CO₂). Zastosowana atmosfera pomiaru często wywiera znaczny wpływ na przebieg procesu rozpadu badanych substancji. Na przykład obecność tlenu ułatwia rozpad związków organicznych, ponieważ może on występować w roli inicjatora reakcji wolnorodnikowych.

Analiza termogravimetryczna (TGA) jest metodą analizy termicznej używaną do pomiarów stabilności termicznej próbki w funkcji rosnącej temperatury lub w funkcji czasu dla danej, stałej temperatury.²²⁵ Za pomocą TGA można badać wszystkie zjawiska, które zachodzą pod wpływem temperatury i wiążą się ze zmianą masy substancji. Są to przede wszystkim procesy fizyczne, takie jak parowanie, sublimacja, absorpcja, adsorpcja czy desorpcja oraz zjawiska chemiczne – między innymi chemisorpcja, rozpuszczanie, rozpad, utlenianie lub redukcja.²²⁵

Podczas analizy próbka znajdująca się na szalce jest stale, precyzyjnie ważona podczas ogrzewania i może ona tracić swoją masę na jeden z trzech sposobów: (i) poprzez reakcje chemiczne, (ii) uwolnienie zaadsorbowanych cząsteczek lub (iii) rozpad termiczny – wystąpienie któregokolwiek z powyższych wskazuje na utratę stabilności termicznej. Wynikiem pomiaru termogravimetrycznego jest krzywa termogravimetryczna (krzywa TGA). Krzywa ta przedstawia zależność masy próbki od czasu i/lub temperatury pomiaru. Na wykres często nanosi się również drugą krzywą, będącą pierwszą pochodną uzyskanych wyników co pozwala na dokładne określenie punktu przegięcia krzywej TGA.

Sole organiczne charakteryzują się zazwyczaj wysoką stabilnością termiczną, jednak obecność organicznych kationów ogranicza ją do 350°C. W takich temperaturach, jeśli rozpad termiczny związku nie nastąpił wcześniej, w warunkach beztlenowych zachodzi piroliza większości kationów organicznych obecnych w cieczach jonowych.²⁰³ Rozpad cieczy

jonowych zachodzi jednak zazwyczaj w niższych temperaturach, poprzez różnego rodzaju fragmentację i eliminację podstawników.²²⁶ Porównując stabilności termiczne soli organicznych o tym samym kationie i różnych anionach, jest ona odwrotnie proporcjonalna do tendencji danego anionu do tworzenia stabilnego połączenia X-alkil. Generalna tendencja pokazuje wzrastającą stabilność termiczną związków zawierających aniony $\text{Cl}^- < [\text{BF}_4]^- \sim [\text{PF}_6]^- < [\text{NTf}_2]^-$.¹⁰⁴ Sole organiczne zawierające słabo nukleofilowe aniony charakteryzujące się zazwyczaj wyższą stabilnością termiczną.^{60,65,202,204,205}

Wpływ wielkości i symetrii jonów na właściwości fizyczne soli

Właściwości soli organicznych różnią się znacznie w zależności od dobranych anionów i kationów. Temperatura topnienia i bezpośrednio zależny od niej zakres ciekłości zależą w głównej mierze od struktury danej soli. Obniżenie temperatury topnienia danego związku można osiągnąć poprzez modyfikację struktury jednego lub obu jonów wchodzących w skład danej soli, w taki sposób aby obniżyć ich symetrię i zwiększyć delokalizację ładunku i w ten sposób zmniejszyć upakowanie jonów oraz energię sieci krystalicznej. Wprowadzenie takich zmian w strukturze soli powoduje jednakże zmiany innych właściwości (np. lepkości, gęstości), co nie zawsze okazuje się być korzystne i pożądane dla danego związku. W przypadku związków jonowych, główne oddziaływanie pomiędzy jonami w związku opisuje prawo Coulomba:

$$E_c = \frac{MZ^+Z^-}{4\pi\epsilon_0r^2}$$

w powyższym równaniu M oznacza stałą Madelunga, stosowaną do wyznaczania potencjału elektrostatycznego pojedynczych jonów w kryształach, Z^+ oraz Z^- oznaczają odpowiednio ładunek kationu i anionu, ϵ_0 to przenikalność elektryczna próżni, a r oznacza odległość między danymi jonami.

Z powyższego równania wynika, że całkowita energia sieci krystalicznej soli organicznej zależy jest wprost proporcjonalna do efektywności upakowania jonów w danym kryształach soli (wyrażonej przez stałą Madelunga) i ładunków tych jonów oraz odwrotnie proporcjonalna do odległości między poszczególnymi anionami i kationami.

Biorąc pod uwagę powyższe założenia, w celu otrzymania soli organicznej o niskiej temperaturze topnienia, pary jonów należy dobierać w taki sposób, aby łączyć ze sobą duże niesymetryczne jony o ładunkach ± 1 . Duży rozmiar jonów wspierają większą delokalizację ładunku oraz umożliwiają utrzymywanie dużej odległości między jonami (r). Im słabsze

oddziaływania kulombowskie w sieci krystalicznej związku, tym niższa jest jego temperatura topnienia. Obliczono na przykład, że aby otrzymać sól będącą cieczą w temperaturze pokojowej, jej anion powinien charakteryzować się promieniem jonowym większym niż 3,4-4 Å.²²⁶ Analogiczna zależność występuje oczywiście również dla kationów. Wielkość kationów w solach organicznych zwiększa się zazwyczaj poprzez wydłużenie łańcuchów alkilowych będących podstawnikami w danym kationie. Długie łańcuchy alkilowe wykazują zazwyczaj pewną elastyczność konformacyjną. W niektórych przypadkach wiele stopni swobody obrotu podstawnika prowadzi wręcz do występowania stałych przejść polimorficznych w temperaturach poniżej temperatury topnienia danego związku.^{212,213,227}

Na temperaturę topnienia związku można również wpłynąć poprzez zwiększenie delokalizacji ładunków jonów lub izolację regionów obdarzonych ładunkiem.¹⁰⁴ Dlatego symetria jonów, a w szczególności kationów, ma bardzo duży wpływ na temperaturę topnienia soli. Wysoka symetria umożliwia lepsze i bardziej wydajne upakowanie jonów w sieci krystalicznej, co sprzyja wzrostowi temperatury topnienia związku. Analogicznie, zmniejszenie symetrii danego jonu zapobiega idealnemu ścisłemu wypełnieniu sieci krystalicznej, co prowadzi do zmniejszenia jej energii i w konsekwencji do obniżenia temperatury topnienia związku.¹⁰⁴ Warto jednak zauważyć, że w przypadku związków jonowych, nie możemy rozważać kationu i anionu jako osobnych indywiduów chemicznych i rozpatrywać osobno ich wpływ na temperaturę topnienia soli. Oddziaływania, takie jak na przykład warstwowe pomiędzy elektronami π układów aromatycznych, wiązania wodorowe czy oddziaływanie kation – pierścień aromatyczny, mają również istotny wpływ na właściwości związku jonowego i mogą spowodować wzrost jego temperatury topnienia.^{228,229}

Modyfikowanie temperatury topnienia soli organicznych poprzez tworzenie mieszanin

Alternatywną metodą obniżenia temperatury topnienia związku jest wytworzenie jego mieszaniny eutektycznej. W przypadku cieczy jonowych bardzo dobrze znane są mieszaniny soli halogenkowych z kwasami Lewisa (takimi jak na przykład AlCl_3). Złożone aniony powstające w wyniku zmieszania takich związków prowadzą do zmniejszenia temperatury topnienia cieczy jonowej.²³⁰ Do znacznego obniżenia temperatury topnienia układu przyczynić się może również obecność kilku różnych anionów.

Koncepcja mieszanin eutektycznych była znana w chemii dla wielu mieszanin związków o ściśle określonych temperaturach topnienia na długo przed wprowadzeniem do niej pojęcia cieczy jonowych. Stosowanie mieszanin eutektycznych stopionych soli jest szeroko

stosowane w chemii nieorganicznej w celu uzyskania niższej temperatury topnienia. Jednak, pomimo że mieszaniny cieczy jonowych z innymi rozpuszczalnikami organicznymi (również mieszaniny eutektyczne) są przedmiotem wielu badań,^{231,232,233,234} wyznaczanie punktu eutektycznego i analiza takich układów składających się wyłącznie z cieczy jonowych nie były prawie wcale podejmowane.⁶⁴

2. Mieszaniny soli organicznych

Pod pojęciem mieszaniny rozumiemy układ co najmniej dwóch pierwiastków lub związków chemicznych, zmieszanych w dowolnym stosunku i wykazujących swoje indywidualne właściwości. Ze względu na swój jonowy charakter, mieszaniny soli różnią się jednak od mieszanin innych związków. Przede wszystkim ze względu na to, że każda sól składa się z co najmniej jednego rodzaju kationu, jak i jednego rodzaju anionu, a żaden z nich nie może zostać wyizolowany bez drugiego. Dlatego mimo występowania dwóch, oddzielnych indywiduów chemicznych, same w sobie nie mogą być nazywane mieszaninami. Mieszaniny soli organicznych można podzielić ze względu na ilość różnych jonów, które w niej występują, ale też ze względu na ilość soli które zostały wykorzystane do jej przygotowania. Ze względu na różnice w nazewnictwie mieszanin cieczy jonowych spotykane w literaturze, konwencja przyjęta w niniejszej rozprawie została przedstawiona poniżej (Tabela 2).

Tabela 2. Nazewnictwo mieszanin cieczy jonowych przyjęte w przedstawionej pracy.

Mieszanina	Skrót	Ilość związków	Ilość jonów	Nazwa
-	[A][X]	1	2	Czysta sól
[A][X] + [A][Y] lub [A][X] + [B][X]	[A][X][Y] lub [A][B][X]	2	3	Mieszanina dwuskładnikowa
[A][X] + [B][Y]	[A][B][X][Y]	2	4	Mieszanina dwuskładnikowa – czterojonowa
[A][X] + [B][X] + [B][Y] lub [A][X] + [A][Y] + [B][Y] lub [A][X] + [A][Y] + [A][Z] lub [A][X] + [B][X] + [C][X]	[A][B][X][Y] lub [A][X][Y][Z] lub [A][B][C][X]	3	4	Mieszanina trójskładnikowa – czterojonowa

W badaniach przedstawionych w poniższej pracy rozważane były głównie dwa rodzaje mieszanin – mieszaniny składające się z dwóch soli o jednym wspólnym jonie, dające

w rezultacie układ, w którym występują trzy różne jony (mieszaniny dwuskładnikowe) oraz mieszaniny dwóch soli bez wspólnego jonu, tworzące układ, w którym występują cztery różne jony (mieszaniny dwuskładnikowe – czterojonowe).

2.1 Roztwory doskonałe

Roztworem doskonałym nazywamy taki roztwór, dla którego podczas tworzenia nie zachodzą żadne zmiany w stanie molekularnym składników mieszaniny, nie występuje dysocjacja, asocjacja oraz nie zachodzą żadne reakcje chemiczne. Podczas mieszania nie występuje więc zmiana entalpii, nie jest pobierane ani oddawane ciepło oraz nie obserwujemy zmiany objętości. Dzieje się tak w przypadku, gdy oddziaływania pomiędzy cząsteczkami rozpuszczalnika są znacząco podobne do oddziaływań obserwowanych dla substancji rozpuszczonej. Prawo Raoult'a jest to równanie określające skład pary nasyconej nad cieczą o znanym składzie:

$$P_A = P_A^0 \cdot x_A^l$$

gdzie P_A oznacza ciśnienie cząstkowe, P_A^0 oznacza ciśnienie pary nasyconej czystej substancji ciekłej A w tej samej temperaturze, a x_A^l oznacza ułamek molowy składnika A w fazie ciekłej.

Mieszaniny cieczy, które spełniają prawo Raoult'a w całym zakresie składu od czystego składnika A do czystego składnika B nazywamy roztworami doskonałymi. Roztwory rzeczywiste wykazują natomiast dobrą zgodność z prawem Raoult'a jedynie wtedy, kiedy zawierają składniki o podobnym charakterze.

Roztwór doskonały można lepiej zdefiniować w oparciu o potencjał chemiczny. Dla roztworu idealnego można powiązać potencjał chemiczny substancji A, będącej składnikiem danej mieszaniny (μ_A) z potencjałem chemicznym tej samej substancji jako czystego związku (μ_A^*):

$$\mu_A = \mu_A^* + RT \ln x_A^l$$

Analogicznie, entalpia swobodna (energia swobodna Gibbsa) mieszania dla mieszaniny dwuskładnikowej (A + B) wynosić będzie:

$$\Delta G_{mix} = nRT(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

oraz doskonała entropia mieszania dla mieszaniny dwuskładnikowej (A + B) wynosić będzie:

$$\Delta S_{mix} = nR(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$$

co prowadzi do następującego wyrażenia na entalpię tworzenia mieszaniny, będącej roztworem doskonałym:

$$\Delta H_{mix} = \Delta G_{mix} + T\Delta S_{mix} = 0$$

W przypadku mieszania składników będących związkami jonowymi i pozostających w fazie ciekłej oznacza to, że wszystkie zmiany energii oddziaływań międzycząsteczkowych (przede wszystkim oddziaływania jon-jon) znoszą się wzajemnie. Jest to zasadnicza różnica pomiędzy roztworem doskonałym cieczy i roztworem doskonałym gazów, gdzie nie występują żadne oddziaływania międzycząsteczkowe. Idealne mieszanie jest całkowicie napędzane entropią.²³⁵

Właściwości roztworu, które są bezpośrednio termodynamicznie powiązane z przywołaną powyżej definicją roztworu doskonałego odnoszącą się do wartości potencjału chemicznego substancji i prawem Raoult'a, powinny zawsze zmieniać się liniowo ze zmieniającym się składem mieszaniny. Istnieje jednak wiele innych właściwości, takich jak na przykład właściwości spektroskopowe, które nie wykazują zależności liniowej z ułamkiem molowym składników mieszaniny w roztworze doskonałym.^{236,237,238} Kiedy jednak oczekiwane jest zachowanie takiej liniowej zależności, odchylenie od spodziewanej wartości można opisać funkcją nadmiarową.

2.2 Mieszanie cieczy jonowych

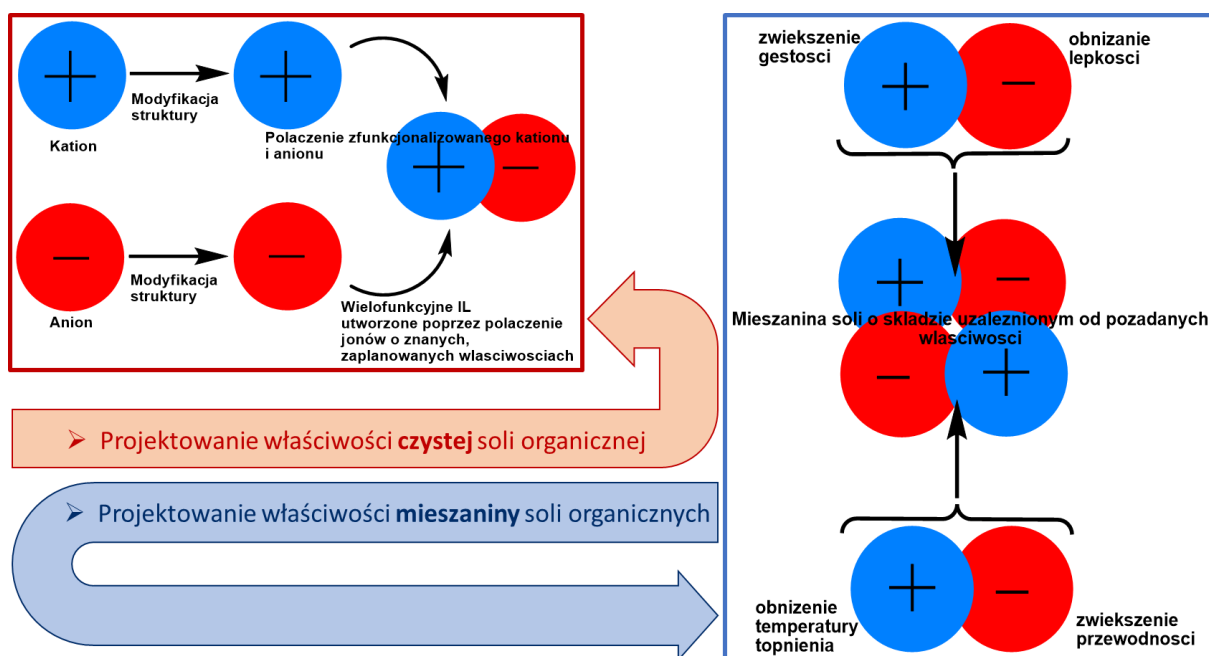
Jednym ze sposobów wpływania na właściwości cieczy jonowych jest stosowanie dodatków powszechnie dostępnych substancji o znanych właściwościach, takich jak na przykład rozpuszczalniki molekularne.^{231,232,233} Trzeba jednak pamiętać, że chociaż dodatek rozpuszczalnika molekularnego może wpłynąć na przykład na korzystne obniżenie lepkości cieczy jonowych, to jednocześnie może to prowadzić do zwiększonej lotności, a w konsekwencji do zmniejszonej stabilności termicznej całego układu. Ciekawą alternatywą dla może być jednak stosowanie mieszanin składających się wyłącznie ze związków jonowych.

Ze względu na skończoną liczbę możliwych kombinacji par kation-anion tworzących razem ciecz jonową, od dawna już stosuje się podejście zakładające tworzenie mieszanin cieczy jonowych w celu otrzymywania układów o preferowanych właściwościach. Stosowanie mieszanin cieczy jonowych pozwala rozszerzyć koncepcję tzw. „projektowalności” tych związków. Podejście może być stosowane ze względu na to, że dla wielu obecnie

rozwijanych zastosowań cieczy jonowych, takich jak na przykład zastosowanie jako rozpuszczalniki w syntezie organicznej,²³⁹ fazy stacjonarne w chromatografii gazowej²⁴⁰ czy różnorodne zastosowania w elektrochemii,^{241,242,243,244} nie jest konieczne, aby dana ciecz składała się z tylko jednego rodzaju kationów i anionów. Ponadto, uważa się, że tworzenie mieszanin cieczy jonowych może prowadzić do wprowadzenia dodatkowych, pożądanych właściwości do wyjściowych ILs, które mogą wzmacniać się nawzajem w zależności od dobranych kationów i anionów wchodzących w skład soli tworzących mieszaninę (Rys. 10).^{235,245,246}

Właściwości mieszaniny soli organicznych nie zawsze jednak mogą zostać oszacowane na podstawie właściwości czystych soli wchodzących w jej skład. Wpływ na to mają powstające w układzie nowe oddziaływania elektrostatyczne i dyspersyjne pomiędzy wszystkimi jonami obecnymi w mieszaninie i strukturą nowej fazy ciekłej.²⁴⁶

Dotychczas przeprowadzono stosunkowo niewiele badań dotyczących mieszanin cieczy jonowych. Niedermeyer i in.²³⁵ w 2012 roku przedstawili bardzo wyczerpującą pracę poświęconą mieszaninom cieczy jonowych. Autorzy przedstawili w niej zbiór wyników i teorii dotyczących termodynamiki, właściwości fizycznych i chemicznych oraz zastosowania mieszanin cieczy jonowych.



Rys. 10 Projektowanie właściwości cieczy jonowych i ich mieszanin, na podstawie znanych właściwości jonów obecnych w układzie.

Poniżej przedstawiono przegląd dostępnych w literaturze wyznaczonych diagramów fazowych dla układów soli z kationami organicznymi (Tabela 3). Większość z tych związków klasyfikowana jest jako ciecze jonowe. Niemalże wszystkie charakteryzowane przez autorów układy są to mieszaniny dwuskładnikowe (o wspólnym kationie lub anionie), a stosowaną techniką doświadczalną była zazwyczaj skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC).

Tabela 3. Przegląd literaturowy diagramów fazowych wyznaczonych dla układów cieczy jonowych z kationem organicznym (T_{fus} : temperatura topnienia; T_g : temperatura zeszklenia; T_{eu} : temperatura topnienia mieszaniny eutektycznej; X_{eu} : skład mieszaniny eutektycznej). Na szaro zaznaczono diagramy fazowe skonstruowane i opisane w niniejszej pracy.

Układ	Składnik 1 (T_{fus} . [K])	Składnik 2 (T_{fus} . [K])	Charakterystyka diagramu fazowego	Źródło
	[C ₃ C ₁ pyrr][NTf ₂] (282)	[C ₄ C ₁ pyrr][NTf ₂] (256)	Mieszanina eutektyczna ($X_{eu}=50$ mol% [C ₄ C ₁ Pyrr][NTf ₂]; $T_{eu}=248.15K$)	247
	[C ₃ C ₁ pyrr][NTf ₂] (282)	[C ₆ C ₁ pyrr][NTf ₂] (274)	Nie określono (pomiary wykonane jedynie dla kilku mieszanin)	
	[C ₃ C ₁ pyrr][NTf ₂] (282)	[C ₂ C ₁ im][NTf ₂] (274)		
	[C ₃ C ₁ pyrr][NTf ₂] (282)	[P ₆₆₆₁₄][NTf ₂] ($T_g=198$)		
	[C ₂ C ₁ im]Cl (361)	[C ₄ C ₁ im]Cl (342)	Mieszanina eutektyczna ($X_{eu}=50$ mol% [C ₂ C ₁ im]Cl; $T_{eu}=315K$)	248
	[C ₂ C ₁ im]Cl (361)	[C ₄ C ₁ im]Cl (338)	Mieszanina eutektyczna ($X_{eu}=51.3$ mol% [C ₂ C ₁ im]Cl; $T_{eu}=319K$)	249
	[C ₃ C ₁ im][PF ₆] (312)	[C ₃ C ₁ py][PF ₆] (312)	Mieszanina eutektyczna	250
	[C ₃ C ₁ im][PF ₆] (312)	[C ₃ C ₁ pyrr][PF ₆] (383)	Mieszanina eutektyczna	
	[C ₃ C ₁ im][PF ₆] (312)	[C ₃ C ₁ pip][PF ₆] (368)	Mieszanina eutektyczna	
	[C ₃ C ₁ py][PF ₆] (312)	[C ₃ C ₁ pip][PF ₆] (368)	Mieszanina eutektyczna	
	[C ₃ C ₁ py][PF ₆] (312)	[C ₃ C ₁ pyrr][PF ₆] (383)	Mieszanina eutektyczna	
	[C ₃ C ₁ pyrr][PF ₆] (383)	[C ₃ C ₁ pip][PF ₆] (368)	Roztwór stały w całym zakresie stężeń	
	[C ₃ C ₁ im][PF ₆] (312)	[C ₁₂ C ₁ im][PF ₆] (326)	Mieszanina eutektyczna	
	[C ₃ C ₁ im][PF ₆] (312)	[N ₄₄₄₄][PF ₆] (520)	Mieszanina eutektyczna	
	[C ₃ C ₁ im][PF ₆] (312)	[P ₄₄₄₄][PF ₆] (497)	Mieszanina eutektyczna	
	[C ₁ py][NTf ₂] (317)	[C ₁ C ₁ pyrr][NTf ₂] (-)	Mieszanina eutektyczna ($X_{eu}=30$ mol% [C ₁ C ₁ pyrr][NTf ₂]; $T_{eu}=306.15K$)	
	[C ₂ C ₁ pyrr][N(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂] (431)	[C ₄ C ₁ pyrr][N(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂] (374)	Roztwór stały w całym zakresie stężeń	252
	[N _{1112(OH)}][C ₄ F ₉ SO ₃] (449)	[C ₄ C ₁ pyrr][C ₄ F ₉ SO ₃] (361)	Tworzenie związku pośredniego dla 33 mol% [C ₄ MPyrr][C ₄ F ₉ SO ₃]	
	[PPh ₄][NTf ₂] (407)	Cs[NTf ₂] (398)	Mieszanina eutektyczna ($X_{eu}=32.0$ mol% [PPh ₄][NTf ₂]; $T_{eu}=371.75K$)	253

	[C ₃ C ₁ pyrr][FSI] (264)	[C ₄ C ₁ pyrr][FSI] (255)	Nie określono (pomiar wykonany jedynie dla mieszanin równomolowych)	254
	[C ₃ C ₁ pyrr][TFSI] (283)	[C ₄ C ₁ pyrr][TFSI] (266)		
	[C ₂ py]Cl (390)	[C ₄ py]Cl (405)	Mieszanina eutektyczna (X _{eu} =21 mol% [C ₄ py]Cl; T _{eu} =349K)	255
	[C ₂ py]Br (396)	[C ₄ py]Br (380)	Mieszanina eutektyczna (X _{eu} =48 mol% [C ₄ py]Br; T _{eu} =343K)	
	[C ₁₄ C ₁ im][NTf ₂] (310)	[C ₁₆ C ₁ im][NTf ₂] (321)	Mieszanina eutektyczna (X _{eu} =40 mol% [C ₁₆ C ₁ im][NTf ₂]; T _{eu} =300K)	256
	[C ₁₆ C ₁ im][NTf ₂] (321)	[C ₁₈ C ₁ im][NTf ₂] (329)	Mieszanina eutektyczna (X _{eu} =57 mol% [C ₁₈ C ₁ im][NTf ₂]; T _{eu} =311K)	
	[C ₁₈ C ₁ im][NTf ₂] (329)	[C ₁₄ C ₁ im][NTf ₂] (310)	Mieszanina eutektyczna (X _{eu} =79 mol% [C ₁₄ C ₁ im][NTf ₂]; T _{eu} =304K)	
	[C ₁₈ C ₁ im][NTf ₂] (329)	[C ₂ C ₁ im][NTf ₂] (264)	Roztwór stały w całym zakresie stężeń	
	[C ₁₈ C ₁ im][PF ₆] (355)	[C ₂ C ₁ im][PF ₆] (335)	Roztwór stały w całym zakresie stężeń	
	[C ₁₈ C ₁ im]Cl (326)	[C ₂ C ₁ im]Cl (364)	Roztwór stały w całym zakresie stężeń	
Wspólny kation	[C ₂ C ₁ im][PF ₆] (335)	[C ₂ C ₁ im]Cl (361)	Mieszanina eutektyczna (X _{eu} =37.6 mol% [C ₂ C ₁ im]Cl; T _{eu} =312K)	249
	[C ₂ C ₁ im][PF ₆] (335)	[C ₂ C ₁ im][NO ₃] (316)	Mieszanina eutektyczna (X _{eu} =60.0 mol% [C ₂ C ₁ im][NO ₃]; T _{eu} =292K)	
	[C ₁ C ₁ im][4,5-diNO ₂ -Im] (372)	[C ₁ C ₁ im][4-NO ₂ -Tri] (359)	Mieszanina eutektyczna (X _{eu} =64 mol% [C ₁ C ₁ im][4-NO ₂ -Tri]; T _{eu} =339.65K)	22
	[C ₃ C ₁ pyrr][NTf ₂] (282)	[C ₃ C ₁ pyrr][dCa] (256)	Mieszanina eutektyczna (X _{eu} =75 mol% [C ₃ C ₁ pyrr][dCa]; T _{eu} =246.15K)	247
	[C ₃ C ₁ pyrr][NTf ₂] (285) ^a	[C ₃ C ₁ pyrr][FSI] (-)	Mieszanina eutektyczna (X _{eu} =70 mol% [C ₃ C ₁ pyrr][FSI]; T _{eu} =247.15K) dwa obszary występowania roztworów stałych	257
	[C ₄ C ₁ pyrr]Cl (474)	[C ₄ C ₁ pyrr]Br (477)	Mieszanina eutektyczna (X _{eu} =35.3 mol% [C ₄ C ₁ pyrr]Br; T _{eu} =464K)	213
	[C ₄ C ₁ pyrr]Cl (474)	[C ₄ C ₁ pyrr][BF ₄] (425)	Mieszanina eutektyczna (X _{eu} =44.7 mol% [C ₄ C ₁ pyrr][BF ₄]; T _{eu} =366K)	
	[C ₄ C ₁ pyrr]Br (477)	[C ₄ C ₁ pyrr][BF ₄] (425)	Mieszanina eutektyczna (X _{eu} =55.6 mol% [C ₄ C ₁ pyrr][BF ₄]; T _{eu} =394K)	
	[C ₂ C ₁ pyrr][NTf ₂] (364)	[C ₂ C ₁ pyrr][BF ₄] (339)	Mieszanina eutektyczna (X _{eu} =40.0 mol% [C ₂ C ₁ pyrr][BF ₄]; T _{eu} =322K)	
	[C ₄ C ₁ pyrr][N(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂] (374)	[C ₄ C ₁ pyrr][C ₄ F ₉ SO ₃] (361)	Mieszanina eutektyczna (X _{eu} =48.0 mol% [C ₄ C ₁ pyrr][N(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂]; T _{eu} =305K) dwa obszary występowania roztworów stałych	252

	[C ₂ C ₁ pyrr][N(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂] (431)	[C ₂ C ₁ pyrr][CF ₃ SO ₃] (384)	Mieszanina eutektyczna (X _{eu} =38.0 mol% [C ₂ C ₁ pyrr][N(C ₄ F ₉ SO ₂) ₂]; T _{eu} =357K) dwa obszary występowania roztworów stałych	
	[C ₃ C ₁ pyrr][FSI] (264)	[C ₃ C ₁ pyrr][TFSI] (283)	Nie określono (pomiar wykonany jedynie dla mieszanin równomolowych)	254
	[C ₄ C ₁ pyrr][FSI] (255)	[C ₄ C ₁ pyrr][TFSI] (266)		
	[C ₂ py]Cl (390)	[C ₂ py]Br (396)	Roztwór stały w całym zakresie stężeń	255
	[C ₄ py]Cl (405)	[C ₄ py]Br (380)	Roztwór stały w całym zakresie stężeń	
Mieszani na dwuskła- dnikowa – cztero- jonowa	[C ₂ C ₁ pyrr][NTf ₂] (364)	[C ₄ C ₁ pyrr][BF ₄] (425)	Mieszanina eutektyczna (X _{eu} =50.8 mol% [C ₄ C ₁ pyrr][BF ₄]; T _{eu} =274K)	213
	[C ₄ C ₁ im]Cl (338)	[HEA][HCOO] (185)	Mieszanina eutektyczna	258
	[C ₃ C ₁ pyrr][TFSI] (283)	[C ₄ C ₁ pyrr][FSI] (255)	Nie określono (pomiar wykonany jedynie dla mieszanin równomolowych)	254
	[C ₃ C ₁ pyrr][FSI] (264)	[C ₄ C ₁ pyrr][TFSI] (266)		
		[C ₂ py]Cl (390)	[C ₄ py]Br (380)	Mieszanina eutektyczna (X _{eu} =32 mol% [C ₄ py]Br; T _{eu} =350K)
	[C ₄ py]Cl (405)	[C ₂ py]Br (396)	Mieszanina eutektyczna (X _{eu} =64 mol% [C ₂ py]Br; T _{eu} =336K)	

Jak widać, z pośród przebadanych dotychczas układów, większość tworzy proste mieszaniny eutektyczne; trzy mieszaniny wykazują tworzenie mieszaniny eutektycznej z jednoczesną obecnością zakresów, w których składniki mieszają się ze sobą całkowicie w stanie stałym ($[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{NTf}_2]$ - $[\text{C}_3\text{C}_1\text{pyrr}][\text{FSI}]$, $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyrr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2]$ - $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyrr}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$ i $[\text{C}_2\text{C}_1\text{pyrr}][\text{N}(\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2)_2]$ - $[\text{C}_2\text{C}_1\text{pyrr}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$). Kolejnych siedem układów wykazywało całkowite mieszanie składników w stanie stałym – tworzyło roztwory stałe w całym zakresie składu. Ponadto, dla jednego układu ($[\text{N}_{1112}(\text{OH})][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$ - $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyrr}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$), zaobserwowano tworzenie się związku pośredniego po zmieszaniu składników mieszaniny w odpowiednim stosunku. Dane dla układów zbadanych w ramach przedstawionej pracy zostały w tabeli oznaczone szarym kolorem.

W literaturze można również znaleźć diagramy fazowe dla mieszanin dwuskładnikowych soli, będących powszechnie stosowanymi prekursorami cieczy jonowych (Tabela 4). Wszystkie przedstawione układy zostały dobrane w taki sposób, aby obie czyste substancje wchodzące w skład mieszaniny miały taki sam anion. Jeśli pomiędzy składnikami mieszaniny nie zachodziła żadna reakcja, tworzyły one najczęściej proste mieszaniny eutektyczne lub roztwory stałe w całym zakresie składu.

Tabela 4. Przegląd literaturowy diagramów fazowych wyznaczonych dla układów dwóch soli o takich samych anionach, powszechnie używanych w syntezie cieczy jonowych (T_{fus} : temperatura topnienia; T_{eu} : temperatura topnienia mieszaniny eutektycznej; X_{eu} : skład mieszaniny eutektycznej).

Składnik 1 (T_{fus} (°C))	Składnik 2 (T_{fus} (°C))	Charakterystyka diagramu fazowego	Źródło
Li[NTf ₂] (233)	Na[NTf ₂] (257)	Mieszanina eutektyczna ($X_{\text{eu}}=67.0$ mol% Li[NTf ₂]; $T_{\text{eu}}=180^\circ\text{C}$)	259
Na[NTf ₂] (257)	Rb[NTf ₂] (177)	Mieszanina eutektyczna ($X_{\text{eu}}=25.0$ mol% Na[NTf ₂]; $T_{\text{eu}}=158^\circ\text{C}$)	
K[NTf ₂] (199)	Cs[NTf ₂] (122)	Mieszanina eutektyczna (X_{eu} :nie podano; $T_{\text{eu}}=122^\circ\text{C}$)	
Li[NTf ₂] (233)	Rb[NTf ₂] (177)	Dwa punkty eutektyczne ($X_{\text{eu}1}=25.0$ mol% Li[NTf ₂], $T_{\text{eu}1}=148^\circ\text{C}$; $X_{\text{eu}2}=60.0$ mol% Li[NTf ₂], $T_{\text{eu}2}=153^\circ\text{C}$), zaobserwowano powstawanie związku pośredniego: LiRb(NTf ₂) ₂	
Li[NTf ₂] (233)	Cs[NTf ₂] (122)	Dwa punkty eutektyczne ($X_{\text{eu}1}=7.0$ mol% Li[NTf ₂], $T_{\text{eu}1}=112^\circ\text{C}$; $X_{\text{eu}2}=60.0$ mol% Li[NTf ₂], $T_{\text{eu}2}=159^\circ\text{C}$) zaobserwowano powstawanie związku pośredniego: LiCs(NTf ₂) ₂	
Li[NTf ₂] (233)	K[NTf ₂] (199)	Punkt eutektyczny ($X_{\text{eu}}=43.0$ mol% Li[NTf ₂]; $T_{\text{eu}}=150^\circ\text{C}$) zaobserwowano powstawanie związku pośredniego: Li ₃ K(NTf ₂) ₄	
Na[NTf ₂] (257)	K[NTf ₂] (199)	Punkt eutektyczny ($X_{\text{eu}}=25.0$ mol% Na[NTf ₂]; $T_{\text{eu}}=183^\circ\text{C}$) zaobserwowano powstawanie związku pośredniego: Na ₃ K(NTf ₂) ₄	

Na[NTf ₂] (257)	Cs[NTf ₂] (122)	Punkt eutektyczny ($X_{eu}=7.0$ mol% Na[NTf ₂]; $T_{eu}=110^{\circ}\text{C}$) zaobserwowano powstanie związku pośredniego: Na ₃ Cs(NTf ₂) ₄	
K[NTf ₂] (199)	Rb[NTf ₂] (177)	Roztwór stały w całym zakresie stężeń	
Rb[NTf ₂] (177)	Cs[NTf ₂] (122)	Roztwór stały w całym zakresie stężeń	
Li[FSA] (130)	K[FSA] (96)	Mieszanina eutektyczna ($X_{eu}=45.0$ mol% Li[FSA]; $T_{eu}=65^{\circ}\text{C}$)	260
Li[FSA] (130)	Cs[FSA] (113)	Mieszanina eutektyczna ($X_{eu}=40.0$ mol% Li[FSA]; $T_{eu}=58^{\circ}\text{C}$)	
K[FSA] (96)	Cs[FSA] (113)	Mieszanina eutektyczna ($X_{eu}=60.0$ mol% K[FSA]; $T_{eu}=60^{\circ}\text{C}$)	

Poniżej przedstawiono również tabelę z dostępnymi danymi literaturowymi dotyczącymi mieszanin trójskładnikowych-czterojonowych soli, będących powszechnie stosowanymi prekursorami cieczy jonowych o wspólnym anionie (Tabela 5). Pomimo złożonego składu, charakteryzują się one zazwyczaj jednym punktem, w którym tworzą potrójną mieszaninę eutektyczną. Są to najrzadziej badane układy, poza jedną publikacją Mirarabrazi i in.,²⁶¹ opisującą mieszaninę [C₄C₁pyrr]Br – [C₄C₁pyrr]Cl – [C₄C₁pyrr][BF₄], która charakteryzuje się jednym punktem eutektycznym dla mieszaniny trójskładnikowej oraz dwoma zakresami, w których mieszanina występuje jako roztwór stały, nie ma innych doniesień na temat diagramów fazowych mieszanin trójskładnikowych-czterojonowych cieczy jonowych.

Tabela 5. Przegląd literaturowy diagramów fazowych wyznaczonych dla układów trzech soli o takich samych anionach, powszechnie używanych w syntezie cieczy jonowych (T_{eu} : temperatura topnienia mieszaniny eutektycznej; T_p : temperatura perytektyczna).

Sole obecne w układzie	Charakterystyka diagramu fazowego	Źródło
Li[NTf ₂] - Na[NTf ₂] - K[NTf ₂]	Jeden potrójny punkt eutektyczny ($T_{eu}=154^{\circ}\text{C}$, $X_{Li[NTf_2]}=0.45$, $X_{Na[NTf_2]}=0.10$, $X_{K[NTf_2]}=0.45$) oraz jeden potrójny punkt perytektyczny ($T_p=158^{\circ}\text{C}$, $X_{Li[NTf_2]}=0.50$, $X_{Na[NTf_2]}=0.10$, $X_{K[NTf_2]}=0.40$)	262
Li[NTf ₂] - Na[NTf ₂] - Cs[NTf ₂]	Dwa potrójne punkty eutektyczne ($T_{eu1}=158^{\circ}\text{C}$, $X_{Li[NTf_2]}=0.60$, $X_{Na[NTf_2]}=0.10$, $X_{Cs[NTf_2]}=0.30$; $T_{eu2}=115^{\circ}\text{C}$, $X_{Li[NTf_2]}=0.05$, $X_{Na[NTf_2]}=0.05$, $X_{Cs[NTf_2]}=0.90$)	
Li[NTf ₂] - K[NTf ₂] - Cs[NTf ₂]	Dwa potrójne punkty perytektyczne ($T_{p1}=148^{\circ}\text{C}$, $X_{Li[NTf_2]}=0.50$, $X_{K[NTf_2]}=0.25$, $X_{Cs[NTf_2]}=0.25$; $T_{p2}=144^{\circ}\text{C}$, $X_{Li[NTf_2]}=0.30$, $X_{K[NTf_2]}=0.40$, $X_{Cs[NTf_2]}=0.30$)	
Na[NTf ₂] - K[NTf ₂] - Cs[NTf ₂]	Brak punktów inwariantnych	
Li[FSA] - Na[FSA] - K[FSA]	Jeden potrójny punkt eutektyczny ($T_{eu}=45^{\circ}\text{C}$, $X_{Li[FSA]}=0.30$, $X_{Na[FSA]}=0.40$, $X_{K[FSA]}=0.30$)	260
Li[FSA] - Na[FSA] - Cs[FSA]	Jeden potrójny punkt eutektyczny ($T_{eu}=38^{\circ}\text{C}$, $X_{Li[FSA]}=0.30$, $X_{Na[FSA]}=0.40$, $X_{Cs[FSA]}=0.30$)	
Na[FSA] - K[FSA] - Cs[FSA]	Jeden potrójny punkt eutektyczny ($T_{eu}=36^{\circ}\text{C}$, $X_{Na[FSA]}=0.40$, $X_{K[FSA]}=0.25$, $X_{Cs[FSA]}=0.35$)	

Li[FSA] - K[FSA] - Cs[FSA]	Jeden potrójny punkt eutektyczny $T_{eu}=36^{\circ}\text{C}$, $X_{\text{Li[FSA]}}=0.33$, $X_{\text{K[FSA]}}=0.33$, $X_{\text{Cs[FSA]}}=0.33$	260
	Jeden potrójny punkt eutektyczny $T_{eu}=39^{\circ}\text{C}$, $X_{\text{Li[FSA]}}=0.30$, $X_{\text{K[FSA]}}=0.35$, $X_{\text{Cs[FSA]}}=0.35$	263

Podobnie jak w przypadku publikacji skupiających się głównie na analizie samych diagramów fazowych dla mieszanin cieczy jonowych, liczba publikacji opisujących zmiany właściwości fizycznych mieszanin cieczy jonowych, bez dodatków innych związków chemicznych czy rozpuszczalników molekularnych jest ograniczona. Dostępne publikacje skupiają się zazwyczaj na badaniu krzywych topnienia,^{254,257} asocjacji cząstek,²⁶⁴ nanostruktur,²⁶⁵ właściwości transportowych i objętościowych.^{266,267} Na podstawie istniejących badań widać, że w większości przypadków mieszaniny cieczy jonowych zachowują się pod względem danej właściwości jak mieszaniny idealne i wykazują właściwości pośrednie dla odpowiednich właściwości czystych soli składowych w danej temperaturze, zmieniające się liniowo w zależności od składu mieszaniny.²⁶⁸

Istnieją jednak wyjątki od tej zasady. Finotello i in.,²⁶⁹ badając rozpuszczalność gazowego CO_2 , CH_4 i N_2 w mieszaninach imidazoliowych cieczy jonowych, odkryli wyższą rozpuszczalność gazowego N_2 w mieszaninie $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$ z $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ niż w czystych $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$ czy $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$. Podobnie Every i in.²⁶⁶ wykazali możliwość dodatniego odchylenia w przypadku przewodności dwuskładnikowych mieszanin cieczy jonowych. Badaną mieszaniną cieczy jonowych był układ $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OTf}] + [\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$, a wzrost przewodności można było zaobserwować w całym zakresie stosunków molowych tych dwóch związków. Istnieją również inne przykłady nieidealnego mieszania się cieczy jonowych, niepowiązane bezpośrednio z jedną konkretną właściwością mieszaniny.^{270,271} W przypadku mieszanin cieczy jonowych możliwe jest mieszanie niemal idealne. Z drugiej strony, jednak ze względu na ograniczoną liczbę badań prowadzonych nad takimi układami, obejmujących jedynie niewielką liczbę możliwych kombinacji cieczy jonowych nie można przyjąć, że tworzenie mieszanin idealnych jest powszechne i stosuje się w przypadku każdej mieszaniny cieczy jonowych.

2.3 Rodzaje układów heterogenicznych i ich diagramy fazowe

Zmiany stanu skupienia są jednym z przykładów przemian fazowych. Przez fazę rozumiemy jednorodną część układu chemicznego oddzieloną od pozostałych części wyraźnymi granicami międzyfazowymi. Każdy układ chemiczny określony jest przez liczbę faz oraz liczbę składników niezbędnych do zbudowania tego układu. Ilość faz oraz składników

jaka może występować w danym układzie jest zależna od temperatury czy ciśnienia. Zależność tę, dla układów pozostających w równowadze termodynamicznej, przedstawia reguła faz Gibbsa:

$$s = \alpha + 2 - \beta$$

gdzie s oznacza ilość stopni swobody, czyli zmiennych intensywnych, które możemy dowolnie zmieniać bez zmiany ilości składników α i ilości faz β w danym układzie, α oznacza ilość składników niezależnych, czyli minimalna ilość składników potrzebną do zbudowania układu, natomiast β oznacza ilość faz.

Zarówno dla każdego czystego związku, jak i dla mieszanin przechodzących różne przemiany fazowe, można wyznaczyć diagram fazowy.

Dla układu jednoskładnikowego ($\alpha = 1$; $\beta = 1$), zgodnie z regułą faz, $s = 2$. Oznacza to, że mamy dla tego układu dwa parametry wyznaczające jego stan. Tymi parametrami są ciśnienie p oraz temperatura T . Wykres fazowy ilustrujący przemiany fazowe w układzie będzie wykresem w układzie dwóch współrzędnych: ciśnienia p oraz temperatury T .

Dla układu dwuskładnikowego ($\alpha = 2$), jednofazowego ($\beta = 1$), zgodnie z równaniem Gibbsa, mamy największą ilość stopni swobody $s = 3$. Oznacza to, że układ dwuskładnikowy określony jest trzema parametrami: ciśnieniem p , temperaturą T i składem chemicznym (stężeniem molowym c , ułamkiem molowym lub atomowym x , etc.). Diagram fazowy dla takiego układu będzie więc wykresem trzech zmiennych: p , T , c . Często jednak takie diagramy fazowe przedstawia się w sposób uproszczony, przyjmując warunki izobaryczne lub izotermiczne. Każdy analizowany układ może zostać scharakteryzowany na podstawie wyglądu jego diagramu fazowego. Podział układów na poszczególne klasy i grupy został przedstawiony w tabeli poniżej (Tabela 6). Podział na poszczególne klasy i grupy, zależy od ilości składników w mieszaninie, ich właściwości oraz wzajemnej mieszalności. Wraz ze wzrostem ilości składników, znacząco wzrasta liczba możliwych układów, dlatego dla mieszanin trzech i czterech związków uwzględniono tylko najważniejsze typy układów.²⁷² Poniżej przedstawiono jeden ze stosowanych podziałów klasyfikacji związków i ich mieszanin, ze względu na ich diagramy fazowe.

Tabela 6. Klasyfikacja układów heterogenicznych na podstawie przejść fazowych ciecz – ciało stałe. (Źródło: Ref. [272]).

Ilość związków	Klasa	Grupa	Charakterystyka układu
1	I		Pojedyncze przejścia fazowe:
		a	Punkt potrójny poniżej ciśnienia atmosferycznego
		b	Punkt potrójny powyżej ciśnienia atmosferycznego
	II		Wielokrotne przejścia fazowe – przejścia polimorficzne:
		a	Wszystkie odmiany polimorficzne są stabilne
2	I		Składniki niemieszalne w fazie stałej:
		a	Składniki nie tworzą stechiometrycznego związku:
		a ₁	Składniki całkowicie mieszalne w fazie ciekłej
		a ₂	Składniki częściowo mieszalne w fazie ciekłej
		a ₃	Składniki niemieszalne w fazie ciekłej
		b	Składniki tworzą stechiometryczny związek:
		b ₁	Utworzony związek jest stabilny w temperaturach poniżej swojej temperatury topnienia
		b ₂	Rozpad termiczny związku następuje w temperaturze poniżej temperatury topnienia lub wraz z topnieniem związku
	II	a	Składniki całkowicie mieszalne w fazie stałej:
		a ₁	Składniki nie tworzą związku w stanie stałym:
		a ₂	Krzywa topnienia nie posiada maksimum lub minimum
		a ₂	Krzywa topnienia posiada maksimum lub minimum
	b	Składniki tworzą związek w stanie stałym	
	III		Składniki częściowo mieszalne w fazie stałej:
		a	Zbliżone wartości temperatur topnienia składników
b		Składniki znacznie różniące się temperaturą topnienia	
3	I		Składniki niemieszalne w fazie stałej:
		a	Składniki nie tworzą stechiometrycznego związku
		b	Składniki tworzą stechiometryczny związek:
		b ₁	Tworzenie związku binarnego
		b ₂	Tworzenie związku potrójnego
	II		Składniki mieszalne w fazie stałej:
		a	Składniki całkowicie mieszalne w fazie stałej
		b	Składniki częściowo mieszalne w fazie stałej

Zgodnie z powyższą klasyfikacją, diagramy fazowe mieszanin dwuskładnikowych można podzielić na trzy klasy, w zależności od mieszalności składników danego układu w stanie stałym. Klasa I odnosi się do układów związków niemieszalnych w fazie stałej, klasa

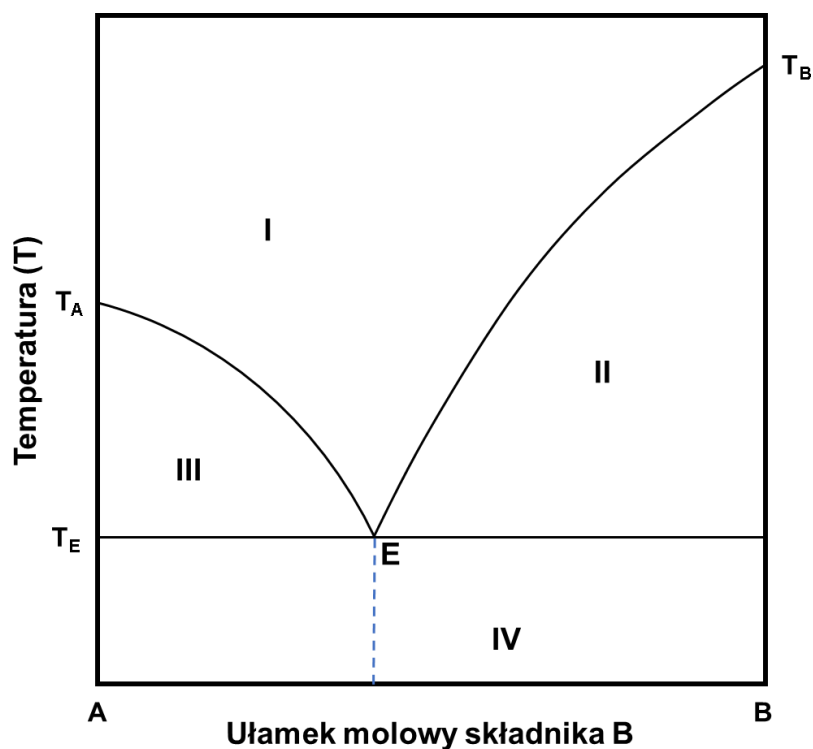
II do układów związków całkowicie mieszalnych w fazie stałej, natomiast klasa III jest klasą pośrednią pomiędzy I i II i odnosi się do układów, których składniki częściowo mieszają się w fazie stałej.²⁷²

Mieszaniny eutektyczne

W przypadku, gdy składniki mieszaniny są całkowicie mieszalne ze sobą w stanie ciekłym i nie mieszają się w stanie stałym (2-Ia₁), na ich izobarycznym diagramie fazowym obserwujemy charakterystyczne regiony, które odpowiadają różnym współistniejącym fazom (Rys. 11). Związki takie tworzą ze sobą proste mieszaniny eutektyczne.

Mieszaniny eutektyczne zachowują się jak stałe odpowiedniki mieszanin azeotropowych. Definiuje się je jako jednorodne mieszaniny dwóch lub więcej faz o odpowiednim stosunku molowym, które powoduje globalne minimum na krzywych topnienia diagramu fazowego. Temperatura eutektyczna jest więc najniższą możliwą temperaturą jaką mogą osiągnąć dane dwa składniki. Jest niższa zarówno od temperatur topnienia czystych związków, jak i mieszanin o dowolnym składzie innym od składu eutektycznego.^{273,274,275}

Na diagramie fazowym mieszaniny eutektycznej likwidus zaczyna się w punkcie odpowiadającym temperaturze topnienia czystego składnika macierzystego (T_S oraz T_R) i prezentuje postępujące obniżanie się temperatury topnienia tego składnika, dopóki jest on w nadmiarze, względem składu mieszaniny eutektycznej. Następnie przecina on linię solidusu w punkcie eutektycznym E. Temperatura topnienia dla mieszaniny w punkcie eutektycznym jest najniższa. Jest to jednocześnie więc najniższa temperatura, w której może jeszcze istnieć faza ciekła oraz najniższa temperatura pojawienia się fazy stałej. Obszar na wykresie oznaczony rzymską liczbą I oznacza zakres, w którym wszystkie składniki badanej próbki pozostają w stanie ciekłym. W obszarach II oraz III, substancja (R lub S) będąca w nadmiarze względem składu mieszaniny eutektycznej, pozostaje ciałem stałym występując jednocześnie z ciekłą, nasyconą mieszaniną R + S o składzie mieszaniny eutektycznej. Poniżej solidusu (obszar IV) nie ma już fazy ciekłej istnieje tam mieszanina czystych faz stałych.²⁷²



Rys. 11 Przykładowy diagram fazowy dla układu o typie 2-1a1.

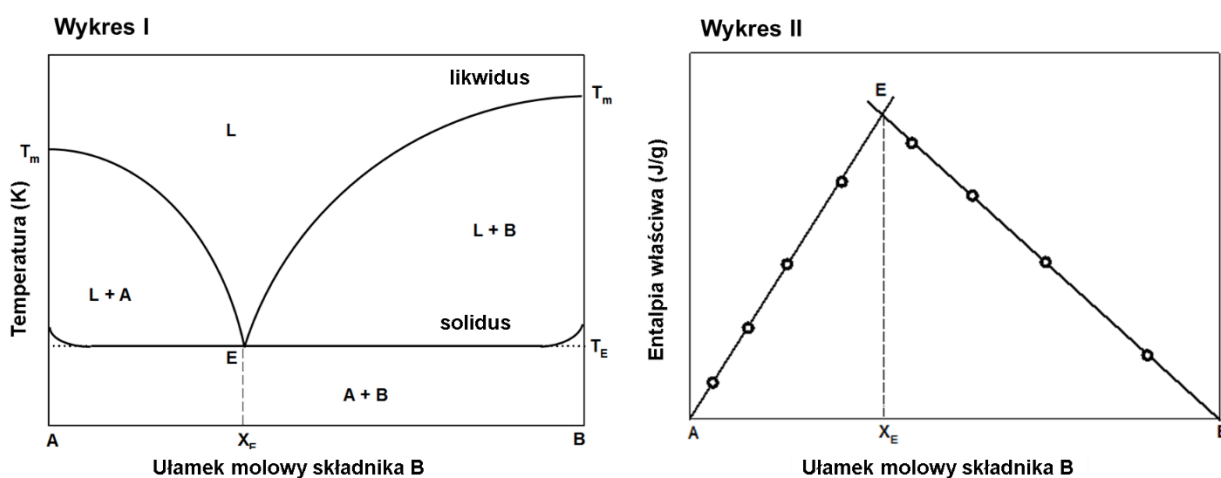
Powstawanie mieszanin eutektycznych było dobrze znanym zjawiskiem, na długo przed wprowadzeniem pojęcia cieczy jonowych do współczesnej chemii. Istnieje wiele przykładów powszechnie stosowanych mieszanin eutektycznych, które można najogólniej podzielić na różnego rodzaju stopy metali i inne mieszaniny. Dobrze znane przykłady mieszanin eutektycznych będących stopami to stopy eutektyczne do lutowania składające się najczęściej z cyny, ołowiu, a czasami srebra lub złota. Innymi przykładami mogą być ciekłe w temperaturze pokojowej stopy sodu i potasu stosowane jako chłodziwo w eksperymentalnych reaktorach jądrowych z szybkimi neutronami lub nietoksyczne zamienniki rtęci, takie jak galinstan. Najbardziej rozpowszechnionym przykładem mieszaniny eutektycznej nie będącej stopem metali jest mieszanina chlorku sodu i wody. Inne przykładowe układy o podtypie diagramu fazowego 2-1a to na przykład mieszaniny chlorku potasu i wody, siarczanu(VI) sodu i chlorku sodu czy chlorku srebra i chlorku potasu.²⁷²

W literaturze można znaleźć wiele diagramów fazowych otrzymanych dla mieszanin cieczy jonowych (w tym mieszanin eutektycznych) z substancjami obojętymi, takimi jak woda, alkohole, węglowodory itp.^{231,232,234} Niewiele jest jednak badań poświęconych mieszaninom samych cieczy jonowych. Może być to w pewnym stopniu spowodowane trudnościami związanymi z analizą takich układów, takimi jak oddziaływania jon-jon w układach zawierających co najmniej trzy różne jony, pochodzących z co najmniej dwóch

różnych związków czy analiza związków nie posiadających temperatury topnienia i charakteryzujących się jedynie temperaturą zeszklenia. W przeciwieństwie do związków niejonowych, z każdym nowym związkiem wprowadzanym do mieszaniny liczba składników wzrasta o dwa (anion i kation). Hipotetycznie może to więc prowadzić do zachodzenia w mieszaninie reakcji wymiany jonowej i tworzenia nowych związków.

Wyznaczanie punktu eutektycznego

W celu wyznaczenia punktu eutektycznego badanego układu dwuskładnikowego (A+B), należy przygotować serię mieszanin o stopniowo zmieniającym się stężeniu, od czystego składnika A do czystego składnika B, a następnie wykonać dla każdej z mieszanin analizę DSC. W niniejszej rozprawie, ocenę otrzymanych wyników oraz wyznaczenie punktu eutektycznego przeprowadzono zgodnie z procedurą literaturową,²⁷⁶ za pomocą izobarycznego diagramu fazowego oraz dla układów, dla których było to możliwe, za pomocą wykresu zależności ciepła przemiany fazowej mieszaniny eutektycznej od składu molowego mieszaniny. Przykłady obu wykresów dla mieszaniny dwuskładnikowej stosowanych do wyznaczenia punktu eutektycznego zostały zaprezentowane poniżej (Rys. 12).



Rys. 12 Dwie metody wyznaczenia punktu eutektycznego. Wykres I: izobaryczny diagram fazowy; Wykres II: zależność entalpii właściwej mieszaniny eutektycznej od składu badanej próbki.

Wyznaczanie składu mieszaniny eutektycznej przy pomocy wykresu zależności ciepła przemiany fazowej mieszaniny eutektycznej od składu molowego mieszaniny uważane jest za lepszą metodę, ze względu na jej prostotę i dokładność wyznaczenia punktu z przecięcia się dwóch linii prostych. Niestety nie udało się jej zastosować dla wszystkich badanych i prezentowanych w tej pracy mieszanin ze względu na zbyt małą liczbę próbek, w której zaobserwowano sygnał pochodzący od mieszaniny eutektycznej.

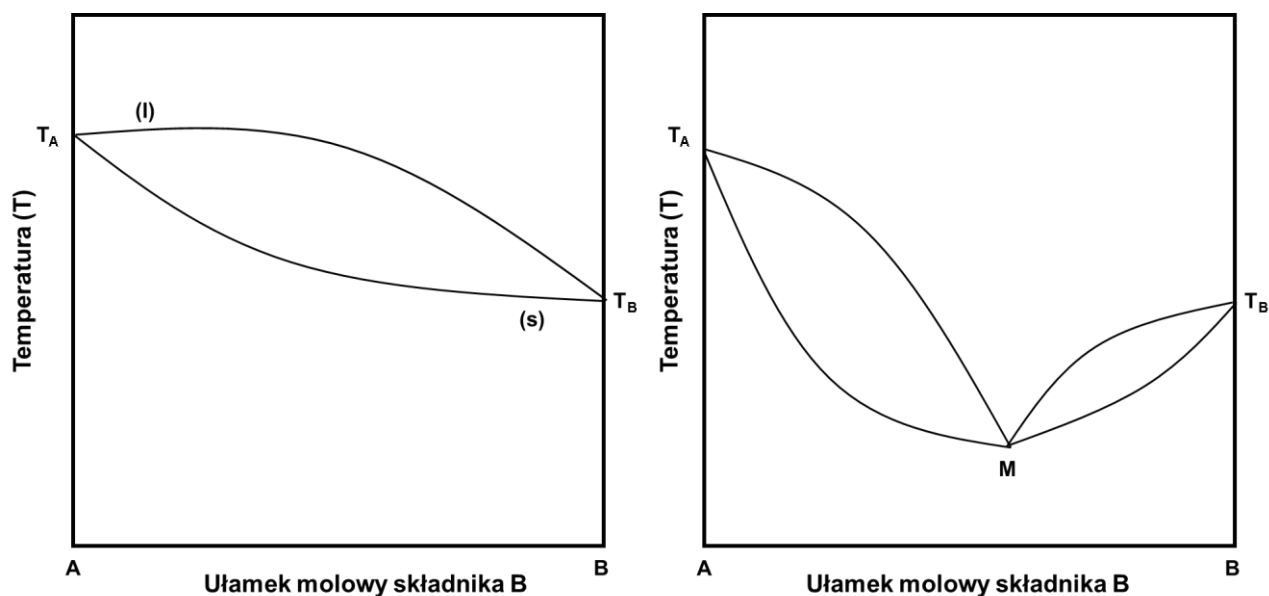
Inne typy układów

Dla mieszanin o typie diagramów fazowych 2-IIa, gdzie składniki mieszają się ze sobą całkowicie w fazie stałej, ale nie zachodzi pomiędzy nimi reakcja, obserwujemy wykresy odpowiadające obecności roztworów stałych (Rys. 13).

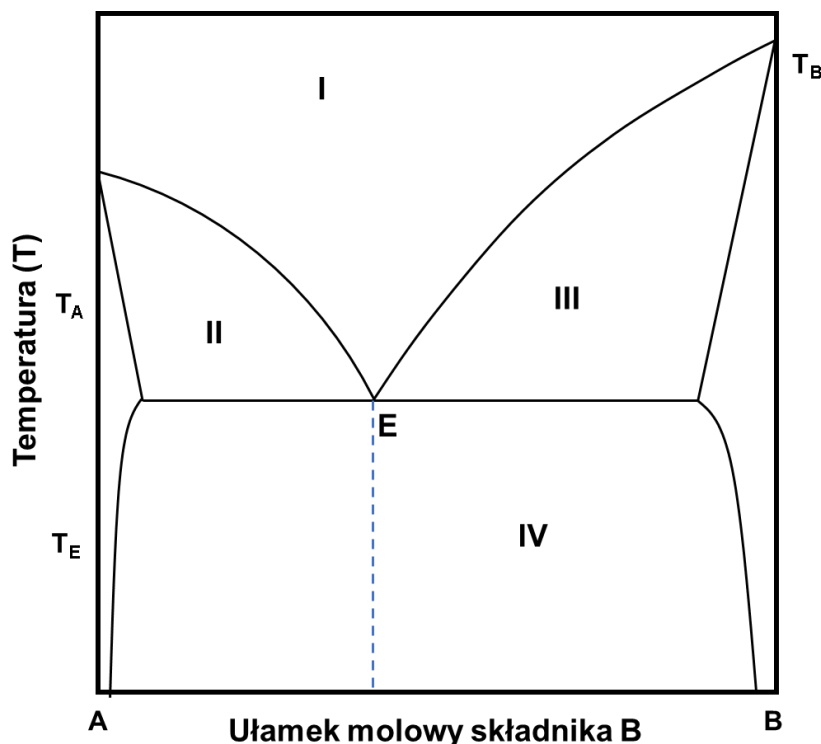
Roztwory stałe powstają w przypadku układów związków, które mieszają się ze sobą całkowicie w stanie stałym, w całym zakresie stężeń. Stałymi roztworami związków nieorganicznych są dobrze znane stopy metali, jednakże zjawisko to jest bardzo rzadkie w przypadku związków organicznych. Zachodzi ono, gdy (zgodnie z zasadami Hume-Rothery) substancja rozpuszczona i rozpuszczalnik mają podobne promienie atomowe, podobną strukturę krystaliczną oraz podobne wartości elektroujemności. W przypadku cieczy jonowych znanych jest zaledwie kilka przypadków powstawania roztworu stałego, a tylko jeden z nich został dotychczas w pełni scharakteryzowany krystalograficznie.²⁵⁰

Jeżeli temperatury topnienia mieszaniny, bez względu na jej skład, znajdują się pomiędzy temperaturami topnienia czystych składników, otrzymuje się diagram podzielony na trzy regiony. Obszar znajdujący się powyżej linii likwidusu i solidusu oznaczony jako (l), odpowiada roztworom nienasyconym składników, natomiast poniżej linii solidusu znajdujący się obszar roztworu stałego (s). Składniki mieszaniny o takim typie diagramu fazowego można rozdzielić poprzez krystalizację frakcyjną. Typowymi przykładami tego typu układów są mieszaniny chlorku sodu z chlorem srebra czy naftalenu z naft-2-olem.²⁷²

Jeśli składniki mieszaniny tworzą szereg roztworów stałych, a temperatury topnienia mieszanin leżą powyżej lub poniżej temperatur topnienia czystych składników, krzywa topnienia na otrzymanym diagramie fazowym posiada maksimum lub minimum (Rys. 13), przy czym układy charakteryzujące się występowaniem maksimum na krzywej topnienia występują bardzo rzadko. Minimum krzywej dla roztworu stałego zostało oznaczone na wykresie jako S. W tym punkcie, mieszanina stanowi pojedynczą, jednorodną fazę stałą, przez co różni się znacząco od punktu eutektycznego. Typowymi przykładami układów tworzących roztwory stałe, o krzywej topnienia posiadającej minimum są mieszaniny chlorek potasu-bromek potasu, arsen-antymon, złoto-srebro i azotan potasu-azotan sodu.²⁷²

Rys. 13 Diagram fazowy układu o typie 2-IIa₁ oraz 2-IIa₂.

Pośrednim typem układów są mieszaniny, których składniki mieszają się ze sobą w fazie jedynie częściowo. Układy tego typu przypominają zazwyczaj układy o typie 2-Ia₁, jednakże różnią się od nich występowaniem obszarów, w których składniki mieszaniny są ze sobą zmieszane w stanie stałym. Jeśli mieszalność składników w stanie stałym występuje jedynie w bardzo ograniczonym zakresie składu mieszaniny, odróżnienie od siebie układów typu 2-III i 2-Ia₁ może być bardzo trudne. Na diagramie fazowym takiego układu obserwujemy następujące obszary: I - Roztwór nienasycony czystych składników; II i III - Jednorodna równowaga pomiędzy mieszaniną cieczy, o składzie mieszaniny eutektycznej, a ciałem stałym pozostającym w nadmiarze względem składu mieszaniny eutektycznej; IV - Jednorodna mieszanina czystych faz stałych; V i VI - Jednorodny roztwór stały czystych składników (Rys. 14).²⁷² Przykładami mieszanin tego typu są układy naftalen-kwas chlorooctowy, azotan(V) potasu-azotan(V) talu czy żelazo-chrom.²⁷²



Rys. 14 Diagram fazowy dla układu dwuskładnikowego o typie 2-IIIa.

2.4 Modelowanie teoretyczne mieszanin soli organicznych

Badany układ składający się z jednego lub więcej związków A_i pozostaje w równowadze termodynamicznej jeśli jego składniki występujące zarówno w stanie stałym (s) i ciekłym (ℓ) pozostają we wzajemnym kontakcie, a ich potencjały chemiczne μ_i są takie same w obu fazach:

$$\mu_i(s)(p, T) = \mu_i(\ell)(p, T, x_i(\ell))$$

Założenie to można uprościć, zakładając, że badane fazy związku (stałe i ciekłe) są całkowicie nierozpuszczalne w sobie - nie tworzą roztworów stałych, a obie sole występują we własnych, oddzielnych czystych fazach w stanie stałym. Dzięki przyjęciu takich założeń, badany układ może być traktowany jako jedna substancja stała rozpuszczająca się w jednej cieczy dzięki czemu może zostać zastosowane następujące uproszczenie:

$$\mu_i(s)(p, T) = \mu_i^*(s)(p, T)$$

W powyższych równaniach $\mu_i^*(s)(p, T)$ oznacza potencjał chemiczny czystego, stałego związku A_i w temperaturze T i pod ciśnieniem p . Założona całkowita mieszalność składników mieszaniny w fazie ciekłej powoduje, że:

$$\mu_i(\ell)(p, T, x_i(\ell)) = \mu_i^*(\ell)(p, T) + RT \ln(f_i(\ell)x_i(\ell))$$

gdzie $\mu_i^*(\ell)(p,T)$ jest potencjałem chemicznym czystego ciekłego związku A_i w temperaturze T i pod ciśnieniem p . W rzeczywistych układach skład fazy ciekłej wpływa na współczynniki aktywności $f_i(\ell)(p,T,x_i(\ell))$. W przypadku każdego składnika A_i obecnego w mieszaninę, równowagi fazowe pomiędzy stanem stałym i ciekłym można opisać za pomocą następującego równania:

$$\ln\left(\frac{x_i^\ell \cdot \gamma_i^\ell}{x_i^s \cdot \gamma_i^s}\right) = -\frac{\Delta_{fus}h_i}{RT} \cdot \left[1 - \frac{T}{T_i^*}\right] - \frac{\Delta C_p}{R} \cdot \left[1 - \frac{T_i^*}{T} - \ln \frac{T_i^*}{T}\right]$$

gdzie x oznacza zawartość (wyrażoną ułamkiem molowym) danego składnika (i) w mieszaninie, γ oznacza jego współczynnik aktywności, T_i^* oraz $\Delta_{fus}h_i$ odpowiadają odpowiednio temperaturze i entalpii topnienia czystego składnika i . R oznacza stałą gazową, T jest to temperatura układu, natomiast ΔC_p oznacza różnicę w pojemności cieplnej danego związku w stanie stałym i ciekłym.^{248,277,278,279}

Jako że dla rzeczywistych układów współczynniki aktywności zależą od składu fazy ciekłej, ostatnie przedstawione równanie można uprościć dla mieszanin zbliżonych do idealnych, dla których można przyjąć założenie, że $x_i^s = 1$, a zatem $\gamma_i^s = 1$. W takim przypadku, ze względu na nieznaczące wartości średniej ΔC_p obserwowane podczas pomiarów, w powyższym odejmowaniu odjemnik jest znacznie mniejszy niż niepewność pomiaru danych eksperymentalnych i może zostać pominięty.²⁴⁸ W rezultacie otrzymujemy uproszczoną postać równania, umożliwiającą obliczenie równowagi ciało stałe-ciecz dla danego składnika mieszaniny jedynie na podstawie znajomości jego temperatury i ciepła topnienia:

$$\ln(x_i^\ell \cdot \gamma_i^\ell) = -\frac{\Delta_{fus}h_i}{RT} \cdot \left[1 - \frac{T}{T_i^*}\right]$$

Po odpowiednim przekształceniu powyższego równania otrzymujemy następującą zależność, znaną jako równanie Schrödera-van Laara:

$$T = \left(\frac{1}{T_i^*} - \frac{R \ln x_B}{\Delta_{fus}h_i}\right)^{-1}$$

Dla związków mieszających się ze sobą w sposób zbliżony do doskonałego można do pewnego stopnia przewidzieć obniżenie temperatury topnienia i występowanie punktu eutektycznego na podstawie temperatury topnienia i entalpii właściwej tej przemiany dla czystych związków.^{248,279} Punkt eutektyczny $(x_{i,E}(\ell), T_E)$ dla takiej mieszaniny dwuskładnikowej (dla której $x_1(\ell) + x_2(\ell) = 1$) można określić poprzez wyznaczenie punktu

przecięcia dwóch krzywych likwidusu wyznaczonych dla czystych składników mieszaniny za pomocą przedstawionego równania Schrödera-van Laara przyjmując, że $T(x_1(\ell)) = T(x_2(\ell))$.²⁷⁹

W przypadku układów, gdzie na podstawie uzyskanych termogramów nie stwierdzono występowania punktu eutektycznego, nie mogło zostać wykorzystane modelowane przy użyciu powyższych równań. W przypadku całkowitej mieszalności związków w fazie stałej i ciekłej posłużono się założeniem, że opis termodynamiczny równowagi ciec-zkryształ w takich układach będzie w przybliżeniu taki sam jak opis izobary równowagi ciec-para w układach z nieograniczoną mieszalnością. Jeżeli założymy więc, że żadna z faz nie jest doskonała to aktywności składników w fazie ciekłej (x_j^ℓ) oraz w fazie stałej (x_j^s) wyrażają następujące zależności:

$$\ln \left(\frac{x_j^\ell \cdot \gamma_j^\ell}{x_j^s \cdot \gamma_j^s} \right) = - \frac{\Delta_{fus} h_j}{R} \cdot \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_j^*} \right]$$

Założenie doskonałości roztworu ciekłego i stałego prowadzi w rezultacie do zależności:

$$x_B^\ell = \frac{e^{\lambda_A} - 1}{e^{\lambda_A} - e^{\lambda_B}}$$

opisującej skład roztworu ciekłego w funkcji temperatury (likwidus) oraz

$$x_B^s = \frac{e^{\lambda_A + \lambda_B} - e^{\lambda_B}}{e^{\lambda_A} - e^{\lambda_B}}$$

opisującej skład roztworu stałego (kryształu mieszanego) w funkcji temperatury w układzie doskonałym.

2.5 Funkcje mieszania, funkcje nadmiarowe i funkcje objętościowe

Podczas łączenia różnych związków chemicznych, w celu wytworzenia mieszaniny, składniki te tracą poniekąd swoje indywidualne właściwości. Ze względu na to, każda funkcja ekstensywna, która charakteryzuje dany roztwór w większości przypadków nie jest prostą sumą odpowiednich funkcji czystych składników mieszaniny:

$$f \neq n_1 F_1^* + n_2 F_2^*$$

gdzie f oznacza pewną ekstensywną funkcję termodynamiczną mieszaniny, F_i^* wartość tej samej funkcji dla czystego składnika i , natomiast n_i odnosi się do liczby moli

tego składnika.²⁸⁰ Z tego względu, w przypadku mieszanin stosuje się funkcje mieszania i funkcje nadmiarowe, w celu bardziej adekwatnego przedstawienia własności roztworów.

Funkcja mieszania (F^m) jest miarą odchylenia danego układu od addytywności. Definiuje się ją jako różnicę pomiędzy sumą wartości pewnej określonej funkcji termodynamicznej dla czystych składników mieszaniny, pomnożonych przez ich liczbę moli, a rzeczywistą wartością tej funkcji termodynamicznej dla powstałej mieszaniny:

$$F^m = f - \sum n_i \cdot F_i^*$$

gdzie, ponownie, F_i^* odnosi się do wartości funkcji dla czystego składnika i , a n_i odnosi się do liczby moli tego składnika.²⁸⁰ Natomiast funkcja nadmiarowa (F^E) jest pośrednio funkcją obrazującą oddziaływania pomiędzy cząsteczkami składników mieszaniny.²⁸⁰ Określa ona różnicę pomiędzy wartością określonej molowej funkcji termodynamicznej w roztworze rzeczywistym (F) i doskonałym (F^{id}):

$$F^E = F - F^{id}$$

Kolejnym rodzajem funkcji stosowanych do opisu mieszanin są funkcje objętościowe. Są one niezbędne do uzyskania pełnej termodynamicznej charakterystyki danej mieszaniny. Jedną z najważniejszych funkcji objętościowych jest cząstkowa molowa objętość składników i jej pochodna po temperaturze. W przypadku mieszanin dwuskładnikowych, nadmiar objętości molowej jest miarą odchylenia danego układu od idealności.²⁸⁰ Dlatego jest on wielkością fizykochemiczną często stosowaną w analizie oddziaływań międzycząsteczkowych. Można go zdefiniować analogicznie do funkcji nadmiarowej, za pomocą równania:

$$V^E = V - V^{id}$$

gdzie V oznacza objętość molową mieszaniny wyznaczoną na podstawie danych eksperymentalnych, a V^{id} oznacza objętość molową mieszaniny z założeniem idealnego mieszania.

Aby obliczyć daną funkcję objętościową, należy z dużą dokładnością wyznaczyć gęstości danej mieszaniny oraz czystych składników w kilku temperaturach. Na podstawie takich danych można wyznaczyć wielkości opisujące wpływ temperatury na objętość molową

mieszaniny (np. rozszerzalność objętościową), a także możemy wyznaczyć nadmiar objętości mieszania danego układu dwuskładnikowego:

$$V^E = \frac{n_1 \cdot M_1 + n_2 \cdot M_2}{\rho} - \left(\frac{n_1 \cdot M_1}{\rho_1} + \frac{n_2 \cdot M_2}{\rho_2} \right)$$

gdzie, oprócz opisanych już wyżej oznaczeń, M_i odnosi się do masy molowej danego składnika mieszaniny, ρ_i do jego gęstości, a ρ oznacza gęstość mieszaniny.

Funkcje nadmiarowe mogą być stosowane do określania wielkości odchyłek właściwości termodynamicznych badanej mieszaniny od układu doskonałego. Są więc pośrednio funkcjami wzajemnych oddziaływań cząsteczek składników w danym układzie.²⁸⁰

3. Ciecze jonowe jako rozpuszczalniki biomasy na przykładzie celulozy

Celuloza jest najbardziej rozpowszechnionym w przyrodzie polimerem naturalnym charakteryzującym się specyficznymi właściwościami, takimi jak: biokompatybilność, biodegradowalność oraz relatywnie wysoka reaktywność chemiczna. Celuloza jest włóknistym homo-polisacharydem składającym się z liniowych łańcuchów kilkuset do kilku tysięcy jednostek D-glukozy, połączonych wiązaniem β (1 \rightarrow 4).²⁸¹ Jest ona ważnym elementem strukturalnym pierwotnej ściany komórkowej roślin zielonych, co czyni ją głównym źródłem biomasy.²⁸² Niestety jest ona trudno dostępna, ze względu na problemy związane z jej rozpuszczaniem w klasycznych rozpuszczalnikach.

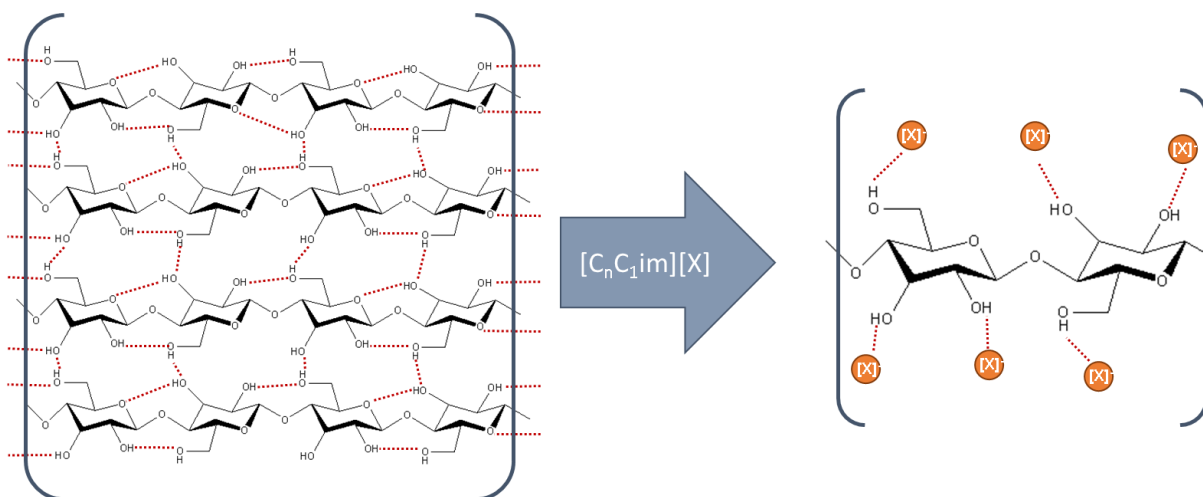
Celuloza zawiera w swojej strukturze wiele hydrofilowych grup –OH. Na skutek silnych między- i wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych jest ona prawie nierozpuszczalna we wszystkich rodzajach rozpuszczalników organicznych oraz w wodzie.^{283,284,285} Niemniej jednak, biopolimer ten jest nietoksyczny, biodegradowalny i niedrogi. Ponadto, oprócz znanych zastosowań celulozy (przemysł papierniczy, celuloza mikrokrystaliczna), przewiduje się, że będzie można opracować wiele jej nowych zastosowań, zwłaszcza w świetle wyczerpywania się zasobów ropy naftowej, które są obecnie stosowane do wytwarzania materiałów polimerowych.²⁸²

Ze względu na jej powszechną dostępność, opracowano metody oddzielania celulozy od biomasy.²⁸⁶ Najistotniejsze z nich, to proces wiskozowy²⁸⁷ i proces NMMO (Lyocell).²⁸⁷ Proces wiskozowy jest wykorzystywany do produkcji sztucznego jedwabiu i opiera się na konwersji celulozy do rozpuszczalnego związku, poprzez obróbkę wodorotlenkiem sodu i dwusiarczkiem węgla (proces ksantowania). Proces Lyocell jest

znacznie bezpieczniejszy dla środowiska. Jest on prowadzony z wykorzystaniem N-tlenku N-metylomorfolin (NMMO) jako rozpuszczalnika. NMMO może być z powodzeniem zawracany po użyciu z ponad 99% wydajnością.²⁸⁸ Wadą tego procesu jest bardzo duża ilość wody wymagana do skutecznego usuwania NMMO z obrabianego materiału, jak również wysokie zapotrzebowanie na energię związane z odparowaniem tej wody przed ponownym użyciem NMMO.²⁸⁹ Inne metody rozpuszczania celulozy, jak na przykład procesy związane z zastosowaniem Cadoxenu (kompleksu tlenku kadmu z etylenodiaminą), kompleksów miedzi i amoniaku lub układów zawierające sole w połączeniu z rozpuszczalnikami organicznymi (na przykład dimetyloacetamid-LiCl i dimetylosulfotlenku-fluorek tetrabutylamoniowy) mają również duże znaczenie przemysłowe. Niestety, nie są one przyjazne dla środowiska i trudno je bezpiecznie stosować na dużą skalę. Dodatkowo bardzo wysoka toksyczność tych układów stwarza trudności w procesie regeneracji celulozy.^{290,291,292,293}

Ciecze jonowe, w porównaniu do wymienionych powyżej kompleksów metaloorganicznych, są znacznie bezpieczniejsze dla środowiska.²⁹⁴ Pierwsze zastosowanie cieczy jonowych w przetwarzaniu celulozy przypisuje się Graenacher'emu.²⁹⁵ W swoim patencie z 1934 roku opisuje on wykorzystanie stopionych czwartorzędowych soli amoniowych do bezpośredniego przygotowania roztworów celulozy. Jednak dopiero w 2002 roku Swatloski i in.⁹⁷ przedstawił i opatentował²⁹⁶ wyniki badań potwierdzających, że ciecz jonowa, w której skład wchodzi kation imidazoliowy oraz anion halogenkowy, rozpuszcza celulozę w stosunkowo łagodnych warunkach temperaturowych lub podczas ogrzewania przy użyciu mikrofal. Od tego czasu przetestowanych zostało wiele kombinacji cieczy jonowych i warunków prowadzenia procesu, który pozwala na rozpuszczanie celulozy.^{97,284,285,297} Z pośród przebadanych dotychczas związków, najbardziej godne uwagi wydają się być octan 1,3-dimetyloimidazoliowy i chlorek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy. Oba te związki pozwalają na wytworzenie homogenicznych, klarownych roztworów o zawartości do 25% wagowych rozpuszczonej celulozy.²⁸⁴

Mechanizm rozpuszczania celulozy polega w uproszczeniu na oddziaływaniach anionu cieczy jonowej z protonami hydroksylowymi celulozy, rozrywając silne międzycząsteczkowe wiązania wodorowe, które istnieją pomiędzy łańcuchami węglowodanowymi, co sprzyja rozpuszczaniu (Rys. 15). Każdy monomer glukozy w celulozie posiada trzy atomy wodoru zdolne do tworzenia wiązań wodorowych. Natomiast aniony cieczy jonowych najczęściej stosowanych do rozpuszczania celulozy mogą uczestniczyć najczęściej w jednym wiązaniu wodorowym.



Rys. 15 Rozpuszczanie celulozy przy użyciu cieczy jonowej (Na podstawie ref. [298]).

Przyjmuje się zatem, że maksymalna ilość rozpuszczonej celulozy (przedstawionej jako ilość moli monomeru glukozy) i liczba moli anionów obecnych w danej cieczy jonowej muszą pozostawać ze sobą w stosunku 1:3.^{288,298,299}

W przypadku gdy więcej monomerów glukozy przypada na jedną cząsteczkę cieczy jonowej, nawet jeśli mamy do czynienia z wizualnie całkowicie rozpuszczoną celulozą, to w rzeczywistości obserwując roztwór pod mikroskopem w świetle spolaryzowanym można zaobserwować jego anizotropowy charakter.

Zdolność do bezpośredniego i łatwego rozpuszczania celulozy może skutkować wieloma nowymi możliwościami przetwarzania celulozy, między innymi umożliwić otrzymywanie foli i włókien celulozowych. Znaczna różnica w rozpuszczalności w wodzie pomiędzy celulozą a cieczami jonowymi powszechnie stosowanymi do jej rozpuszczania, umożliwia łatwe rozdzielanie po procesie i regenerację rozpuszczonej celulozy poprzez obróbkę mieszaniny rozpuszczalnikami, takimi jak woda czy etanol.

Prowadzone dotychczas badania nad stosowaniem cieczy jonowych jako rozpuszczalników biomasy skupiały się przede wszystkim na czystych cieczach jonowych, w których skład wchodził jeden rodzaj kationu i anionu. Jednakże rozpuszczanie biomasy jest jednym z przykładów zastosowań cieczy jonowych, gdzie z powodzeniem można zastosować również mieszaniny cieczy jonowych. Takie podejście pozwala zachować specyficzny charakter i właściwości charakterystyczne dla cieczy jonowych, przy jednoczesnym wprowadzeniu dodatkowego stopnia „projektowalności” układu.^{235,246,271} Przykładem może być zastosowanie mieszaniny eutektycznej odpowiednio dobranych cieczy jonowych, co pozwala wpłynąć na zakres ciekłości i lepkość całego układu.^{22,213,248,249,250,257,300}

W ciągu ostatnich kilku lat wykazano, że bardzo dobre wyniki w rozpuszczaniu celulozy można uzyskać również stosując mieszaniny cieczy jonowych z niektórymi rozpuszczalnikami molekularnymi. Zastosowanie takich układów pozwala najczęściej uniknąć ograniczeń związanych ze wzrostem lepkości obserwowanym wraz ze zwiększaniem ilości rozpuszczanej celulozy.³⁰¹ Najczęściej stosowane są polarne i aprotyczne rozpuszczalniki, takie jak dimetylosulfotlenek (DMSO).³⁰² Stosując rozpuszczalniki molekularne należy jednak zwrócić szczególną uwagę na to, aby temperatura procesu nie była zbyt wysoka ze względu na znacznie wyższą prężność par w porównaniu do związków jonowych.^{303,304,305}

Oprócz bezpośredniego rozpuszczania celulozy, ciecze jonowe wykorzystuje się, między innymi do przetwarzania biomasy lignocelulozowej w celu rozdzielania jej na ligninę, hemicelulozę i celulozę. W 2007 roku udowodniono po raz pierwszy, że chlorek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy jest zdolny do przetwarzania drewna, bez jego wstępnej obróbki.³⁰⁶ Co więcej, użycie odpowiednich rozpuszczalników pozwoliło na otrzymanie celulozy wolnej od ligniny i hemicelulozy.

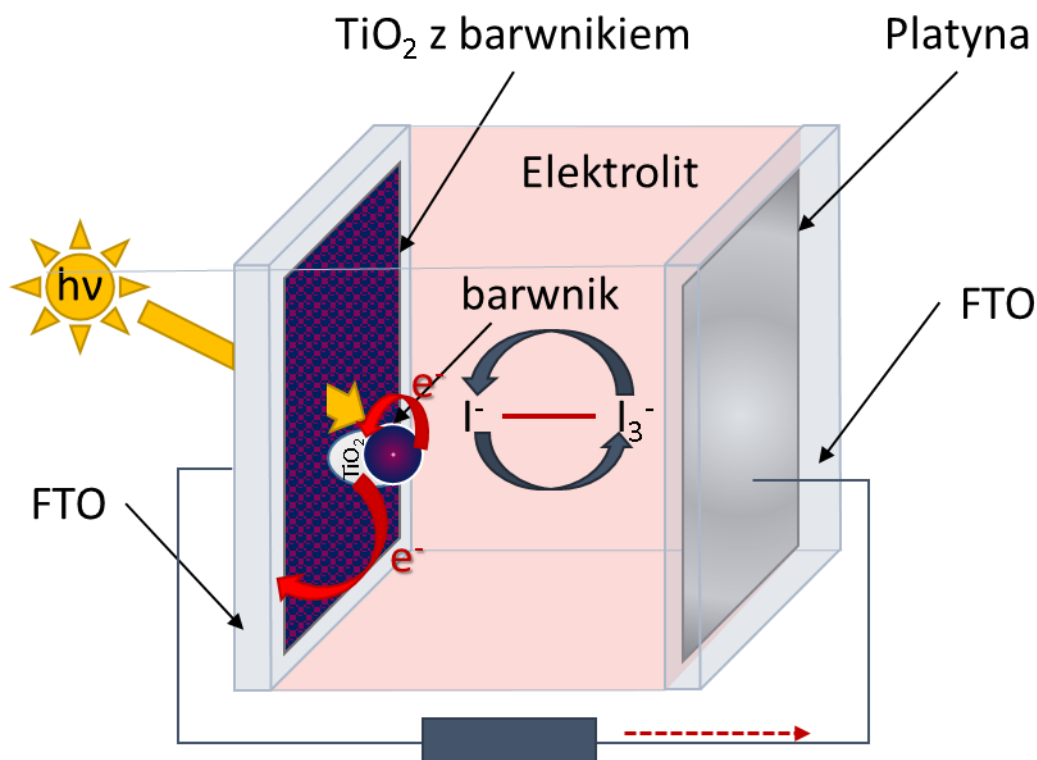
4. Ciecze jonowe jako elektrolity w barwnikowych ogniwach słonecznych

Nieustanny rozwój przemysłowy, a także wzrost światowej populacji powoduje, że światowe zapotrzebowanie na energię elektryczną stale rośnie. Obecnie, największą część światowej produkcji energii elektrycznej stanowią paliwa kopalne, takie jak węgiel, gaz ziemny lub ropa naftowa. Jednak rezerwy tych zasobów są nieodnawialne i dość ograniczone.³⁰⁷ Zwiększone zapotrzebowanie i rosnąca świadomość ekologiczna jest silną motywacją do poszukiwania alternatywnych, przyjaznych dla środowiska i niskoemisyjnych źródeł energii. Energia słoneczna jest praktycznie niewyczerpalnym źródłem odnawialnej energii na świecie. Jej wykorzystanie na znaczącą skalę rozpoczęło się dopiero po 2005 roku. Aktualnie dużo uwagi poświęca się udoskonalaniu różnorodnych rodzajów ogniw słonecznych, umożliwiających wydajną konwersję energii promieniowania słonecznego na energię elektryczną.

Barwnikowe ogniwa słoneczne (DSSC) są coraz lepiej poznana i powszechniej stosowaną tanią alternatywą dla ogniw krzemowych.³⁰⁸ Ich główne zalety, to przede wszystkim tańsze materiały stosowane w procesie produkcyjnym, dobry stosunek wydajności do ceny, możliwość pracy przy szerokim kącie padania światła oraz przy niskim natężeniu promieniowania. Maksymalne wydajności osiągnęte przez tego typu ogniwa

z przeciwelektrodami pokrytymi platyną wynoszą obecnie nieco ponad 13 %, a ich czas życia w warunkach eksploatacyjnych, przewidywanym na podstawie badań stabilności, wynosi maksymalnie do 10 lat.³⁰⁹ Są to ciągle jednak stosunkowo niskie wydajności w porównaniu z obecnie stosowanymi ogniwami krzemowymi.³¹⁰

Zasadę działania oraz schematyczną budowę DSSC przedstawiono na poniższym schemacie (Rys. 16). Charakteryzuje się ono strukturą warstwową (tzw. kanapkową) i stanowi układ fotoelektrochemiczny z elektrolitem zawierającym redokсовy mediator, którego rolą jest pośredniczenie w przekazaniu elektronu. Klasyczne ogniwo DSSC składa się z dwóch półprzewodzących, transparentnych podłoży (najczęściej jest to szkło pokryte cienką warstwą tlenku cyny domieszkowanego fluorem FTO) pełniących funkcję katody i anody. Na pierwsze z podłoży (anoda) naniesiona jest porowata warstwa tlenkowa (najczęściej TiO_2) o grubości 5-20 mikrometrów, do której poprzez wiązanie pomiędzy powierzchniową grupą hydroksylową TiO_2 , a ugrupowaniem karboksylowym przyłączone są cząsteczki barwnika.³¹¹ Drugie podłoże (katoda) pokryte jest warstwą z materiału katalitycznego, który stanowi zazwyczaj platyna (Pt). Przestrzeń międzyelektrodowa wypełniona jest elektrolitem, który w konwencjonalnych ogniwach DSSC stanowi bezwodny rozpuszczalnik z parą redokсовą (najczęściej I^-/I_3^-) oraz substancjami wspomagającymi ruchliwość jonów.³¹⁰



Rys. 16 Schemat budowy i działania barwnikowego ogniwa słonecznego DSSC.

Kiedy na ogniwo DSSC pada światło, cząsteczki barwnika absorbują kwant promieniowania słonecznego, co prowadzi do przeniesienia elektronu ze stanu podstawowego S^0 do stanu wzbudzonego barwnika S^* . Uwolnione elektrony są przenoszone do pasma przewodnictwa półprzewodnika, gdzie odbywa się ich transport przez porowatą warstwę półprzewodnika do przewodzącej anody i dalszy przepływ przez obwód zewnętrzny ogniwa (obciążenie) do katody. Jednocześnie obecne w elektrolicie jony I^- powodują redukcję stanu wzbudzonego molekuł barwnika z S^+ do S^0 , same ulegając przy tym utlenieniu do postaci I^3^- . Elektrony zostają następnie przeniesione z katody na jony I^3^- , co skutkuje ich redukcją i powrotem do formy I^- .³¹²

Procesy fotoelektrochemiczne zachodzące pod wpływem światła w ogniwie barwnikowym można przedstawić za pomocą następujących schematów reakcji:³¹³

- | | |
|--------------------------------|---|
| 1. wzbudzenie | $(TiO_2)\text{-B }S^0 + h\nu \rightarrow (TiO_2)\text{-B }S^*$ |
| 2. iniekcja elektronu | $(TiO_2)\text{-B }S^* \rightarrow (TiO_2)\text{-B }S^+ + e^-_{(CB)}$ |
| 3. regeneracja barwnika | $(TiO_2)\text{-B }S^+ + I^- \rightarrow (TiO_2)\text{-B }S^0 + I^3^-$ |
| 4. redukcja jonu | $I^3^- + e^-_{(Pt)} \rightarrow I^-$ |
| 5. rekombinacja/reakcja ciemna | $I^3^- + e^-_{(CB)} \rightarrow I^-$ |
| 6. rekombinacja/reakcja ciemna | $(TiO_2)\text{-B }S^+ + e^-_{(CB)} \rightarrow (TiO_2)\text{-B }S^0$ |

w których $(TiO_2)\text{-B|}S^0$ odnosi się do warstwy tlenkowej (TiO_2) z przyłączoną cząsteczką barwnika w stanie podstawowym. Analogicznie $(TiO_2)\text{-B|}S^*$ i $(TiO_2)\text{-B|}S^+$ oznaczają warstwę tlenkową z przyłączoną cząsteczką barwnika, odpowiednio w stanie wzbudzonym oraz stanie podstawowym, po przekazaniu jednego elektronu. Natomiast $e^-_{(CB)}$ oraz $e^-_{(CB)}$ oznaczają elektron, odpowiednio w paśmie przewodnictwa półprzewodnika TiO_2 lub na katodzie. Reakcje 3 i 4 odnoszą się do sytuacji, kiedy regeneracja barwnika zachodzi na drodze utleniania i redukcji mediatora na powierzchni warstwy katalitycznej. Natomiast reakcje 5 i 6 odpowiadają ubocznym procesom rekombinacji zachodzącym w ogniwie i powodującym straty fotoelektronów i ograniczenie generowanego w ogniwie prądu.³¹³

W przypadku obecnie znanych ogniw, te o najlepszych wydajnościach zawierają elektrolity będące łatwo lotnymi związkami organicznymi o niskiej lepkości (np. acetonitryl).^{314,315,316,317} Dlatego też głównym problemem z zastosowaniem takich ogniw na większą skalę jest stabilność termiczna tych elektrolitów oraz niebezpieczeństwo rozszczelnienia układu i odparowania elektrolitu z układu. Ciecze jonowe znane są jako stabilne elektrolity w ogniwach barwnikowych od wielu lat, głównie ze względu na swoją

stabilność elektrochemiczną^{308,318,319} oraz nielotność wynikającą z ich niskiej prężności par. Jednak dotychczasowe badania pokazują, że wydajność barwnikowych ogniw słonecznych opartych na cieczach jonowych jest w dalszym ciągu znacznie niższa (7-8%)^{320,321} niż wydajność najlepszych otrzymanych dotychczas ogniw, opartych na lotnych rozpuszczalnikach (13-14%).^{318,322} Najwydajniejsze z dotychczas uzyskiwanych ogniw otrzymywane są z użyciem cieczy jonowych charakteryzujących się umiarkowaną stabilnością elektrochemiczną, małymi rozmiarami jonów, niską lepkością i wynikającą z niej wysoką przewodnością.³¹⁸ Wysoka lepkością cieczy jonowych w znaczny sposób ogranicza sprawność ogniwa w związku z faktem, że przewodzenie prądu przez elektrolity (gdzie nośnikami prądu są nie elektrony, lecz jony) związane jest nieodłącznie z transportem masy.^{322,323} Z kolei postulowane przeze mnie zastosowanie drugiej cieczy jonowej o znacznie niższej lepkości, zamiast rozpuszczalnika organicznego, może spowodować korzystne obniżenie lepkości, przy jednoczesnym zachowaniu wszystkich pożądaných właściwości cieczy jonowych (nielotność, niepalność itd.),^{213,249} oferując rozwiązanie umożliwiające osiągnięcie bardziej wydajnych i stabilnych urządzeń DSSC.

III. Cel i Zakres Pracy

Głównym celem badań przedstawionych w niniejszej rozprawie doktorskiej było znalezienie i zdefiniowanie zależności między strukturą jonów wchodzących w skład soli organicznych użytych do przygotowania mieszanin, a właściwościami termicznymi oraz rodzajem równowag fazowych w otrzymywanych w ten sposób układach. Dodatkowym celem było zbadanie możliwości projektowania mieszanin w taki sposób, aby mogły być one użyte do ściśle określonych zastosowań, takich jak na przykład rozpuszczanie biomasy czy wytwarzanie nowych elektrolitów.

Hipotezą prowadzonych badań było założenie, iż poznanie zależności pomiędzy zmianami temperatury eutektycznej, składem mieszaniny eutektycznej oraz własnościami fizycznymi otrzymanych eutektyk pozwoli uzyskać podstawową wiedzę na temat wpływu poszczególnych jonów na własności otrzymanych układów eutektycznych, co z kolei pozwoli na przewidywanie (kreowanie) właściwości tworzonych nowych eutektyk. W wyniku tego zostaną ustalone reguły pozwalające na projektowanie nowych mieszanin eutektycznych posiadających pożądane, określone własności fizyczne, ściśle dopasowane do założonych zastosowań. Taka wiedza miałaby znaczący wkład w rozwój dziedziny cieczy jonowych oraz rozwój badań nad ich wybranymi, konkretnymi zastosowaniami.

Badania prowadzone w ramach pracy doktorskiej skupiały się na szukaniu zależności pomiędzy właściwościami termicznymi oraz rodzajami równowag fazowych występujących w mieszaninach soli organicznych, a ich strukturą. Ponadto, badania te rozwijają również tematykę dotyczącą realnych korzyści zastosowania mieszanin eutektycznych, których właściwości starano się przewidywać i projektować tak, aby były jak najlepiej dostosowane do różnych praktycznych zastosowań, takich jak rozpuszczanie biomasy (na przykładzie celulozy) czy wytwarzanie elektrolitów do barwnikowych ogniw słonecznych. Podjęte cele badawcze podzielone zostały na dwie grupy i obejmowały odpowiednio:

- I. Cele związane z otrzymywaniem mieszanin różnych soli organicznych oraz charakterystyką ich właściwości fizykochemicznych w odniesieniu do właściwości odpowiednich pojedynczych soli użytych do przygotowania danej mieszaniny.

Cel 1: Zaprojektowanie różnych mieszanin soli organicznych, zawierających kationy i aniony charakterystyczne dla cieczy jonowych, w tym: pary soli o wspólnym kationie, pary soli o wspólnym anionie (mieszaniny dwuskładnikowe) oraz pary soli bez wspólnych jonów (mieszaniny dwuskładnikowe – czterojonowe).

Cel 2: Wyznaczenie składu i temperatury topnienia otrzymanych mieszanin eutektycznych oraz znalezienie korelacji pomiędzy obserwowanymi właściwościami termicznymi mieszanin, a strukturą wyjściową cieczy jonowych oraz składem procentowym poszczególnych jonów w mieszaninie eutektycznej.

Cel 3: Projektowanie zmian w strukturze cieczy jonowych w mieszaninach eutektycznych w celu uzyskania zmian określonych własności fizycznych mieszaniny oraz przeprowadzenie eksperymentów to potwierdzających.

Cel 4: Przetestowanie możliwości wykorzystania znanego modelu teoretycznego (równanie Schrödera-van Laara) umożliwiającego przewidywanie składu i temperatury topnienia planowanej do otrzymania mieszaniny eutektycznej (również w przypadku mieszanin z czterema różnymi jonami). Określenie warunków stosowania tego modelu dla mieszanin soli organicznych.

II. Cele związane z przetestowaniem potencjalnych zastosowań otrzymanych mieszanin oraz porównaniem otrzymywanych wyników z wynikami otrzymanymi dla odpowiednich soli o jednym rodzaju kationu i anionu użytych do przygotowania danej mieszaniny.

Cel 5: Optymalizacja procesu rozpuszczania i regeneracji celulozy w mieszaninach eutektycznych cieczy jonowych powszechnie stosowanych w tym procesie, lecz w temperaturach wcześniej niedostępnych ze względu na zbyt wysoką temperaturę topnienia związków wyjściowych.

Cel 6: Otrzymanie nowych eutektycznych mieszanin cieczy jonowych, pozostających w stanie ciekłym w temperaturze pokojowej, o zaplanowanych wartościach stabilności termicznej, stabilności elektrochemicznej oraz lepkości, które mogłyby spełniać funkcję nowych, niepalnych, nielotnych oraz stabilnych termicznie elektrolitów w barwnikowych ogniwach słonecznych DSSC.

IV. Metodyka Pracy

Badania eksperymentalne, zawarte w niniejszej pracy doktorskiej obejmują analizę termiczną różnych typów mieszanin (mieszaniny dwuskładnikowe oraz mieszaniny dwuskładnikowe – czterojonowe) w celu charakterystyki ich diagramów fazowych, a także wyznaczenia składu i temperatur topnienia dla potencjalnie otrzymanych mieszanin eutektycznych. Ponadto, badania obejmowały charakterystykę właściwości fizycznych wykorzystywanych soli organicznych i wytworzonych mieszanin oraz modelowanie teoretyczne za pomocą równania Schrödera-van Laara.

Druga część pracy badawczej koncentruje się na potencjalnych zastosowaniach otrzymanych i scharakteryzowanych mieszanin eutektycznych cieczy jonowych (takich jak rozpuszczanie celulozy czy elektrolity w barwnikowych ogniwach słonecznych) oraz zbadaniu wpływu stosowania mieszaniny eutektycznej zamiast czystych soli organicznych.

1. Materiały

1.1 Stosowane odczynniki chemiczne

Rozpuszczalniki i inne, proste odczynniki chemiczne pozyskane zostały z komercyjnych źródeł i były używane bez wcześniejszego oczyszczenia. Spis i krótka charakterystyka soli organicznych użytych do przygotowania mieszanin znajduje się poniżej:

Tabela 7. Spis i charakterystyka soli organicznych wykorzystywanych w badaniach.

Nazwa	Masa molowa (g/mol)	CAS	Stosowany skrót	Czystość deklarowana	Zawartość wody (ppm)	Czystość na podstawie analizy IC
Azotan(V) 1-etylo-3-metyloimidazoliowy	173,17	143314-14-1	[C ₂ C ₁ im][NO ₃]	>98%	1500	98,7%
Bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-etylo-1-metylopirolidyniowy	394,35	223436-99-5	[C ₂ C ₁ pyrr][NTf ₂]	99%	700	99,6%
Bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-etylo-3-metyloimidazoliowy	391,31	174899-82-2	[C ₂ C ₁ im][NTf ₂]	n.d.	800	99,7%
Bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-heksadecylo-3-metyloimidazoliowy	588,69	404001-50-9	[C ₁₆ C ₁ im][NTf ₂]	>98%	900	99,2%
Bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-metylo-3-oktadecyloimidazoliowy	615,74	404001-51-0	[C ₁ C ₁₈ im][NTf ₂]	>98%	900	99,3%
Bis(trifluorometylosulfonylo)imidek 1-metylo-3-tetradecyloimidazoliowy	559,63	404001-49-6	[C ₁ C ₁₄ im][NTf ₂]	>98%	900	99,5%
Bromek 1-butylo-1-metylopirolidyniowy	222,17	93457-69-3	[C ₄ C ₁ pyrr]Br	99%	1200	99,1%
Bromek 1-butylopirydyniowy	216,12	874-80-6	[C ₄ py]Br	99%	1700	99,0%
Bromek 1-etylo-2,3-dimetyloimidazoliowy	205,10	988892-76-3	[C ₂ C ₁ C ₁ im]Br	99%	1000	99,2%

Bromek 1-etylopirydyniowy	188,07	1906-79-2	[C ₂ py]Br	99%	1700	99,2%
Chlorek 1-butylo-1-metylopirolidyniowy	177,71	479500-35-1	[C ₄ C ₁ pyrr]Cl	99%	1500	99,0%
Chlorek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy	174,68	79917-90-1	[C ₄ C ₁ im]Cl	99%	1000	99,1%
Chlorek 1-butylopirydyniowy	171,67	1124-64-7	[C ₄ py]Cl	99%	1800	99,3%
Chlorek 1-etylo-3-metyloimidazoliowy	146,62	65039-09-0	[C ₂ C ₁ im]Cl	>95%	1100	98,8%
Chlorek 1-etylopirydyniowy	143,61	2294-38-4	[C ₂ py]Cl	n.d.	1900	99,5%
Chlorek 1-metylo-3-propyloimidazoliowy	160,64	79917-89-8	[C ₁ C ₃ im]Cl	>98%	1200	99,2%
Chlorek 1-metylo-3-oktadecyloimidazoliowy	371,04	171058-19-8	[C ₁ C ₁₈ im]Cl	>98%	900	98,7%
Heksafluorofosforan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy	256,13	155371-19-0	[C ₂ C ₁ im][PF ₆]	99%	300	99,4%
Heksafluorofosforan 1-metylo-3-oktadecyloimidazoliowy	480,55	219947-96-3	[C ₁ C ₁₈ im][PF ₆]	>98%	300	99,3%
Jodek 1,3-dimetyloimidazoliowy	224,04	4333-62-4	[C ₁ C ₁ im]I	>98%	1100	98,6%
Jodek 1-etylo-3-metyloimidazoliowy	238,07	35935-34-3	[C ₂ C ₁ im]I	>98%	1000	98,5%

Mono(perfluorometylo)cyjanodifluoroboran 1-butylo-3-metyloimidazoliowy	283,05	b.d.	[C ₄ C ₁ im] [CF ₃ BF ₂ (CN)]	n.d.	300	99,4%
Mono(perfluorometylo)cyjanodifluoroboran 1-etylo-2,3-dimetyloimidazoliowy	269,02	b.d.	[C ₂ C ₁ C ₁ im] [CF ₃ BF ₂ (CN)]	n.d.	300	99,6%
Mono(perfluorometylo)cyjanodifluoroboran 1-etylo-3-metyloimidazoliowy	255,00	b.d.	[C ₂ C ₁ im] [CF ₃ BF ₂ (CN)]	n.d.	300	99,3%
Mono(perfluorometylo)cyjanodifluoroboran 1-metylo-3-propyloimidazoliowy	269,02	b.d.	[C ₁ C ₃ im] [CF ₃ BF ₂ (CN)]	n.d.	300	99,5%
Octan 1-butylo-3-metyloimidazoliowy	198,26	284049-75-8	[C ₄ C ₁ im][OAc]	>95%	1600	97,6%
Octan 1-etylo-3-metyloimidazoliowy	170,21	143314-17-4	[C ₂ C ₁ im][OAc]	95%	1500	96,9%
Tetracyjanoboran 1-etylo-3-metyloimidazoliowy	226,05	742099-80-5	[C ₂ C ₁ im][B(CN) ₄]	n.d.	400	98,6%
Tetrafluoroboran 1-butylo-1-metylopirolidyniowy	229,07	345984-11-4	[C ₄ C ₁ pyrr][BF ₄]	99%	500	99,4%
Tetrafluoroboran 1-etylo-1-metylopirolidyniowy	201,01	117947-85-0	[C ₂ C ₁ pyrr][BF ₄]	>98%	500	99,2%

b.d. – brak danych; n.d. – nie dotyczy

1.2 Synteza soli organicznych

Większość zastosowanych soli organicznych została pozyskana ze źródeł komercyjnych. Jednakże ze względu na niską dostępność lub wysoką cenę niektórych soli, przeprowadzono ich syntezę w opisany poniżej sposób:

Chlorek 1-etylopirydyniowy [C₂py]Cl

Syntezę chlorku 1-etylopirydyniowego ([C₂py]Cl) polegającą na ogrzewaniu pirydyny (2,75 g; 34,8 mmol) w obecności dwukrotnego nadmiaru molowego chloroetanu (4,5 g; 69,78 mmol), jako czynnika alkilującego, prowadzono w probówce ciśnieniowej. Substraty zostały rozpuszczone w acetonitrylu i umieszczone w probówce ciśnieniowej. Po zamknięciu, probówka została ogrzana do 60°C. Mieszaninę reakcyjną mieszano w tej temperaturze przez 48 h. Rozpuszczalnik oraz pozostały nadmiar czynnika alkilującego zostały następnie odparowane, a surowy produkt oczyszczono przez rekrystalizację z mieszaniny acetonitryl/octan etylu (1:10). Wydajność reakcji wyniosła 84,2%, w jej wyniku otrzymano 4,21 g (29,31 mmol) chlorku 1-etylopirydyniowego. Czystość produktu określono za pomocą analizy ¹H NMR i chromatografii jonowej (IC) (Tabela 7). Oznaczono również zawartość wody metodą miareczkowania kulometrycznego Karla-Fischera (Tabela 7).

¹H NMR (500 MHz, (CD₃)₂SO): δ=9.31 (d, 2H), 8.21 (t, 1H), 7.98 (t, 2H), 5.11 (q, 2H, CH₂), 1.67 – 1.65 (t, 3H, CH₃).

Bis(trifluorometylosulfonylo)imidku 1-etylo-3-metyloimidazoliowego [C₂C₁im][NTf₂]

Syntezę bis(trifluorometylosulfonylo)imidku 1-etylo-3-metyloimidazoliowego ([C₂C₁im][NTf₂]) przeprowadzono na drodze metatezy anionów pomiędzy chlorkiem 1-etylo-3-metyloimidazoliowym ([C₂C₁im]Cl; 2,18 g; 14,87 mmol) i bis(trifluorometylosulfonylo)imidkiem litu (Li[NTf₂]; 4,70 g; 16,38 mmol) w 10% nadmiarze molowym w stosunku do soli bromkowej. Reakcję prowadzono w dwufazowym układzie woda-chlorek metylenu. Wodny roztworu soli bromkowej umieszczono w rozdzielaczu i dodano do niego rozpuszczony w wodzie Li[NTf₂]. Do układu dodano porcję chlorku metylenu. Następnie rozdzielacz wytrząsano, a po oddzieleniu i ustabilizowaniu się faz, warstwa wodna była usuwana, a warstwa chlorku metylenu była przemywana kolejnymi porcjami czystej wody oraz jednorazowo porcją czystej wody z dodatkiem małej ilości Li[NTf₂] (0,47 g; 1,64 mmol) w celu całkowitego usunięcia produktu ubocznego (LiBr). Chlorek metylenu został następnie odparowany. Wydajność reakcji wyniosła 98,3%, w jej wyniku otrzymano 4,92 g (14,63 mmol) bis(trifluorometylosulfonylo)imidku 1-etylo-3-metyloimidazoliowego. Czystość produktu

określono za pomocą chromatografii jonowej (IC) (Tabela 7). Zmierzono również zawartość wody metodą miareczkowania kulometrycznego Karla-Fischera (Tabela 7).

Sole używane do przygotowania mieszanin cieczy jonowych o niskiej lepkości do zastosowania jako elektrolity w barwnikowych ogniwach słonecznych, były syntetyzowane dwuetapowo (Rys. 17), zgodnie z procedurą opisaną w literaturze.¹⁹² Zgodnie z dostępnymi danymi literaturowymi, synteza soli potasowych z anionem mono(perfluorometylo)cyjanodifluoroboran ($[\text{CF}_3\text{BF}_2(\text{CN})]^-$) jest wysoce selektywna w opisanych warunkach prowadzenia reakcji.

Mono(perfluorometylo)cyjanodifluoroboran potasu $\text{K}[\text{CF}_3\text{BF}_2(\text{CN})]$

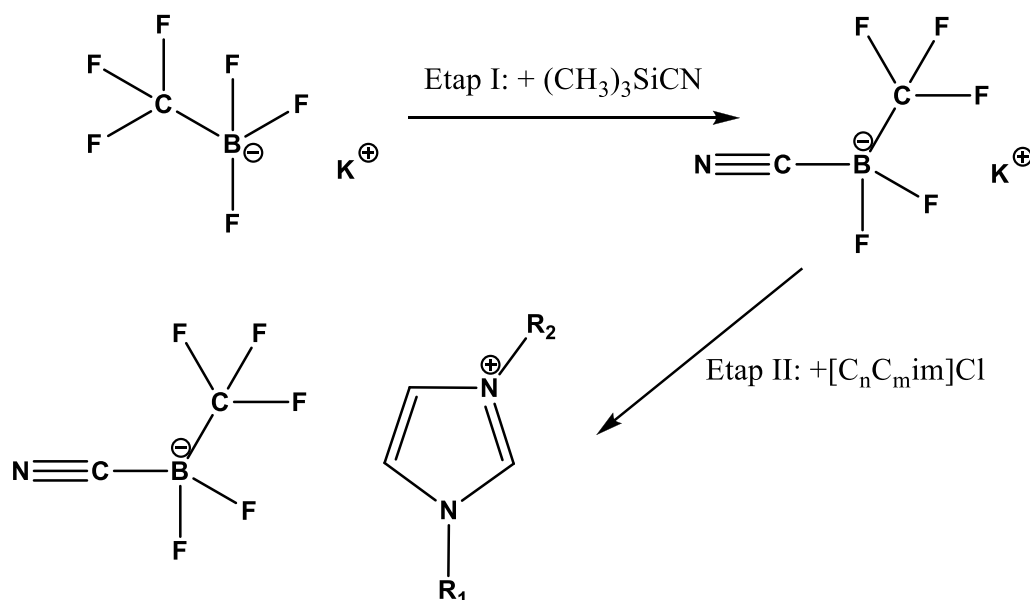
Mono(perfluorometylo)cyjanodifluoroboran potasu otrzymano poprzez mieszanie w temperaturze pokojowej cyjanku trimetylosililu ($(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$; 3,25 g; 32,76 mmol) i mono(perfluorometyl)trifluoroboran potasu ($\text{K}[\text{CF}_3\text{BF}_3]$; 5,77 g; 32,80 mmol) przez 20 godzin w szczelnie zamkniętej probówce ciśnieniowej. Następnie, nadmiar $(\text{CH}_3)_3\text{SiCN}$ oraz lotne produkty uboczne usunięto pod zmniejszonym ciśnieniem. Surowy produkt był rekrytalizowany z mieszaniny THF-chlorek metylenu (1:50), a następnie suszony w warunkach zmniejszonego ciśnienia (0,1 Pa) przez 24 godziny. Wydajność reakcji wyniosła 96,7%, w jej wyniku otrzymano 5,79 g (31,65 mmol) mono(perfluorometylo)cyjanodifluoroboran potasu. Czystość produktu określono za pomocą analiz ^{13}C NMR, ^{19}F NMR oraz chromatografii jonowej (IC) (Tabela 7).

^{13}C NMR (126 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta=130.0$ (qt, 1C, CF_3), 129.8 ppm (t, 1C; CN); ^{19}F NMR (471 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$): $\delta=-77.5$ (qt, 3F; CF_3), -169.2 ppm (qq, 2F; BF_2).

Mono(perfluorometylo)cyjanodifluoroboran 1-alkilo-3-alkiloimidazoliowy $[\text{C}_n\text{C}_m\text{im}][\text{CF}_3\text{BF}_2(\text{CN})]$

Do mono(perfluorometylo)cyjanodifluoroboran potasu, rozpuszczonego w małej ilości wody (5,00 g; 27,33 mmol), dodawano powoli wodny roztwór halogenku (chlorku lub bromku) odpowiedniego kationu (27,50 mmol). Na skutek zachodzącej wymiany jonowej, pożądana ciecz jonowa wydzielala się jako oddzielna faza, poniżej fazy wodnej. Powstający produkt uboczny pozostawał rozpuszczony w fazie wodnej. Po rozdzieleniu, otrzymana ciecz jonowa była przemywana kilkakrotnie wodą, a następnie suszona w warunkach zmniejszonego ciśnienia (0,1 Pa) w 60°C przez 72 godziny. W przedstawionej pracy powyższą metodą zsyntetyzowano cztery cieczy jonowe: $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{CF}_3\text{BF}_2(\text{CN})]$ (7,72 g; 27,27 mmol; wydajność reakcji: 99,8%); $[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{CF}_3\text{BF}_2(\text{CN})]$ (8,09 g; 27,25 mmol; wydajność reakcji: 99,7%); $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{CF}_3\text{BF}_2(\text{CN})]$ (6,95 g; 27,27 mmol; wydajność reakcji: 99,8%) oraz

[C₁C₃im][CF₃BF₂(CN)] (7,32 g; 27,22 mmol; wydajność reakcji: 99,6%). Czystość otrzymanych związków określono za pomocą chromatografii jonowej (IC) (Tabela 7). Zmierzono również zawartość wody metodą miareczkowania kulometrycznego Karla-Fischera (Tabela 7).



Rys. 17 Schemat dwuetapowej reakcji otrzymywania cieczy jonowych z anionem mono(perfluorometylo)cyjanodifluoroboranowym.

Wszystkie sole używane w przedstawionych badaniach, były przechowywane w warunkach gazu obojętnego oraz rekrytalizowane (w przypadku próbek pozostających w stanie stałym w temperaturze pokojowej) i suszone w warunkach zmniejszonego ciśnienia (0,1 Pa) przez co najmniej 24 h przed użyciem.

2. Metody badawcze - analiza termiczna i charakterystyka badanych układów

2.1 Skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC)

Podstawową techniką analityczną stosowaną w niniejszej pracy była skaningowa kalorymetria różnicowa (DSC). Stosowana była ona zarówno do określania temperatur topnienia poszczególnych czystych związków, jak i do konstruowania diagramów fazowych mieszanin z nich wytworzonych.

Wszystkie pomiary przemian termicznych próbek przeprowadzono za pomocą skaningowego kalorymetru różnicowego Mettler Toledo DSC 1 STARe System, sprzężonego z chłodnicą zanurzeniową Huber TC100. Kalorymetr skalibrowano za pomocą próbki

referencyjnej zawierającej wysokiej czystości ind (temperatura topnienia: 156,60°C; entalpia właściwa topnienia: 28,71 J/g) i cynk (temperatura topnienia: 419,6°C; entalpia właściwa topnienia: 107,5 J/g). Wszystkie doświadczenia prowadzono w ciśnieniu atmosferycznym, przy stałym przepływie (10 ml/min) gazu obojętnego (azot). Szczelnie zamknięty, pusty tygiel pomiarowy o znanej masie służył za próbkę odniesienia.

Przygotowanie próbki i eksperymentu DSC

W celu wykonania pomiaru metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej, badana substancja lub mieszanina substancji o znanym, ściśle określonym składzie była umieszczana w aluminiowym tyglu pomiarowym. Przed napełnieniem tygiel był precyzyjnie ważony, ważenie powtarzano również po jego zamknięciu w celu określenia masy badanej substancji lub masy mieszaniny.

Wszystkie eksperymenty DSC były prowadzone w analogiczny sposób i składały się z co najmniej dwóch cykli ogrzewania i chłodzenia, przy czym do konstrukcji diagramów fazowych brano pod uwagę dane uzyskane podczas ostatniego cyklu grzania. Ze względu na rodzaj chłodnicy sprzężonej z aparatem i środek chłodzący jakim została wypełniona, dolna granica zakresu temperatur eksperymentu (T_{\min}), do której chłodzone były próbki wynosiła - 80°C. Górna granica (T_{\max}) była zależna od temperatury rozpadu oraz przewidywanej temperatury topnienia danej próbki. Eksperymenty DSC składały się z następujących kroków:

- a. Wstępne ogrzewanie badanej próbki do maksymalnej temperatury eksperymentu (T_{\max}) z prędkością 5°C/min.
- b. Dziesięciominutowa izoterma w T_{\max} .
- c. Chłodzenie próbki do T_{\min} z prędkością 5°C/min.
- d. Izoterma w T_{\min} (5 min).
- e. Ogrzewanie próbki do T_{\max} z prędkością 2.5 K/min.
- f. Zakończenie eksperymentu lub powtórzenie kroków b.-e.

Dane uzyskane podczas eksperymentów metodą DSC były analizowane przy pomocy programu STARe Evaluation Software. Temperatury przemian termicznych raportowanych w niniejszej pracy odnoszą się do temperatur wyznaczonych jako początek danej przemiany (tzw. onset), zarejestrowanych dla ostatniego cyklu ogrzewania próbki. Sposób jej wyznaczania został dokładnie omówiony w podrozdziale II.1.5 (Rys. 7 i Rys. 8). Oszacowano, że całkowita niepewność pomiaru wynosi $\pm 1^\circ\text{C}$ dla wyznaczonych temperatur przemian termicznych oraz $\pm 1\%$ przy określaniu ich entalpii właściwych. Wykorzystanie

danych pochodzących z ostatniego cyklu ogrzewania próbki zapewnia, że próbka zachowuje swój jednolity charakter podczas eksperymentu. Co więcej, kilkukrotne powtarzanie cykli ogrzewania i chłodzenia pozwala zaobserwować i rozpoznać sygnały pochodzące od potencjalnych nieodwracalnych przemian termicznych próbki.²¹⁵

Przygotowanie próbki DSC mieszanin soli organicznych, w celu wyznaczenia ich diagramów fazowych

Dla każdego analizowanego układu dwóch soli organicznych (A+B) przygotowano serię mieszanin, o składzie zmieniającym się stopniowo od 100% molowych składnika A do 0% molowych składnika A (100% molowych składnika B). Mieszaniny były przygotowywane jedną z dwóch metod. Pierwsza metoda polegała na przygotowaniu roztworów o znanym stężeniu z wyjściowych czystych soli rozpuszczonych w bezwodnym metanolu. W tym celu 10 milimoli danego związku umieszczane było w kolbie miarowej o pojemności 50 ml i uzupełniane bezwodnym rozpuszczalnikiem. Z każdego wytworzonego w ten sposób roztworu podstawowego pobierano następnie odpowiednią objętość w celu wytworzenia próbki o końcowej całkowitej objętości około 425 μl . Taka objętość zawierała około 13-18 mg analizowanej substancji, co stanowi odpowiednią wielkość próbki do analizy DSC. Powstałą mieszaninę umieszczano w 1 ml fiolce, z której następnie odparowywano rozpuszczalnik w piecu próżniowym. Następnie do fiolki dodawano ponownie 40 μL bezwodnego metanolu, w celu zachowania jednorodności stężenia obu składników próbki w całej jej objętości oraz łatwiejszego przenoszenia jej do tygla pomiarowego. Roztwory te były następnie przenoszone, za pomocą mikropipety do uprzednio zważonych tygli DSC i ponownie umieszczane w piecu próżniowym. Po odparowaniu rozpuszczalnika, próbki przechowywano co najmniej przez pięć dni w warunkach zmniejszonego ciśnienia (10 mbar) w temperaturze 50°C. Zabieg ten miał na celu całkowite osuszenie próbek z pozostałości metanolu i wilgoci z powietrza. Po tym czasie tygły z zawartością były ważone w celu określenia masy mieszanin cieczy jonowych, a następnie zamykane przeznaczoną do tego pokrywką. Aby umożliwić odparowywanie ewentualnych pozostałych lotnych zanieczyszczeń podczas pierwszego cyklu ogrzewania w eksperymencie DSC, przed zamknięciem w pokrywce tygla przy pomocy cienkiej szpilki wykonywano otwór. Tak przygotowane próbki poddawane były analizie DSC.

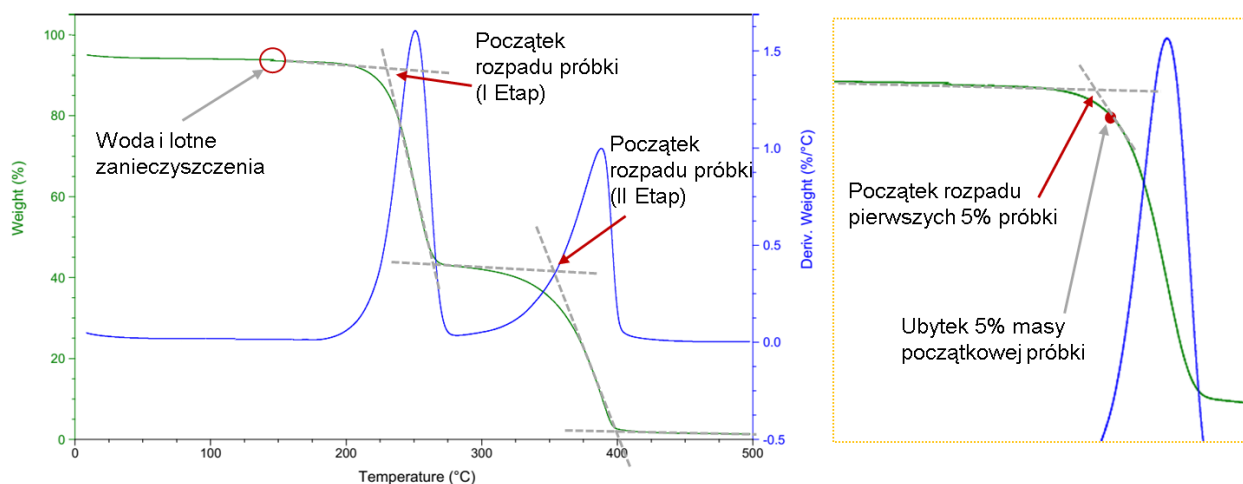
Druga metoda przygotowywania próbek była stosowana w przypadku związków bardzo czułych na nawet śladową obecność wilgoci w powietrzu. W takich przypadkach, próbki były przygotowywane poprzez bezpośrednie odważanie odpowiednich ilości czystych soli do uprzednio zważonych tygli DSC, tak aby końcowa całkowita masa badanej próbki

mieściła się w zakresie 13-18 mg. Następnie tygle były zamykane odpowiednią pokrywką z otworem i umieszczane w piecu próżniowym ($T = 50^{\circ}\text{C}$; $p = 10 \text{ mbar}$) na co najmniej pięć dni. Tak przygotowane próbki poddawane były analizie DSC.

2.2 Analiza Termograwimetryczna (TGA)

Ze względów technologicznych i użytkowych, bardzo ważna jest znajomość zakresu temperatur, w którym można stosować dany związek lub mieszaninę. Ze względu na to, że badane związki, jako sole, wykazują niską prężność par, analiza stabilności termicznej danego związku była niezbędna, aby określić jego zakres ciekłości i określić w jakich temperaturach może być on stosowany bez zmiany swoich parametrów spowodowanych rozpadem termicznym. Stabilność termiczna czystych związków i ich mieszanin była badana przy pomocy analizatora termograwimetrycznego TGA Q50 o dokładności pomiaru temperatury do $\pm 1^{\circ}\text{C}$ i masy do 0,01%. Wszystkie pomiary były prowadzone w atmosferze azotu, pod ciśnieniem atmosferycznym. Próbka umieszczona na szalce precyzyjnej wagi znajdującej się w komorze pieca była poddawana działaniu jednostajnie zwiększającej się temperatury, aż do jej całkowitego rozpadu, o którym świadczył spadek masy próbki. Badane próbki miały masę około 5–10 mg i podczas analizy były początkowo ogrzewane z prędkością przyrostu temperatury $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ od 25 do 85°C , w której to temperaturze były wygrzewane przez 45 minut w celu usunięcia wszelkich lotnych zanieczyszczeń, które mogły by wpłynąć na dalszy pomiar. Następnie próbka była jednostajnie ogrzewana od 85 do 500°C , z prędkością przyrostu temperatury $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Podobnie, jak w przypadku wyznaczania przemian termicznych z termogramów DSC, temperaturę rozpadu określa się na podstawie krzywej termograwimetrycznej poprzez wyznaczenie temperatury początku przemiany (T_{onset}). W przypadku cieczy jonowych zazwyczaj podaje się również temperaturę początku rozpadu pierwszych 5% próbki ($T_{5\% \text{onset}}$) (Rys. 18).



Rys. 18 Wyznaczanie stabilności termicznej na podstawie przykładowej krzywej termogravimetrycznej.

2.3 Spektroskopia Magnetycznego Rezonansu Jądrowego (NMR)

W celu potwierdzenia struktury otrzymanego związku i braku zanieczyszczenia w postaci wyjściowych amin lub środka alkilującego, zastosowano analizę metodą protonowego magnetycznego rezonansu jądrowego (^1H NMR). Próbkę badanych związków rozpuszczano w deuterowanym dimetylosulfotlenku ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) lub deuterowanym acetonie ($(\text{CD}_3)_2\text{CO}$). Widma były rejestrowane za pomocą spektrometru Varian XL 300 NMR (300MHz). Analizę zarejestrowanych przesunięć chemicznych przeprowadzono przy pomocy oprogramowania MestReNova Pro v6.0.2-5475.

2.4 Chromatografia Jonowa (IC)

W celu potwierdzenia czystości związków używanych do badań, w szczególności związków otrzymanych na drodze metatezy anionów, zastosowano analizę metodą chromatografii jonowej (IC). Metoda ta pozwala na jednoczesne oznaczanie mieszanin różnych jonów, jest stosunkowo szybka i nie wymaga dużej ilości próbki badanej. Ze względu na swoją wysoką selektywność i powtarzalność wyników metoda ta, w większości przypadków, zapewnia niezawodne i spójne wyniki w zakresie potwierdzenia czystości i składu jonowego soli organicznych. Pomiary prowadzono zarówno dla kationu, jak i anionu w stałych warunkach.

Analizy były prowadzone przy pomocy chromatografu jonowego Metrohm Eco IC, wyposażonego w autosampler 863 Compact IC, 10,0 μl pętlę iniekcyjną i utrzymywany w temperaturze pokojowej detektor konduktometryczny. Dodatkowo, stosowany układ posiada samoregenerującą się kolumnę tłumienia, regenerowaną wodą destylowaną i kwasem siarkowym. Do rozdzielania kationów, w chromatografii kationowej zastosowano kolumnę

jonowymienną Metrohm C4 (50 x 4,0 mm) sprzężoną z osłoną MetrosepC4. Chromatograf anionowy został wyposażony w kolumnę jonowymienną Metrosep A Supp 10 (150 x 4,0 mm) sprzężoną z Metrosep A Supp Guard. W obu przypadkach zastosowano stałą prędkość przepływu eluentu 0,9 ml/min. Stosowany eluent różnił się dla chromatografu kationowego i anionowego. Analizę kationów przeprowadzono stosując eluent składający się z mieszaniny (w stosunku objętościowym 3:7) acetonitrylu i wodnego roztworu kwasu dipikolinowego i kwasu azotowego. Rozdział kationów prowadzono natomiast stosując eluent składający się z acetonitrylu i wodnego roztworu wodorowęglanu sodu i węglanu sodu (stosunek objętościowy acetonitrylu do wody również w tym przypadku wynosił 3:7).

Wszystkie próbki poddawane analizie były początkowo rozpuszczane w małej ilości wody lub acetonitrylu, w taki sposób, aby uzyskać roztwory o ściśle znanym stężeniu. Następnie były filtrowane za pomocą filtra strzykawkowego (0,2 μm) w celu pozbycia się wszystkich możliwych stałych zanieczyszczeń. Do analizy anionów, z każdej próbki pobierano określoną ilość i uzupełniano w probówce odpowiednim eluentem do objętości 10 ml. Próbki do analizy kationów przygotowano przez pobranie odpowiedniej ilości przefiltrowanej substancji do fiolki, a następnie dodanie do niej 2,0 ml acetonu, 3,0 ml roztworu kwasu azotowego (o stężeniu 2,0 mM) oraz 5,0 ml właściwego eluentu. Zabieg ten był prowadzony w celu resorpcji i protonacji nieprzereagowanego w ten sposób substratu (wolnej aminy), co pozwalało na oznaczenie jej zawartości w badanej próbce soli organicznej.

2.5 Pomiar gęstości

Dla czystych soli organicznych i ich mieszanin eutektycznych, których temperatura topnienia była niższa niż 80°C, wykonano pomiary gęstości za pomocą gęstościomierza Anton Paar DMA 5000, metodą oscylacyjną z U-rurką. Temperatura pomiaru była kontrolowana z dokładnością do 0.01°C za pomocą wbudowanych platynowych termometrów Pt-100. Używany aparat korygował również wpływ lepkości próbki na pomiar jej gęstości. Niepewność przeprowadzonych pomiarów oszacowano na $3 \times 10^{-5} \text{ g/cm}^3$.

2.6 Pomiar lepkości

Dla czystych soli organicznych i ich mieszanin eutektycznych, których temperatura topnienia była niższa niż 80°C, wykonano również pomiary lepkości za pomocą certyfikowanego, szklanego wiskozymetru kapilarnego Micro Ubbelohde zanurzonego w łaźni wodnej. Dokładny typ wiskozymetru dobierany był z uwzględnieniem lepkości badanej

substancji, w taki sposób, aby czas wypływu badanej cieczy z kapilary nie był zbyt szybki (aby uniknąć wpływu energii kinematycznej na otrzymany wynik pomiaru), ani zbyt długi (aby utrzymać akceptowalną powtarzalność wyników). Pomiar czasu wypływu badanej cieczy z kapilary był mierzony przy pomocy zintegrowanej fotokomórki (Processor Viscosity System PVS1) z dokładnością do 0,01 s. Dla każdej badanej próbki wykonano co najmniej trzy pomiary czasu wypływu cieczy z kapilary. Obliczony na ich podstawie średni czas wypływu posłużył następnie do obliczenia lepkości dynamicznej (η):

$$\eta = \rho \times K \times t$$

gdzie ρ oznacza gęstość badanej próbki w danej temperaturze, K oznacza certyfikowaną stałą kalibracji używanego wiskozymetru kapilarnego, a t oznacza średni czas wypływu badanej cieczy z kapilary. Podczas eksperymentów, stała temperatura badanej próbki była utrzymywana za pomocą łaźni termostatycznej wykonanej z przezroczystego materiału (Lauda D20 KP) zaopatrzonej w komponent chłodzący (Lauda DLK 10). Oszacowana niepewność uzyskanych wartości η wynosi 0,5%.

W przypadku wybranych czystych związków i ich mieszanin eutektycznych, których temperatura topnienia była wyższa niż 80°C, dokonano pomiarów lepkości za pomocą lepkościomierza rotacyjnego wyposażonego w 40 mm stalową płytkę Peltiera. Eksperymenty wykonano przy stałej prędkości ścinania wynoszącej 50 1/s i ustalonej szerokości szczeliny 1000 μm . Pomiary były wykonywane w zakresie temperatur od temperatury topnienia danej próbki do temperatury 10°C poniżej jej temperatury rozpadu (T_{onset}).

3. Metody badawcze – potencjalne zastosowania badanych układów

3.1 Rozpuszczanie i regeneracja celulozy

Eksperymenty dotyczące możliwości rozpuszczania i regeneracji celulozy w mieszaninach eutektycznych cieczy jonowych przeprowadzono z użyciem celulozy mikrokrystalicznej.

W celu oceny zdolności danej mieszaniny lub czystej soli do rozpuszczania celulozy, umieszczano jej około 5 gramową próbkę w zamkniętym szklanym reaktorze, wyposażonym w płaszcz grzewczy i mieszadło mechaniczne (Rys. 19). Do każdego badanego układu dodawano początkowo 10% wagowych celulozy (w stosunku do całkowitej masy rozpuszczalnika). Następnie reaktor termostatowano w jednej z trzech badanych temperatur

(50, 75 lub 100°C) z jednoczesnym ciągłym mieszaniem badanego układu. Stałą temperaturę procesu utrzymywano za pomocą cyrkulującej łaźni olejowej, której niepewność wynosiła 0,1°C. Po całkowitym rozpuszczeniu dodanej celulozy (oceniając wizualnie), do układu dodawano kolejne porcje wynoszące 1% wag. Stopniowe dodawanie celulozy kontynuowano, aż do zaobserwowania braku rozpuszczania kolejnej dodanej porcji. W celu dokładniejszych badań nad naturą otrzymywanych roztworów celulozowych, przeprowadzono obserwacje mikroskopowe za pomocą mikroskopu konfokalnego Leica TCS-SP2. Badane próbki oceniano zarówno w zwykłych warunkach jak i w świetle spolaryzowanym.

Regeneracja rozpuszczonej celulozy odbywała się poprzez dodanie odpowiedniego anty-rozpuszczalnika, najczęściej wody, który powodował wytrącenie celulozy. Wytrącone płatki celulozy oddzielano następnie przez sączenie, a następnie przemywano kolejnymi porcjami wody i acetonu (w celu otrzymania kruchej i łamliwej celulozy, którą po wysuszeniu i zmieleniu można było doprowadzić do postaci drobnego proszku) lub dichlorometanem (w celu otrzymania celulozy w postaci cienkiej elastycznej błony). Proces przemywania prowadzono aż do całkowitego zaniku charakterystycznego piku obserwowanego na widmach FT-IR, pochodzącego od używanych cieczy jonowych (1568 cm^{-1}). Zregenerowaną celulozę suszono następnie w 50°C, warunkach zmniejszonego ciśnienia (0,1 Pa) przez co najmniej 24 h przed poddaniem kolejnym analizom.



Rys. 19 Celuloza mikrokrystaliczna i układ stosowany do eksperymentów nad rozpuszczaniem celulozy w mieszaninach cieczy jonowych.

3.2 Charakterystyka celulozy

W celu określenia wpływu procesu rozpuszczania i regeneracji na celulozę, zarówno wykorzystywana w eksperymentach celuloza mikrokrystaliczna oraz celuloza poddana procesowi rozpuszczania i regeneracji, zostały scharakteryzowane za pomocą takich technik jak: rentgenowska dyfraktometria proszkowa (pXRD), spektroskopia w podczerwieni (FT-IR) i analiza termogravimetryczna (TGA). Próbki oceniono również za pomocą mikroskopii optycznej i oznaczono ich stopień polimeryzacji. Szczegóły metod stosowanych do oceny próbek zostały opisane poniżej.

Analizę rentgenograficzną (pXRD) przeprowadzono za pomocą aparatu Bruker AXS D8 Advance X-ray diffractometer, z zastosowaniem promieniowania $\text{CuK}\alpha$ o długości fali $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Zakres kątów dyfrakcji wynosił $2\theta = 5\text{--}50^\circ$. Stopień krystaliczności (X_c , %) próbek wyznaczano na podstawie modelu dwufazowego (składającego się z fazy amorficznej i krystalicznej, bez uwzględnienia pośrednich faz mezomorficznych):

$$X_c = \frac{A_{cr}}{A_{cr} + A_{am}} \cdot 100$$

gdzie: A_{cr} i A_{am} oznaczają, odpowiednio: pole powierzchni sygnału fazy krystalicznej i amorficznej.³²⁴ Pola powierzchni poszczególnych pików krystalicznych, pochodzących od amorficznej (pik około $20,2^\circ - 20,9^\circ$) i krystalicznej (pik około $21,5^\circ - 22,5^\circ$) celulozy w próbce, określano poprzez proces dopasowywania krzywej przez program do analizy danych wielowierzchołkowych (PeakFit).

Widma FT-IR rejestrowano za pomocą aparatu Bruker Tensor 27 w zakresie liczb falowych $500\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$. Próbki stałe (ok. 1 mg) umieszczono na okienku diamentowym aparatu, które było następnie przykrywane szafirową głowicą. Widma były rejestrowane i przetwarzane przy pomocy oprogramowania OPUS 5.5. Widma IR analizowano przez porównanie widm pierwotnych i zregenerowanych próbek celulozy. Służyły one również do określania obecności cieczy jonowej w regenerowanej próbce.

Pomiary stabilności termicznej celulozy prowadzone były w sposób analogiczny do opisanego już powyżej dla soli organicznych i ich mieszanin (2.2 Analiza Termogravimetryczna (TGA), str. 80).

Dla próbek celulozy przed i po rozpuszczeniu oraz po regeneracji (z dodatkiem i bez dodatku DMSO jako ko-rozpuszczalnika) przeprowadzono również obserwacje mikroskopowe

przy powiększeniu 63x i 40x za pomocą tzw. odwróconego mikroskopu optycznego (Zeiss Axio Vert.A1 z AxioCam MRc5) z oprogramowaniem ZEN 2012. Określono również ich stopień polimeryzacji (DP) zgodnie z normą ISO 5351/1:1981. Metoda ta jest powszechnie stosowana w przemyśle celulozowym i obejmowała wykorzystanie wodnego roztworu wodorotlenku cuprylenodiaminy w stężeniu 1,00 mol/l.

3.3 Przygotowanie barwnikowego ogniwa słonecznego

Proces przygotowywania testowego ogniwa DSSC przedstawiono na schemacie poniżej (Rys. 21). W celu wytworzenia ogniw barwnikowych do testowania elektrolitów zawierających mieszaniny soli organicznych, początkowo należy odpowiednio przygotować przezroczyste podłoża przewodzące – płytki szklane pokryte z jednej strony przezroczystym przewodzącym prąd tlenkiem metalu, w tym przypadku tlenkiem cyny domieszkowanym fluorem (FTO, fluorine-doped tin oxide, $\text{SnO}_2\text{:F}$). W trakcie budowy ogniwa wszystkie warstwy nakłada się na stronę przewodzącą płytki. Przed użyciem szkło FTO zostało oczyszczone przez opłukanie w wodzie dejonizowanej, a następnie zanurzenie w zlewce z roztworem aceton:alkohol etylowy (1:1) i wstawienie do myjki ultradźwiękowej na 15 minut.

Fotoanody stosowane w testowanych ogniwach DSSC przygotowywane były poprzez naniesienie na szkło FTO (Solar-4 mm, Nippon Sheet Glass Co, Ltd.) mezoporowatej warstwy ditlenku tytanu (TiO_2) oraz warstwy cząsteczek rozpraszających światło o długości fal 400 nm. Obie warstwy nakładane były na szkło w formie pasty, której zbędne składniki organiczne były następnie usuwane przez proces kalcynacji w piecu, w temperaturze 450°C . Przed sklejeniem ogniwa, fotoanoda była ponownie wygrzewana w tej temperaturze przez około 20 minut (Rys. 21.B), a po ostygnięciu do około 60°C była zanurzana na 24 godziny w roztworze barwnika (Rys. 21.C). W przeprowadzonych eksperymentach stosowano dwa komercyjnie dostępne barwniki: Y123 oraz XY1 (Rys. 20). Ich pełne nazwy oraz podstawowe właściwości zostały przedstawione w tabeli poniżej (Tabela 8). Do rozpuszczenia barwników używano mieszanin – tertbutanolu i acetonitrylu (1:1, v/v) w przypadku barwnika Y123 lub tetrahydrofuranu i alkoholu etylowego (1:4, v/v) w przypadku barwnika XY1. Po wyjęciu i opłukaniu acetonitrylem, fotoanoda była pozostawiana do wyschnięcia w komorze ze stałym przepływem gazu obojętnego (azotu). Następnie termicznie sklejało ją, za pomocą O-ringa z termozgrzewalnej folii uszczelniającej o grubości 25 μm , która pełniła jednocześnie funkcję separatora, z elektrodą przeciwną (przeciwelektrodą) powstałą przez termiczne platynizowanie płytki ze szkła FTO. Platynizowanie termiczne polegało na naniesieniu na szkło kropli 10 mM

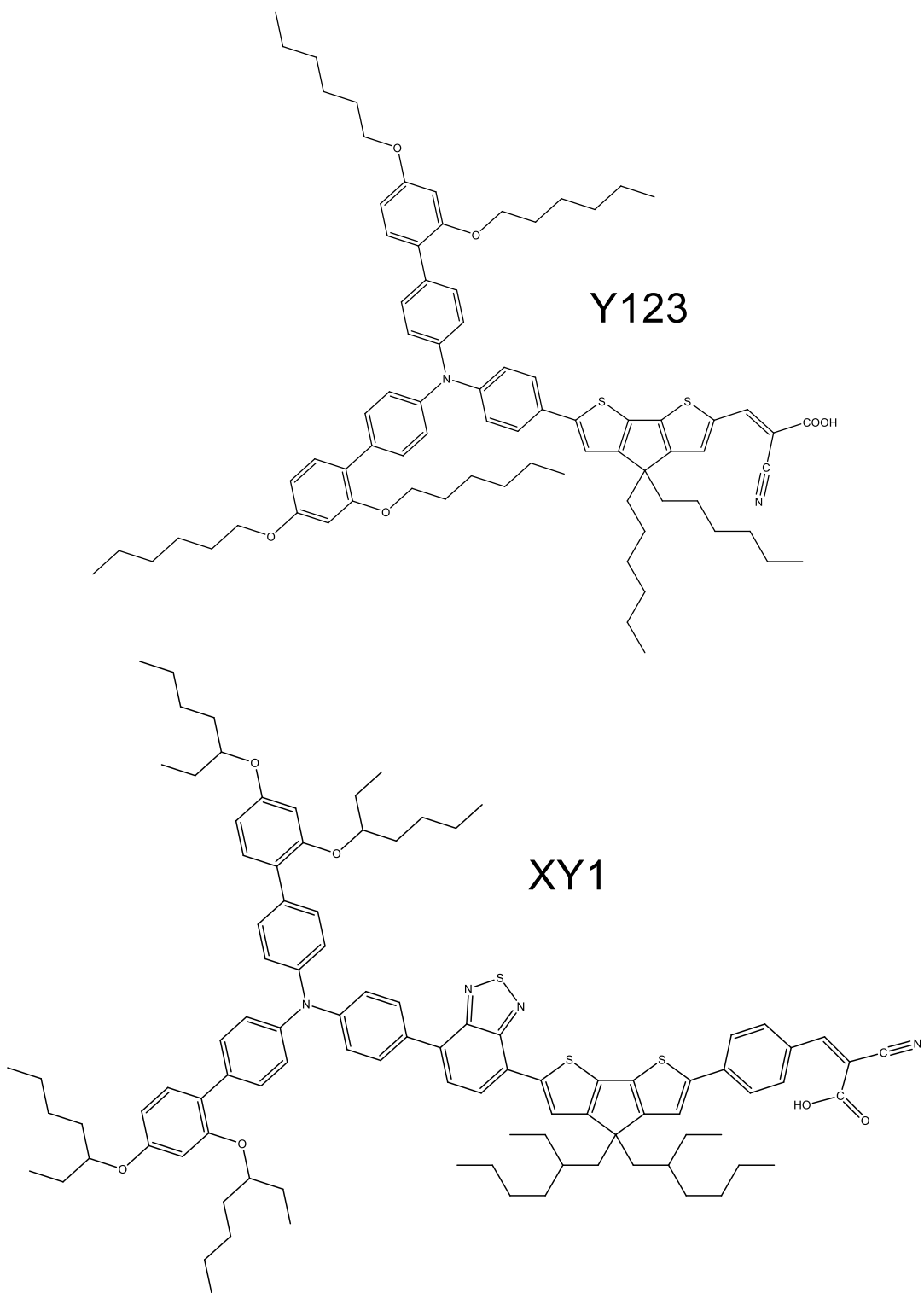
roztworu kwasu chloroplatynowego w 2-pronolu (Rys. 21.D) i wygrzewanie jej w temperaturze 425°C przez 30 minut (Rys. 21.E). Elektrody były sklepane w taki sposób, aby obie płytki pozostawały przesunięte względem siebie pozostawiając na każdej z nich wysunięty na zewnątrz pasek FTO przeznaczony na kontakt elektryczny (Rys. 21.F). Przestrzeń pomiędzy elektrodami wypełniano następnie elektrolitem (Rys. 21.G). Elektrolity wprowadzano do sklejonnych ogniw przez otwór wywiercony uprzednio w przeciwelektrodzie metodą zasysania próżniowego.

Tabela 8 Charakterystyka barwników używanych w badaniach nad ogniwami DSSC.

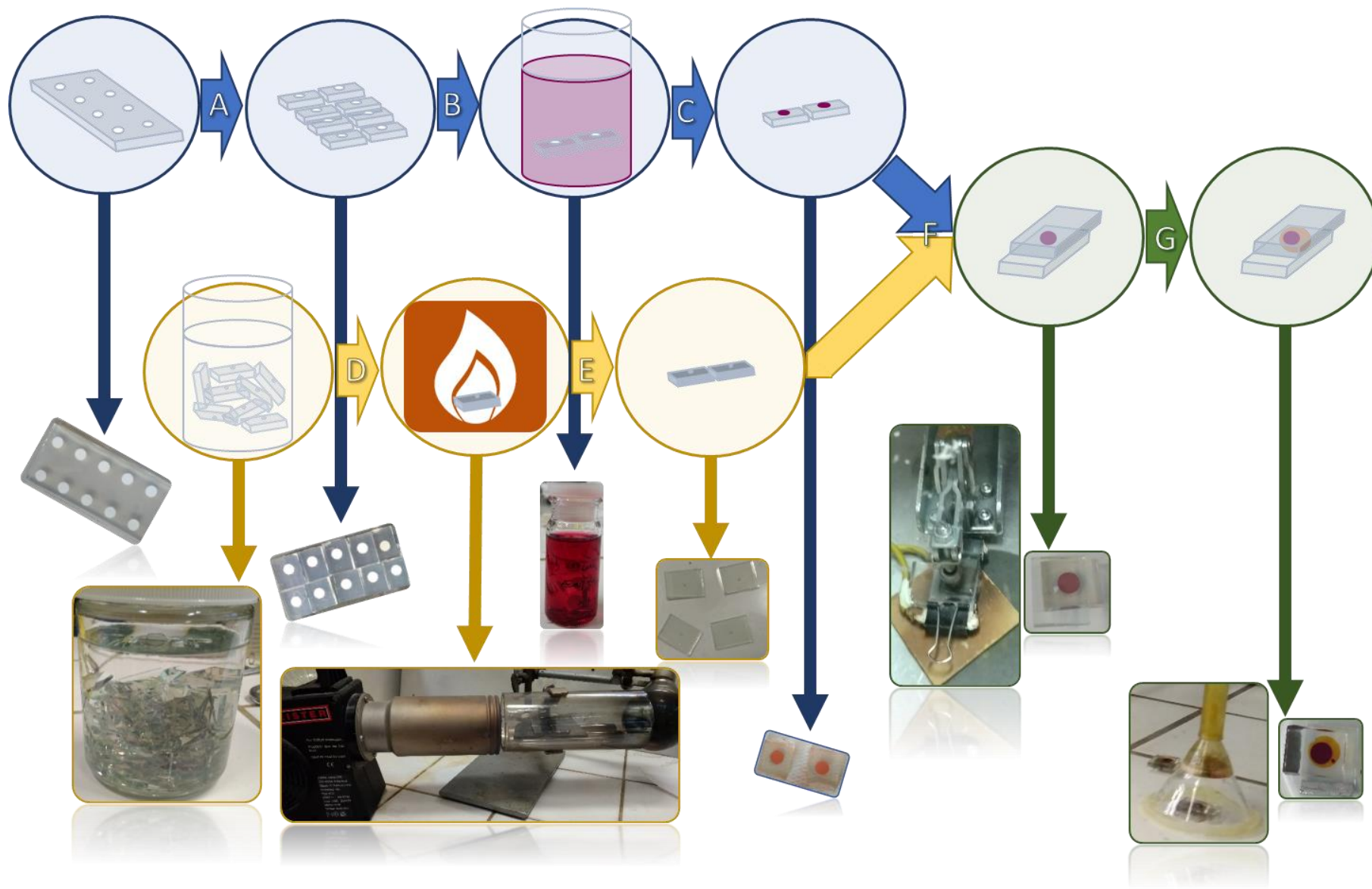
Oznaczenie	CAS	Pełna nazwa	Masa molowa (g/mol)	E ⁰ (V vs NH)	λ max (nm)
Y123	1312465-92-1	Kwas 3-{6-[4-[bis(2',4'-diheksyloksybifenylo-4-ylo)amino]fenylo]-4,4-diheksylo-cyklopenta-[2,1-b:3,4-b']ditifen-2-ylo}-2-cyjanoakrylowy	1237,80	1,07*	530
XY1	1979161-98-2	Kwas (E)-3-(4-(6-(7-(4-(bis(2',4'-bis((2-etyloheksylo)oxy)-[1,1'-biphenyl]-4-yl)amino)fenylo)benzo[c][1,2,5]tiadiazol-4-ylo)-4,4-bis(2-etyloheksylo)-4H-cyklopenta[2,1-b:3,4-b']ditiofen-2-ylo)fenylo)-2-cyjanoakrylowy	1616,38	0,99**	552

*oznaczone dla barwnika zaadsorbowanego na tlenku tytanu (IV) TiO₂, w acetonitrylu.

**oznaczone w dichlorometanie



Rys. 20 Wzory strukturalne barwników stosowanych w testowanych barwnikowych ogniwach słonecznych.



Rys. 21 Uproszczony schemat wytwarzania barwnikowego ogniwa słonecznego.

Stosowane elektrolity

Testowane w ramach przedstawionych badań elektrolity zawierały następujące związki: mieszanina cieczy jonowych, jod (I_2), N-butylobenzimidazol (NBB), tiocyjanian guanidyny (GuSCN) zmieszane w stosunku molowym 60:2,5:5:1. Stosowane mieszaniny cieczy jonowych składały się z dwóch lub trzech cieczy, z których co najmniej jedna miała w swojej strukturze anion jodkowy. Jako standardowy elektrolit, oparty na mieszaninie cieczy jonowych, przyjęto opisany w literaturze elektrolit zawierający jako mieszaninę cieczy jonowych jodek 1,3-dimetyloimidazoliowy ($[C_1C_{1im}]I$), jodek 1-etylo-3-metyloimidazoliowym ($[C_2C_{1im}]I$) i tetracyjanoboran 1-etylo-3-metyloimidazoliowy ($[C_2C_{1im}][B(CN)_4]$) zmieszane w stosunku molowym 3:3:4.³²⁵

W celu porównania otrzymywanych wyników, początkowo przygotowano więc analogiczne elektrolity, z tym że zamiast tetracyjanoboranu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego zastosowano zsyntetyzowane sole z anionem mono(perfluorometylo)cyjanodifluoroboranowym ($[C_nC_mim][CF_3BF_2(CN)]$). Ze względu na znaczne zwiększanie lepkości mieszaniny w skutek dodatku jodku 1-etylo-3-metyloimidazoliowego, przetestowano również elektrolity zawierające jedynie mieszaninę jodku 1,3-dimetyloimidazoliowego z syntetyzowanymi solami z anionem $[CF_3BF_2(CN)]^-$ (Tabela 9).

Tabela 9. Stosunek molowy składników w elektrolitach badanych w ramach niniejszej pracy.

	REF	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8
$[C_1C_{1im}]I$	18	18	18	18	18	30	30	30	30
$[C_2C_{1im}]I$	18	18	18	18	18	-	-	-	-
$[C_2C_{1im}]$ $[B(CN)_4]$	24	-	-	-	-	-	-	-	-
$[C_2C_{1im}]$ $[CF_3BF_2(CN)]$	-	24	-	-	-	30	-	-	-
$[C_1C_3im]$ $[CF_3BF_2(CN)]$	-	-	24	-	-	-	30	-	-
$[C_4C_{1im}]$ $[CF_3BF_2(CN)]$	-	-	-	24	-	-	-	30	-
$[C_2C_1C_{1im}]$ $[CF_3BF_2(CN)]$	-	-	-	-	24	-	-	-	30
I_2	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
NBB	5	5	5	5	5	5	5	5	5
GuSCN	1	1	1	1	1	1	1	1	1

3.4 Charakterystyka otrzymanych ogniw DSSC

W celu scharakteryzowania pracy wykonanych barwnikowych ogniw słonecznych wykonano pomiar ich charakterystyki prądowo-napięciowej (I-V). Pozwala on na wyznaczenie następujących parametrów fotowoltaicznych ogniwa DSSC:

- napięcie obwodu otwartego (V_{OC} , ang. open circuit voltage),
- natężenie prądu zwarcia (I_{SC} , ang. short circuit current),
- współczynnik wypełnienia (FF, ang. fill factor),
- punkt maksymalnej mocy (P_{MAX} , ang. maximum power point) oraz
- wydajność fotokonwersji (PCE, ang. photoconversion efficiency).

Podstawowe wyniki służące do porównania wydajności każdego ogniwa otrzymano poprzez przeprowadzenie pomiarów w tzw. standardowych warunkach testowych (eng. STC – Standard Test Conditions), czyli w temperaturze 25°C , przy oświetleniu o natężeniu 100 mW/cm^2 o rozkładzie widmowym energii AM1.5. W wyniku takiego pomiaru, otrzymano charakterystyki prądowo-napięciowe dla każdego naświetlanego ogniwa fotowoltaicznego. Do pomiarów wykorzystywano symulator światła słonecznego sprzężonego z multimetrem (Keithel 2400), a źródłem światła była lampa ksenonowa 450 W (Osram XBO 450) z filtrem (Schott 113). Moc symulatora była regulowana zgodnie ze standardem solarnym AM 1,5 za pomocą referencyjnej fotodiody Si wyposażonej w dopasowany kolorystycznie filtr (KG-3, Schott), w celu zmniejszenia niedopasowania w zakresie 350 – 750 nm między AM 1,5 G (ang. Global) a symulowanym światłem.

W testach przyspieszonego starzenia badane ogniwa umieszczano pod ciągłym pełnym oświetleniem słonecznym (100 mW/cm^2) w temperaturze 60°C . Urządzenia były utrzymywane w warunkach otwartego obwodu przez cały czas trwania eksperymentu.

V. Prezentacja Wyników

1. Mieszaniny soli organicznych – określanie typów mieszanin na podstawie ich diagramów fazowych

Wyniki opisane w poniższym rozdziale zostały częściowo opublikowane w języku angielskim w następujących pracach:

O. Stolarska, A. Soto, H. Rodríguez, M. Smiglak, Properties modification by eutectic formation in mixtures of ionic liquids, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 22178-22187.

O. Stolarska, H. Rodríguez, M. Smiglak, Eutectic mixtures of pyrrolidinium-based ionic liquids, *Fluid Phase Equilibria*, 2016, **408**, 1-9.

M. Mirarabrazi, O. Stolarska, M. Smiglak, C. Robelin, Solid-liquid equilibria for a pyrrolidinium-based common-cation ternary ionic liquid system, and for a pyridinium-based ternary reciprocal ionic liquid system: an experimental study and a thermodynamic model, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2018, **20**, 637-657.

O. Stolarska, A. Soto, H. Rodríguez, M. Smiglak, Thermal behaviour of mixtures of 1-alkylpyridinium halides with and without a common ion, *J. Mol. Liq.*, 2018, **268**, 781-790.

Pierwszym etapem badań nad mieszaninami soli organicznych była analiza czystych związków niezbędna do określenia ich wyjściowych właściwości termicznych. W tym celu przeprowadzono analizę metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DCS) dziewiętnastu różnych soli organicznych. Na podstawie otrzymanych wyników określono temperaturę topnienia każdej soli, ciepło tej przemiany oraz ewentualne temperatury innych przemian zachodzących dla danego związku (na przykład temperatury zeszklenia czy temperatury przejścia związku w inną odmianę polimorficzną). Otrzymane temperatury oraz ciepła topnienia zostały porównane z danymi literaturowymi dostępnymi dla niektórych badanych związków (Tabela 10).

Zmierzone temperatury topnienia w większości przypadków odpowiadają tym, które są dostępne w dotychczasowych doniesieniach literaturowych dla badanych związków, a występujące nieznaczne rozbieżności mogą być spowodowane różną wielkością błędów pomiarowych stosowanych metod pomiarowych lub nieznaną czystością raportowanych w literaturze związków, która może znacząco wpływać na temperaturę topnienia. W zależności od rodzaju kationu i anionu obecnego w soli, możemy zaobserwować różnice w zależnościach temperatur topnienia od długości łańcucha bocznego w kationie. W przypadku dużych, rozbudowanych sterycznie anionów (na przykład anion tetrafluoroboranowy czy

bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowy), temperatura topnienia badanych związków rosła wraz ze wzrostem długości łańcucha bocznego, zarówno w przypadku kationów imidazoliowych jak i pirolidyniowych. W przypadku analizowanych chlorków imidazoliowych zarejestrowane temperatury topnienia wykazywały odwrotną zależność. Szczególnie interesująca zależność została natomiast zarejestrowana w przypadku chlorków i bromków pirydyniowych, gdzie wzrost długości łańcucha bocznego w kationie skutkował obniżeniem temperatur topnienia związków z anionem bromkowym oraz podwyższeniem temperatur w przypadku analogicznych soli z anionem chlorkowym. Te pozornie sprzeczne tendencje można wytłumaczyć poprzez analogię do szeregu homologicznego podobnych soli (opartych o kation 1-alkilo-3-metyloimidazoliowy), dla których zaobserwowano, że wraz ze wzrostem długości łańcucha bocznego w kationie, na temperaturę topnienia związku wpływa występowanie dynamicznej równowagi pomiędzy wzrastającą asymetrią kationu (powodującą obniżenie temperatury topnienia) oraz zwiększonymi oddziaływaniami van der Waalsa (skutkującym wzrostem temperatury topnienia).^{1,326} Równowaga ta zależy oczywiście również od natury anionu obecnego w soli, co może powodować obserwowane rozbieżności w tendencjach zmian temperatur topnienia badanych związków.

W przypadku ciepła topnienia, w literaturze dostępnych jest o wiele mniej danych dla związków badanych w niniejszej pracy, ale wartości zmierzone w większości przypadków również pozostają z nimi w zgodności. Ewentualne odstępstwa mogą być spowodowane stosowaną metodą pomiarową lub wynikać z nie raportowanej w niektórych pracach czystości badanych związków. Co ciekawe, w przypadku soli pirydyniowych, ciepła topnienia soli bromkowych są zazwyczaj nieco wyższe niż ich chlorkowych analogów (13,50 kJ mol⁻¹ dla soli bromkowej i 11,40 kJ mol⁻¹ dla soli chlorkowej z kationem 1-etylopirydyniowej oraz 20,80 kJ mol⁻¹ dla soli bromkowej i 16,90 kJ mol⁻¹ dla soli chlorkowej z kationem 1-butylopirydyniowej). Podobna zależność została również zaobserwowana dla analogicznych soli z kationem 1-etylo-3-metyloimidazoliowym (18,3 kJ mol⁻¹ dla soli bromkowej³²⁷ oraz 15,4 kJ mol⁻¹ dla analogicznego chlorku²⁴⁸); jednakże zaobserwowana tendencja nie sprawdza się w przypadku literaturowych danych dostępnych dla halogenków 1-butylo-3-metyloimidazoliowych (22,9-23,7 kJ mol⁻¹ w przypadku soli bromkowej^{327,328} oraz 25,6 kJ mol⁻¹ dla odpowiedniego chlorku).²⁴⁸ Nie jest do końca jasne w jaki sposób wielkość anionu wpływa na ciepło topnienia tego typu soli organicznych. Jednakże w przypadku wszystkich zbadanych grup kationów (imidazoliowego, pirolidyniowego oraz pirydyniowego) można zaobserwować prostą zależność wzrastającego ciepła topnienia danej soli wraz ze wzrostem długości łańcucha

bocznego obecnego w kationie. Decydujący wpływ na ciepło topnienia związków jonowych możemy więc przypisać kationowi obecnemu w układzie.

Tabela 10. Temperatura i ciepło topnienia badanych soli organicznych.

Sól	Temperatura topnienia (°C)		Ciepło przemiany (kJ mol ⁻¹)	
	Eksp.	Lit.	Eksp.	Lit.
[C ₂ C ₁ im][NO ₃]	43	38,65 ³²⁹	15,78	19,5 ³²⁹
[C ₂ C ₁ im][NTf ₂]	-9	-6,9 ¹⁷⁴	20,84	21,6; ³³⁰ 21,07 ³³¹
[C ₂ C ₁ im]Cl	88	87,2 ³³²	14,50	15,35; ²⁴⁸ 14,2 ³³³
[C ₂ C ₁ im][PF ₆]	61	60,0 ³²⁹	17,16	17,86; ³³⁴ 17,99 ²³²
[C ₄ C ₁ im]Cl	65	69 ²⁴⁸	21,79	25,54 ²⁴⁸
[C ₁ C ₁₄ im][NTf ₂]	37	n.d.	45,13	45,18 ³³⁵
[C ₁₆ C ₁ im][NTf ₂]	48	46,9 ³⁰	51,13	51,28 ³³⁵
[C ₁ C ₁₈ im][NTf ₂]	56	n.d.	53,29	n.d.
[C ₁ C ₁₈ im]Cl	53	n.d.	33,06	n.d.
[C ₁ C ₁₈ im][PF ₆]	82	n.d.	45,30	n.d.
[C ₂ C ₁ pyrr][NTf ₂]	91	89; ³³⁶ 89,95 ³³⁷	10,75	13,7 ³³⁰
[C ₂ C ₁ pyrr][BF ₄]	66	n.d.	11,60	n.d.
[C ₄ C ₁ pyrr]Br	204	n.d.	16,88	n.d.
[C ₄ C ₁ pyrr]Cl	201	n.d.	13,63	n.d.
[C ₄ C ₁ pyrr][BF ₄]	152	n.d.	9,16	n.d.
[C ₂ py]Br	122	118; ^{338,339} 125 ³⁴⁰	13,50	12,8 ^{338,339}
[C ₂ py]Cl	117	116-126 ^{339,341}	11,40	23,5
[C ₄ py]Br	107	99; ³⁴² 105 ^{339,343}	20,80	20,4 ³³⁹
[C ₄ py]Cl	135	120; ³⁴⁴ 129-131 ³⁴⁵	16,90	20,7 ³⁴⁴

n.d.: dane niedostępne.

Scharakteryzowane związki zostały następnie dobrane w układy dwuskładnikowe oraz dwuskładnikowe – czterojonowe i przeanalizowane pod kątem właściwości termicznych ich mieszanin. Na podstawie przeprowadzonych badań udało się skonstruować i zanalizować dwadzieścia izobarycznych diagramów fazowych dla mieszanin dwuskładnikowych dziewiętnastu różnych soli organicznych. Badane były trzy podstawowe grupy mieszanin: mieszaniny dwóch soli organicznych o takim samym kationie lub anionie oraz mieszaniny dwóch soli organicznych o czterech różnych jonach. Badane układy były dobierane w taki sposób, aby móc określić wpływ specyficznych cech strukturalnych jonów (takich jak na przykład wielkość anionu, delokalizacja ładunku, czy długość łańcucha bocznego w kationie) na właściwości termiczne danej mieszaniny. W dalszych rozdziałach pracy przedstawiono najpierw dane eksperymentalne, na podstawie których wyciągane były wnioski na temat

składów i temperatur topnienia powstających mieszanin eutektycznych. Na omawianych termogramach zaprezentowano również krzywe topnienia składników nadmiarowych (względem składu mieszaniny eutektycznej) oraz samych mieszanin eutektycznych, wyznaczone poprzez ekstrapolację obniżających się temperatur topnienia składników pozostających w nadmiarze względem składu mieszanin eutektycznych.

1.1 Mieszaniny dwuskładnikowe

W niniejszej rozprawie, jako mieszaniny dwuskładnikowe soli organicznych, przyjmujemy układy składające się z dwóch różnych soli organicznych dobranych ze sobą w taki sposób, aby każda z soli charakteryzowała się obecnością jednego takiego samego jonu (anionu lub kationu). Schematyczny opis takiego układu wygląda w następujący sposób: sól 1 ([A][X]) + sól 2 ([A][Y]) lub sól 1 ([A][X]) + sól 2 ([B][X]). W przedstawionych przykładach powstająca mieszanina może zostać przedstawiona za pomocą schematycznego wzoru [A][X][Y] lub [A][B][X]. W ramach prowadzonych badań opracowano diagramy fazowe dla osiemnastu mieszanin dwuskładnikowych, ośmiu dla soli o wspólnym kationie oraz dziewięciu o wspólnym anionie. Oszacowane składy i temperatury topnienia powstających mieszanin eutektycznych zebrano w poniższej tabeli (Tabela 11), a szczegółowy opis wszystkich testowanych układów znajduje się w kolejnych podrozdziałach.

Tabela 11. Stosunek molowy soli macierzystych w oszacowanych punktach eutektycznych oraz temperatura topnienia mieszanin eutektycznych wytworzonych w przypadku mieszanin dwuskładnikowych.

Mieszanina soli organicznych		Temperatura topnienia mieszaniny eutektycznej (°C)	Skład mieszaniny eutektycznej (mol%)	
Składnik A	Składnik B		Składnik A	Składnik B
Wspólny kation				
[C ₄ C ₁ pyrr]Br	[C ₄ C ₁ pyrr][BF ₄]	121	44,4	55,6
[C ₄ C ₁ pyrr]Cl	[C ₄ C ₁ pyrr][BF ₄]	93	55,3	44,7
[C ₂ C ₁ im]Cl	[C ₂ C ₁ im][PF ₆]	38	37,6	62,4
[C ₂ C ₁ im][PF ₆]	[C ₂ C ₁ im][NO ₃]	21	40,0	60,0
[C ₂ C ₁ pyrr][NTf ₂]	[C ₂ C ₁ pyrr][BF ₄]	49	63,2	36,8
[C ₄ C ₁ pyrr]Cl	[C ₄ C ₁ pyrr]Br	n.d.	n.d.	n.d.
[C ₄ py]Cl	[C ₄ py]Br	n.d.	n.d.	n.d.
[C ₂ py]Cl	[C ₂ py]Br	n.d.	n.d.	n.d.
Wspólny anion				
[C ₄ C ₁ im]Cl	[C ₂ C ₁ im]Cl	46	48,7	51,3
[C ₂ py]Cl	[C ₄ py]Cl	78	81,0	19,0
[C ₂ py]Br	[C ₄ py]Br	69	52,0	48,0

[C ₁₄ C _{1im}][NTf ₂]	[C ₁₆ C _{1im}][NTf ₂]	28	67,0	33,0
[C ₁₄ C _{1im}][NTf ₂]	[C ₁₈ C _{1im}][NTf ₂]	32	80,0	20,0
[C ₁₆ C _{1im}][NTf ₂]	[C ₁₈ C _{1im}][NTf ₂]	38	56,5	43,5
[C ₂ C _{1im}][NTf ₂]	[C ₁₈ C _{1im}][NTf ₂]	n.d.	n.d.	n.d.
[C ₂ C _{1im}][PF ₆]	[C ₁₈ C _{1im}][PF ₆]	n.d.	n.d.	n.d.
[C ₂ C _{1im} Cl]	[C ₁₈ C _{1im} Cl]	n.d.	n.d.	n.d.

n.d.: nie dotyczy.

Wspólny kation

W przypadku mieszanin soli organicznych o takim samym kationie i dwóch, różnych anionach obserwowano dwa typy mieszanin. Niezależnie od rodzaju kationu obecnego w mieszaninie, w przypadku obecności w układzie rozbudowanych przestrzennie anionów (jak na przykład anion [PF₆]⁻ czy [NO₃]⁻) obserwowano izobaryczne układy fazowe typu 2-Ia₁. Jest to typ diagramu charakterystyczny dla mieszanin dwuskładnikowych, w których składniki są niemieszalne w fazie stałej, a jednocześnie całkowicie mieszalne w fazie ciekłej. Obniżające się temperatury topnienia soli macierzystych osiągają swoje minimum w punkcie eutektycznym. Temperatura eutektyczna jest więc temperaturą, w której dwa ciała stałe i mieszanina cieczy pozostają w równowadze.

W omawianej grupie, największe obniżenia temperatury topnienia mieszanin eutektycznych względem czystych soli (od 24 do 108°C) obserwowano w przypadku układów, gdzie aniony znacznie różniły się od siebie wielkością i delokalizacją ładunku. Za przykład mogą posłużyć poniższe izobaryczne diagramy fazowe, na których przedstawiono trzy mieszaniny halogenków pirolidyniowych lub imidazoliowych z odpowiednimi solami z anionami takimi jak tetrafluoroboran ([BF₄]⁻) czy heksafluorofosforan ([PF₆]⁻) (Rys. 22 – Rys. 24).

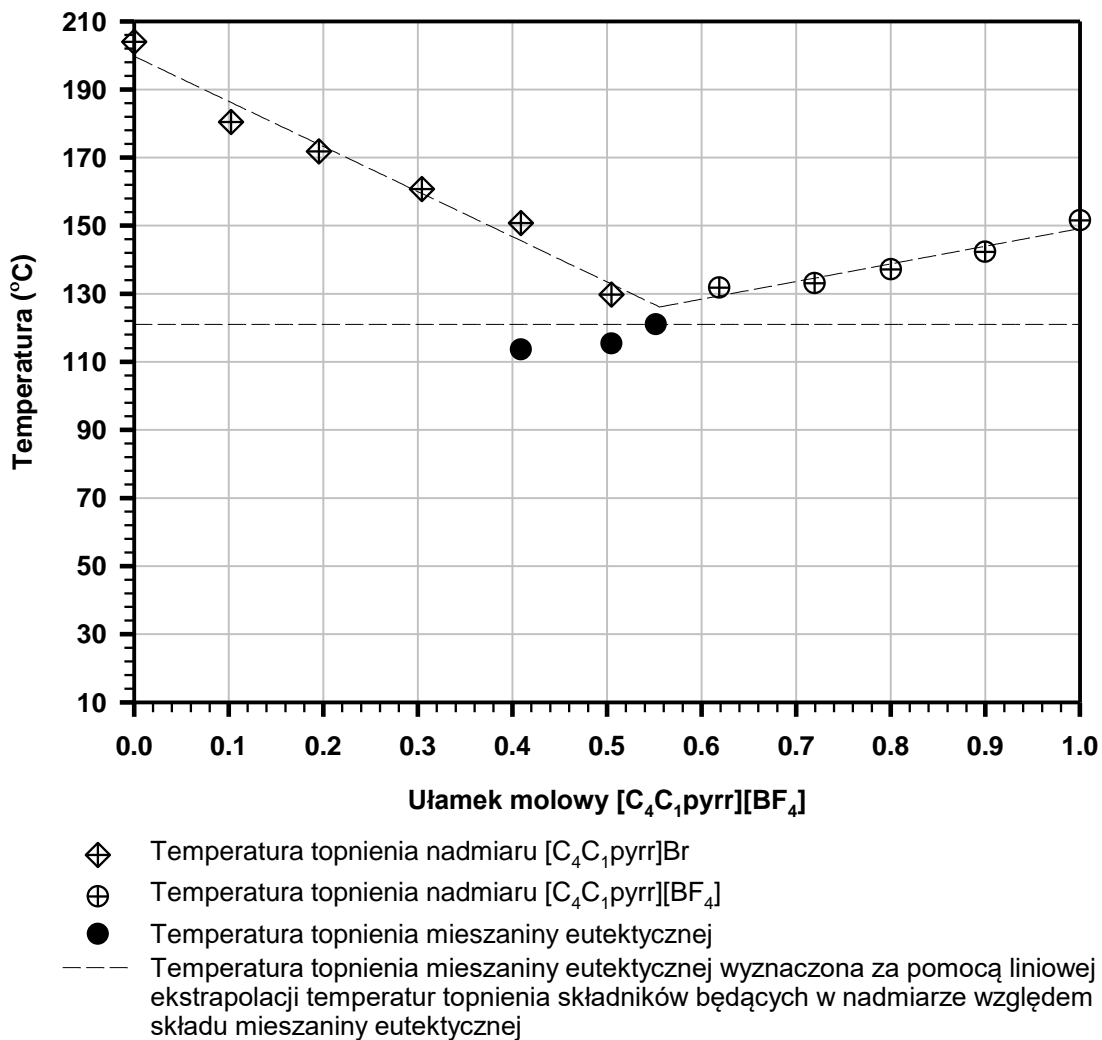
Pierwszym przykładem takiego układu była mieszanina [C₄C_{1pyrr}]Br z [C₄C_{1pyrr}][BF₄] (Rys. 22). Na uzyskanym wykresie fazowym, sygnał pochodzący od temperatury topnienia mieszaniny eutektycznej jest obecny tylko w przypadku trzech badanych próbek, zawierających odpowiednio 40,9 mol%; 50,5 mol% oraz 55,6 mol% soli [C₄C_{1pyrr}][BF₄]. Trzeci sygnał został zaobserwowany podczas badania mieszaniny o takiej zawartości soli, jaka została określona na podstawie uprzednich pomiarów jako skład mieszaniny eutektycznej. W żadnej próbce tego układu nie zaobserwowano dodatkowych przemian termicznych poniżej temperatury punktu eutektycznego. Jak już wspomniano, poprzez ekstrapolację obniżających się temperatur topnienia soli macierzystych pozostających

w nadmiarze względem składu mieszaniny eutektycznej, punkt eutektyczny tego układu został oszacowany na skład 44,4 mol% $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyrr}]\text{Br}$ i 55,6 mol% $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyrr}][\text{BF}_4]$ oraz temperaturę topnienia 121°C (Tabela 11).

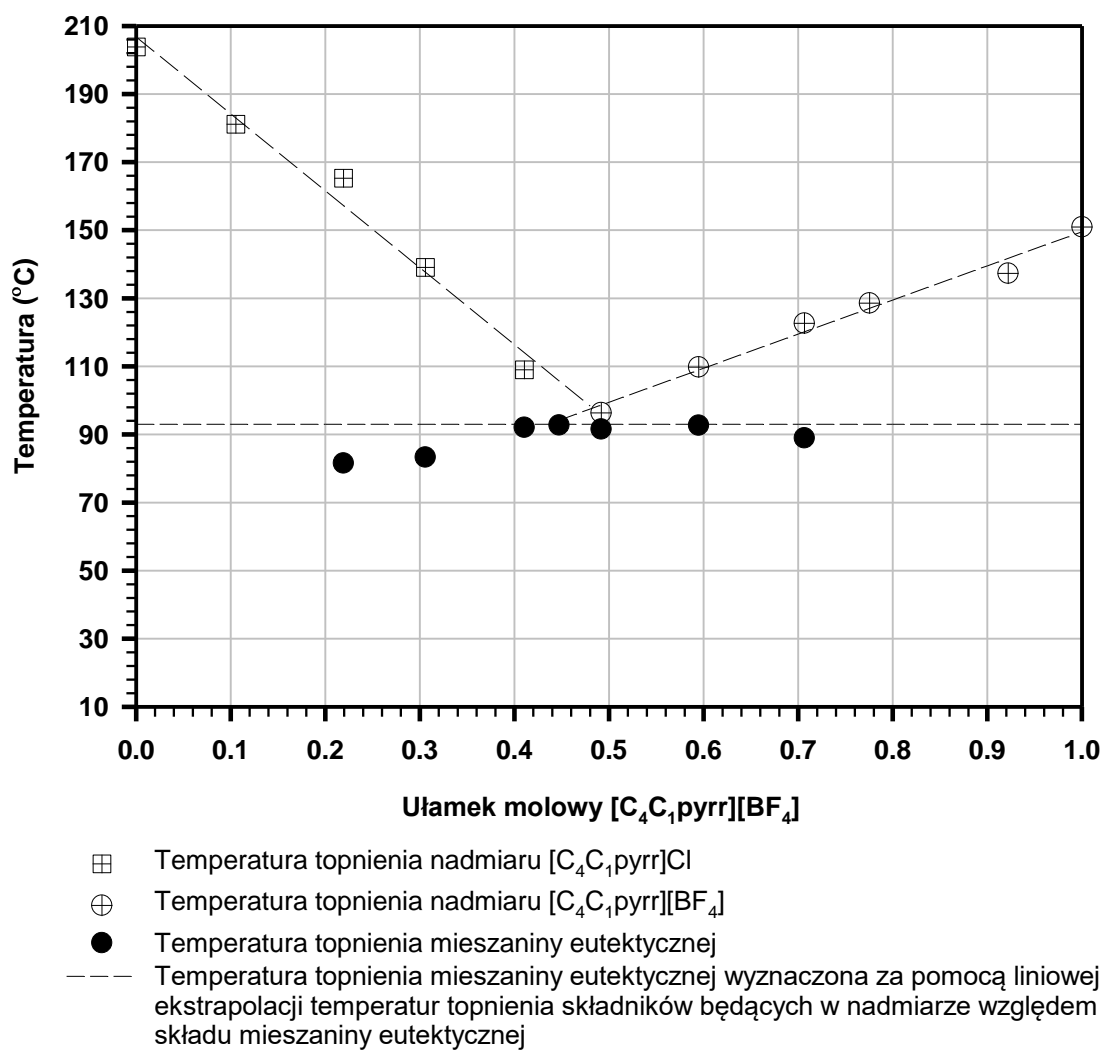
W przypadku mieszaniny $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyrr}]\text{Cl}$ z $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyrr}][\text{BF}_4]$ (Rys. 23), gdzie ponownie obie sole macierzyste opierają się na tym samym kationie pirolidyniowym, uzyskane termogramy dla próbek o zawartości $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyrr}][\text{BF}_4]$ pomiędzy 21.9 mol% a 70.6 mol%, pokazały stały, endotermiczny pik obecny przy około 90°C, który został przypisany temperaturze topnienia mieszaniny eutektycznej oraz sygnały odpowiadające obniżeniu temperatury topnienia składnika nadmiarowego względem składu mieszaniny eutektycznej. Na podstawie uzyskanych danych eksperymentalnych przewidziano, że punkt eutektyczny powinien odpowiadać składowi 55,3 mol% $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyrr}]\text{Cl}$ i 44,7 mol% $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyrr}][\text{BF}_4]$, a obniżona temperatura topnienia powinna wynosić 93°C (Tabela 11).

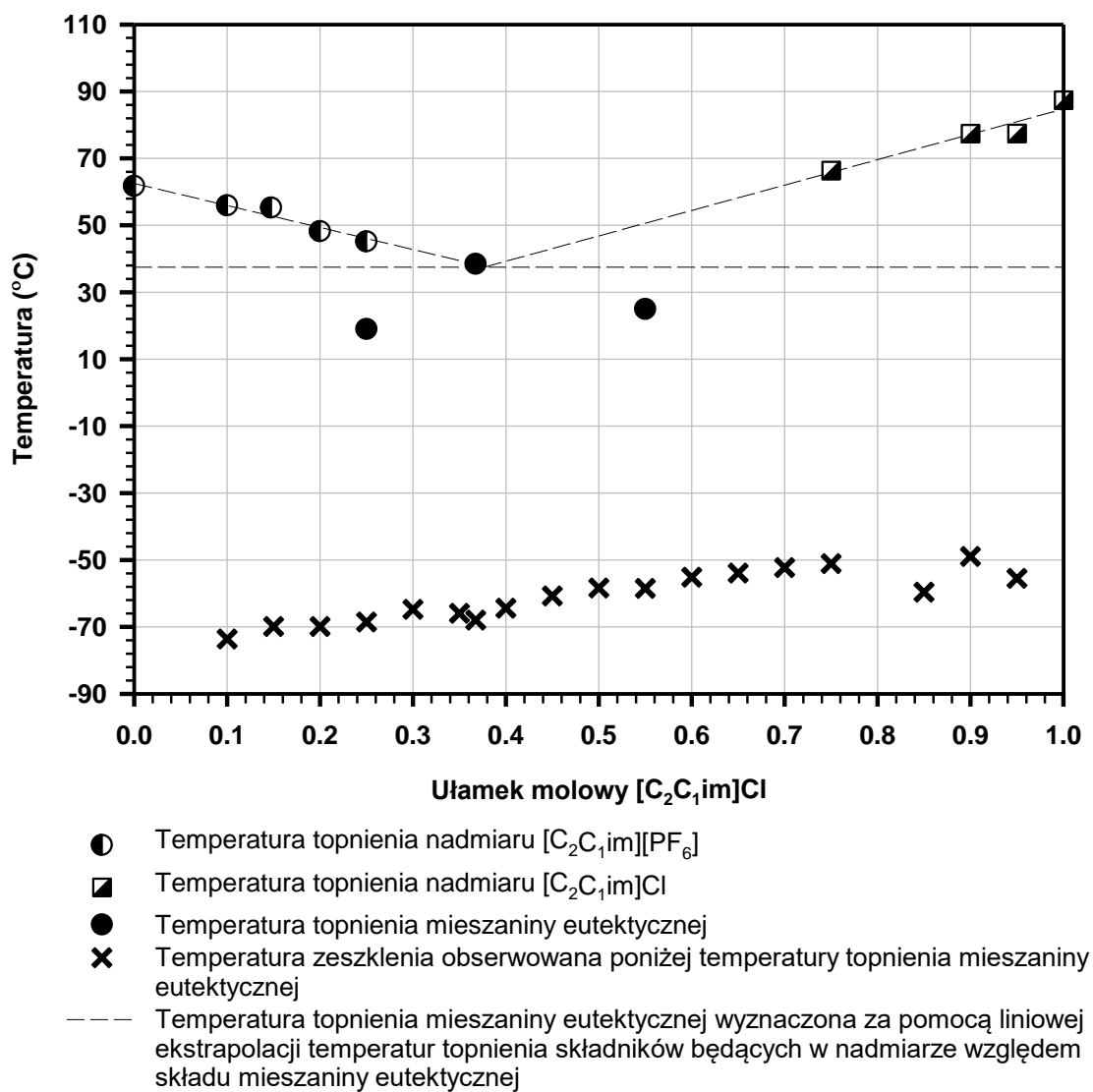
Kolejny zbadany przykład mieszaniny soli organicznych o wspólnym kationie i różnych anionach obejmował dwie sole imidazoliowe $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}$ i $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$ (Rys. 24). Ze względu na wyższą symetrię kationów imidazoliowych, która wpływa na obniżenie energii sieci krystalicznej związku, czyste składniki tej mieszaniny charakteryzowały się niższą temperaturą topnienia niż omawiane wcześniej sole pirolidyniowe. W przeważającej większości zbadanych próbek tej mieszaniny, na uzyskanych termogramach obserwowano jedynie sygnały pochodzące od obniżonej temperatury topnienia czystego składnika A lub B (dla próbek zawierających 10, 15, 20, 25, 75, 90 i 95 mol% $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}$) oraz temperaturę zeszklenia występującą w zakresie od około -75°C do -50°C dla próbek o zawartości $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}$ pomiędzy 10 a 95 mol%. We wszystkich tych przypadkach uzyskane termogramy DSC wskazywały na tendencję do tworzenia cieczy przechłodzonych, a krystalizacja składnika nadmiarowego względem składu mieszaniny eutektycznej występowała dopiero podczas kolejnego cyklu ogrzewania próbki, tuż przed temperaturą topnienia (Rys. 25). Sygnały zidentyfikowane jako wywodzące się od powstającej mieszaniny eutektycznej zostały zaobserwowane tylko w przypadku trzech próbek, o zawartościach $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}$ 25, 35 i 55 mol%. Zarejestrowane temperatury eutektyczne w tych trzech przypadkach wyniosły odpowiednio 19, 38 i 25°C. Ekstrapolując obniżające się temperatury topnienia soli macierzystych, skład i temperaturę topnienia mieszaniny eutektycznej oszacowano na 37,6 mol% $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}$; 62,4 mol% $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$ i 38°C (Tabela 11). Nie można jednak wykluczyć, że rzeczywisty skład mieszaniny eutektycznej odbiega od oszacowanego i znajduje

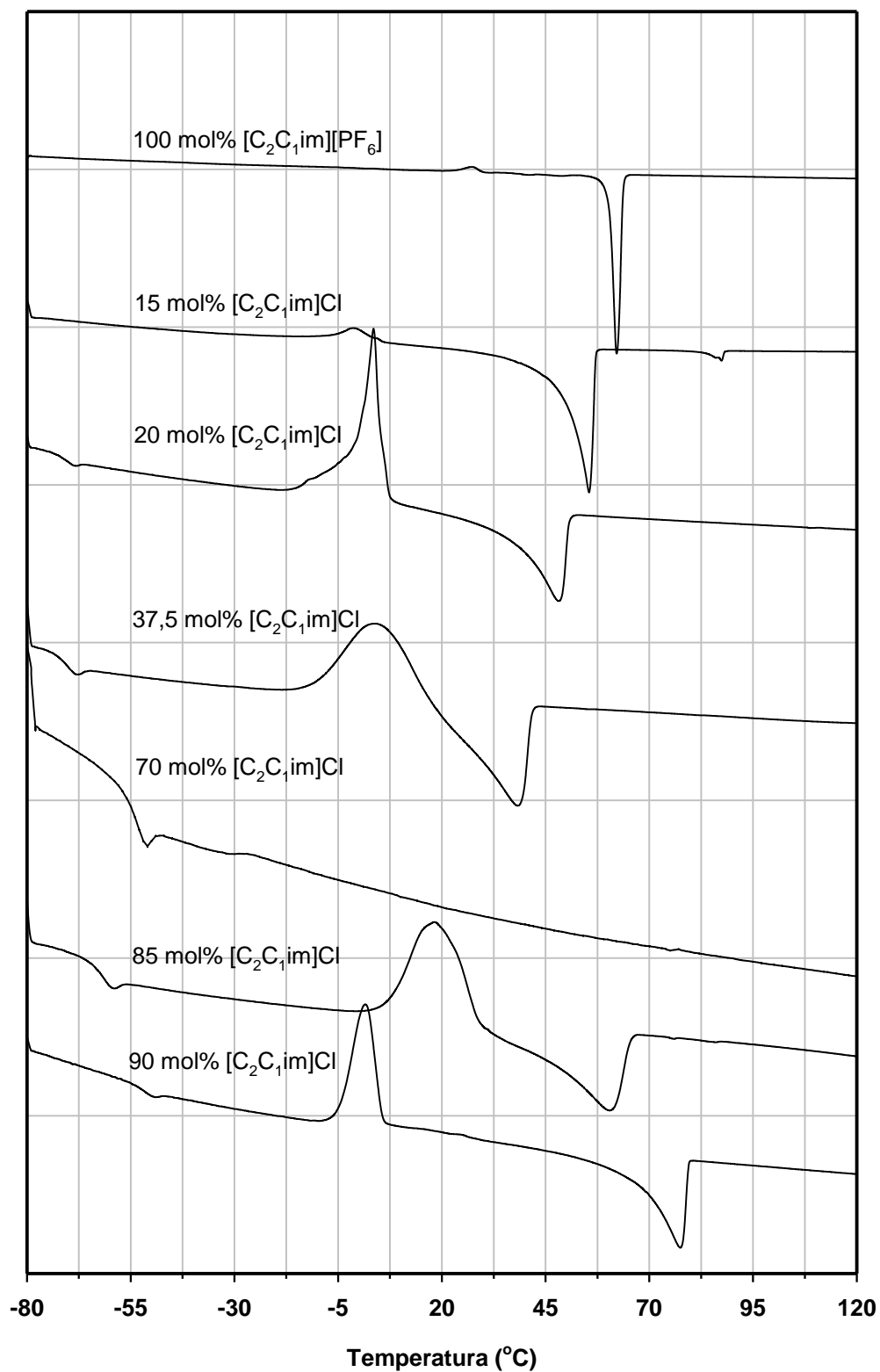
się w zakresie pomiędzy 25 mol% a 55 mol% $[C_2C_{1im}]Cl$, w którym nie stwierdzono sygnałów pochodzących od temperatury topnienia nadmiarowego składnika.



Rys. 22 Izobaryczny diagram fazowy mieszanki $[C_4C_1pyrr]Br + [C_4C_1pyrr][BF_4]$.

Rys. 23 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_4C_1pyrr]Cl + [C_1C_4pyrr][BF_4]$.

Rys. 24 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{Cl} + [\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$.



Rys. 25 Termogramy DSC zarejestrowane podczas drugiego cyklu ogrzewania wybranych mieszanin z układu $[C_2C_1im]Cl + [C_2C_1im][PF_6]$.

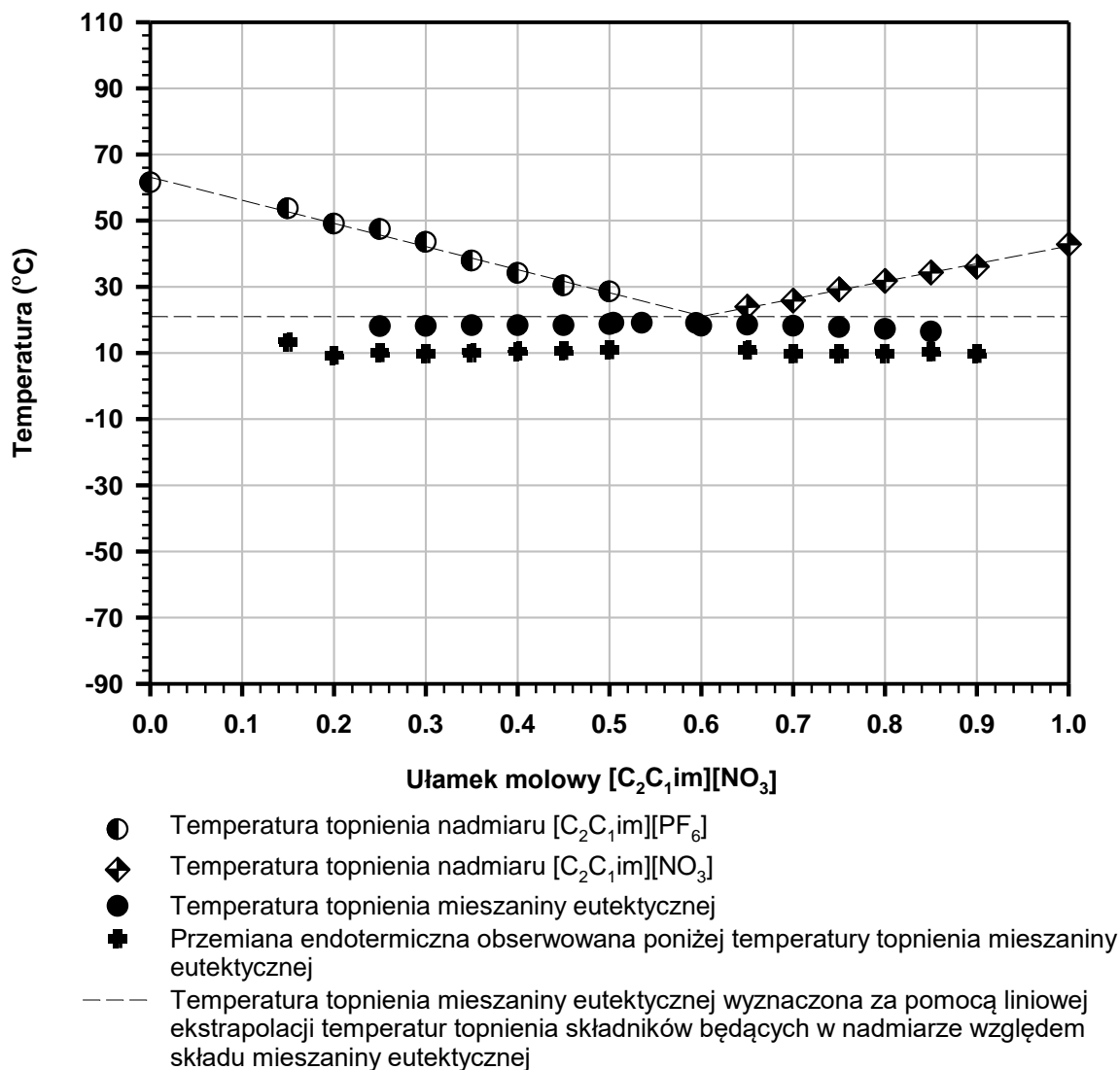
Układy wytworzone poprzez połączenie dwóch soli o takich samych kationach i dwóch, stosunkowo dużych anionach, w zbadanych przypadkach, wykazywały nieznacznie mniejsze obniżenie temperatury topnienia soli macierzystych, względem temperatury eutektycznej. W obu zbadanych przypadkach obniżenie wahało się od 17 do 43°C. Izobaryczne diagramy fazowe takich układów zostały przedstawione poniżej (Rys. 26, Rys. 28). Co ciekawe, w obu przypadkach, wyznaczony przez ekstrapolację sygnałów pochodzących od obniżającej się temperatury topnienia wyjściowych soli, skład mieszaniny eutektycznej przypadła dla składników substancji w stosunku molowym bardzo zbliżonym do 4:6, z przewagą molową składnika o anionie charakteryzującym się obecnością ładunku ujemnego zdelokalizowanego pomiędzy atomy azotu i tlenu.

W przypadku mieszaniny zawierającej dwie sole imidazoliowe: $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{PF}_6]$ oraz $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NO}_3]$, pierwsze sygnały przy około 13°C, przypisane temperaturze topnienia mieszaniny eutektycznej, zaobserwowano już w przypadku próbki zawierającej 15 mol% $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NO}_3]$ (Rys. 26). Dalsze ogrzewanie tej próbki prowadziło do krystalizacji nadmiaru $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{PF}_6]$ względem składu mieszaniny eutektycznej i prawie natychmiastowe topnienie tego związku w temperaturze około 54°C. Również w tym przypadku obserwowano występowanie tego związku w trakcie analizy w postaci cieczy przechłodzonej. Podobny przebieg termogramu zaobserwowano dla próbki zawierającej 20 mol% $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NO}_3]$, przy czym temperatura topnienia mieszaniny eutektycznej była nieco niższa i wynosiła 9°C. Dla większości z pozostałych analizowanych próbek, zarejestrowano dwa przejścia fazowe w zakresie temperatur zbliżonym do temperatury topnienia mieszaniny eutektycznej (z wyjątkiem mieszanin o stężeniach 50, 55, 60, 85 i 95 mol% $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NO}_3]$, w których nie zaobserwowano dodatkowej przemiany termicznej poniżej temperatury punktu eutektycznego) (Rys. 27). Dla wszystkich próbek, dla których obserwowano dwa przejścia fazowe w pobliżu temperatury eutektycznej, termogramy drugiego i trzeciego cyklu ogrzewania wyglądały w sposób zbliżony – zachodzące przemiany były więc odwracalne i powtarzalne. Na omawianych termogramach początkowo obserwowano pojedynczy egzotermiczny sygnał pojawiający się w temperaturach pomiędzy -40 a -50°C, związany z krystalizacją przechłodzonej cieczy, a następnie dwa kolejne sygnały pochodzące od przemian endotermicznych w temperaturach około 10°C oraz 17-19°C. Ostatnią przemianą termiczną obserwowaną na termogramach był pik endotermiczny odpowiadający temperaturze topnienia nadmiarowego składnika w mieszaninie, względem składu mieszaniny eutektycznej. Co ciekawe, w przypadku próbek o składzie między 50-60 mol% $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NO}_3]$ obserwowano

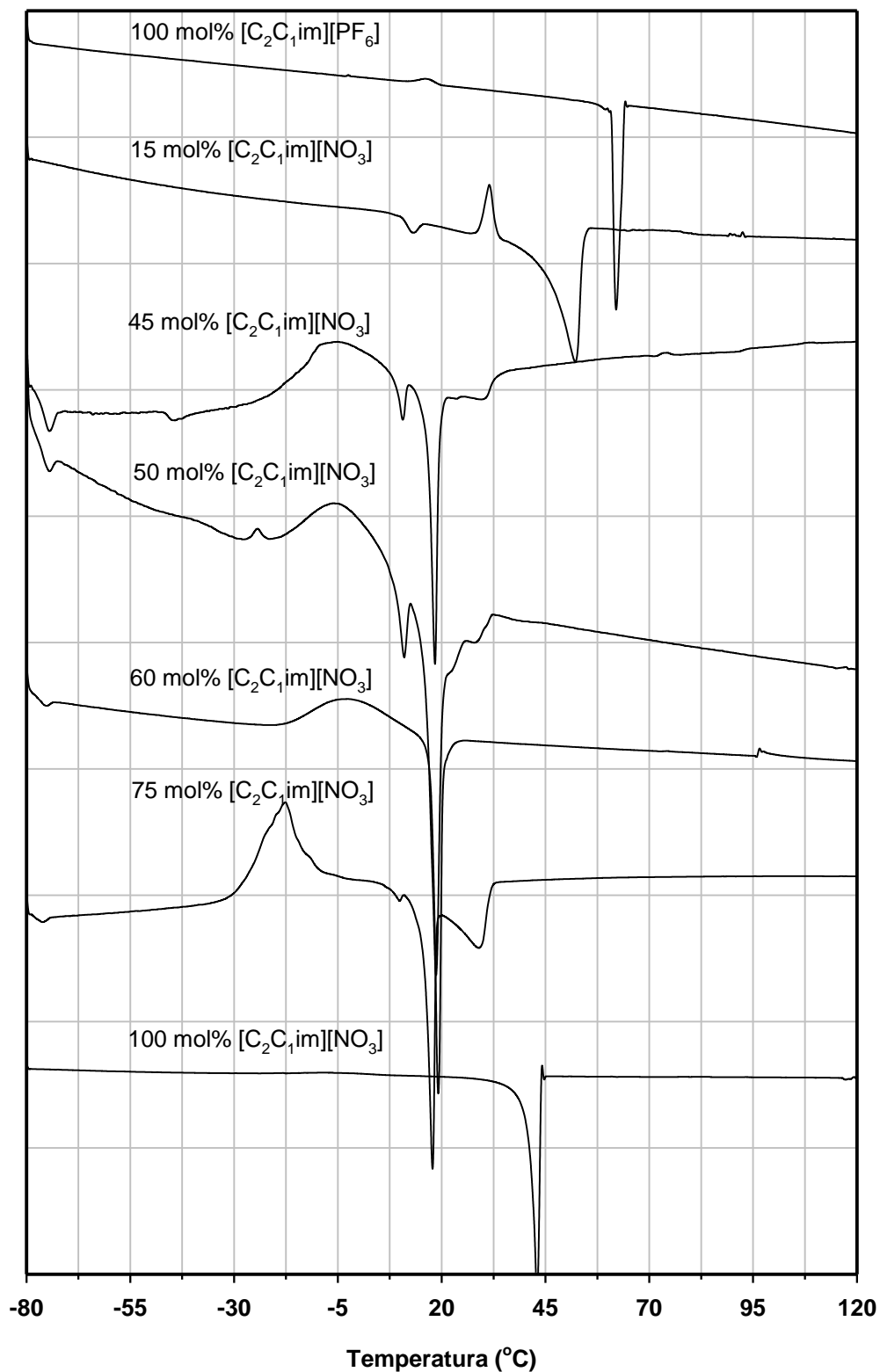
jedynie pojedynczy, endotermiczny sygnał przy około 20°C, a nie zaobserwowano natomiast pików od opisywanej powyżej drugiej temperatury topnienia (około 10°C) ani temperatury topnienia składnika nadmiarowego (Rys. 27). Analogicznie do lewej strony diagramu, w przypadku próbek bogatszych w $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NO}_3]$, przemiana termiczna odbywająca się w temperaturach powyżej 21°C odpowiadała topnieniu nadmiaru tego składnika względem składu powstającej mieszaniny eutektycznej. Przez ekstrapolację obniżenia temperatury topnienia nadmiaru składników obliczono, że punkt eutektyczny powinien odpowiadać składowi 60,0 mol% $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NO}_3]$ i 40,0 mol% $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{PF}_6]$, a odpowiadająca mu temperatura eutektyczna powinna wynosić 21°C (Tabela 11).

Drugim analizowanym przykładem była mieszanina zawierająca dwie sole pirolidyniowe: $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{pyrr}}][\text{BF}_4]$ oraz $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{pyrr}}][\text{NTf}_2]$ (Rys. 28). Dla wszystkich zbadanych próbek zawierających mieszaninę tych związków w różnych stosunkach molowych, obserwowano co najmniej dwie przemiany fazowe w badanym zakresie temperatur. Dla próbek o zawartości 10, 20, 30 mol% $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{pyrr}}][\text{BF}_4]$, obserwowano endotermiczny sygnał przypisany do obniżającej się temperatury topnienia $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{pyrr}}][\text{NTf}_2]$ oraz drugi, występujący w stałej temperaturze około 50°C sklasyfikowany jako topnienie mieszaniny eutektycznej. Analogicznie, w przypadku próbek o zawartości $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{pyrr}}][\text{BF}_4]$ pomiędzy 50 a 90 mol%, obserwowano stały sygnał związany z topnieniem powstającej mieszaniny eutektycznej oraz sygnał pochodzący od topnienia nadmiaru soli tetrafluoroboranowej. W przypadku tego związku obserwowano jednak jedynie nieznaczne obniżenie wartości temperatury topnienia w stosunku do temperatury wyjściowej, wyraźnie widoczne było jednak zmniejszanie się wielkości pików (Rys. 29). W przypadku próbki o składzie 40 mol% $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{pyrr}}][\text{BF}_4]$ i 60 mol% $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{pyrr}}][\text{NTf}_2]$ nie obserwowano sygnału, który odpowiadał by topnieniu nadmiarowego składnika względem składu mieszaniny eutektycznej. Skład ten był również bardzo zbliżony do składu mieszaniny eutektycznej, określonego w tym przypadku poprzez ekstrapolację obniżającej się temperatury topnienia jedynie jednego nadmiarowego składnika mieszaniny ($[\text{C}_2\text{C}_{1\text{pyrr}}][\text{NTf}_2]$). Temperatura topnienia tej mieszaniny wyniosła 49°C (Tabela 11). Co więcej, dla tej serii próbek we wszystkich przypadkach (z wyjątkiem czystego $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{pyrr}}][\text{NTf}_2]$) zaobserwowano inną przemianę endotermiczną, występującą przy około -30°C (Rys. 29). Ze względu na fakt, że przemiana ta występuje również w przypadku czystej soli, a wygląd pików wyklucza typowe przejście w stan szklisty, wydaje się, że obserwujemy w tym przypadku przejście pomiędzy dwoma odmianami polimorficznymi $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{pyrr}}][\text{BF}_4]$, które jest spowodowane występowaniem dwóch korzystnych energetycznie konformacji jonów

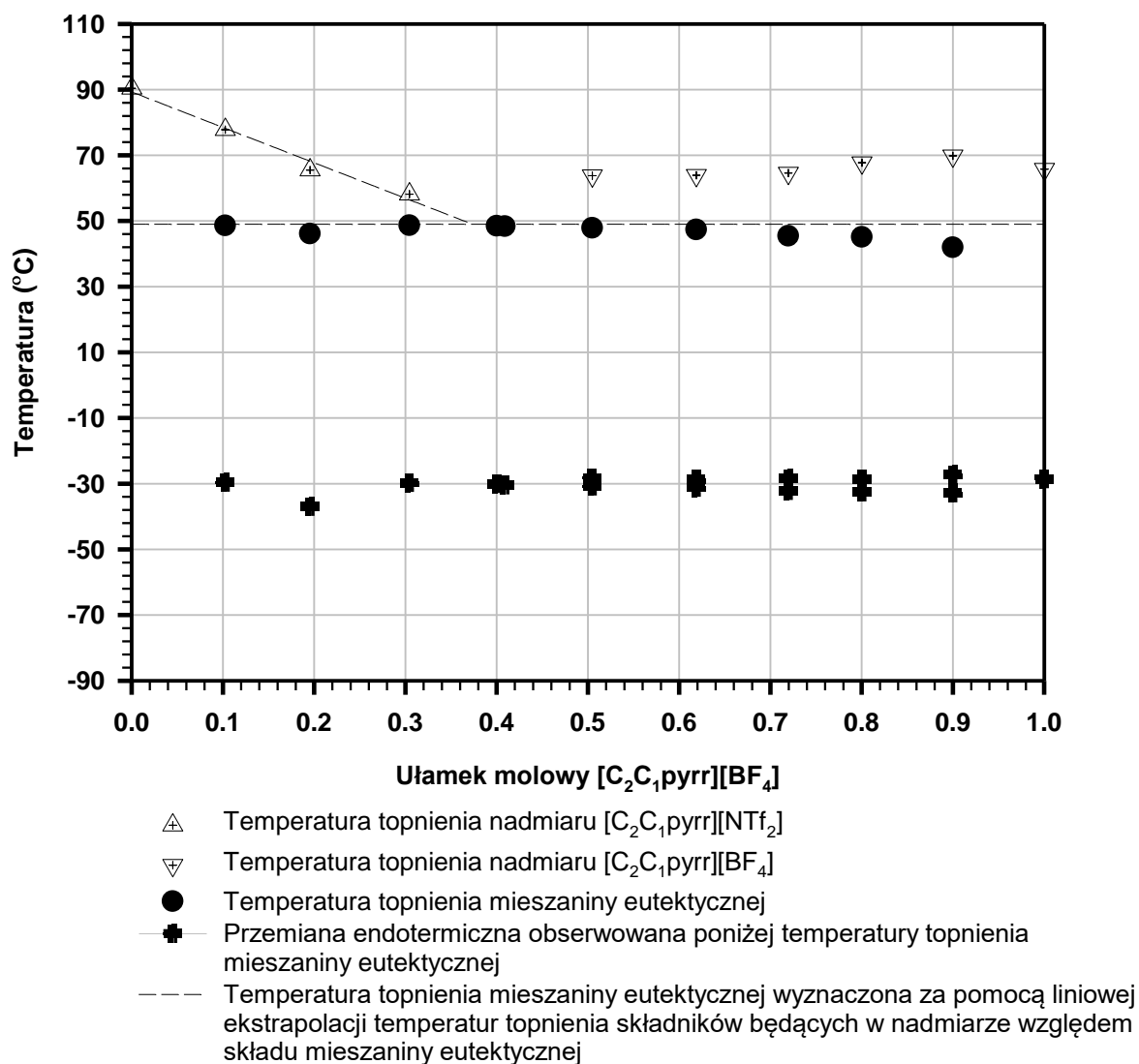
pirolidyniowych oraz kulistości anionu $[\text{BF}_4]^-$.³⁴⁶ Regularny kształt tego anionu sprawia, że także w postaci ciała stałego posiada on pewną swobodę rotacji, dlatego jego kryształy mają większą tendencję to przejść polimorficznych, często w temperaturach znacznie niższych niż temperatura topnienia samego związku.³⁴⁷

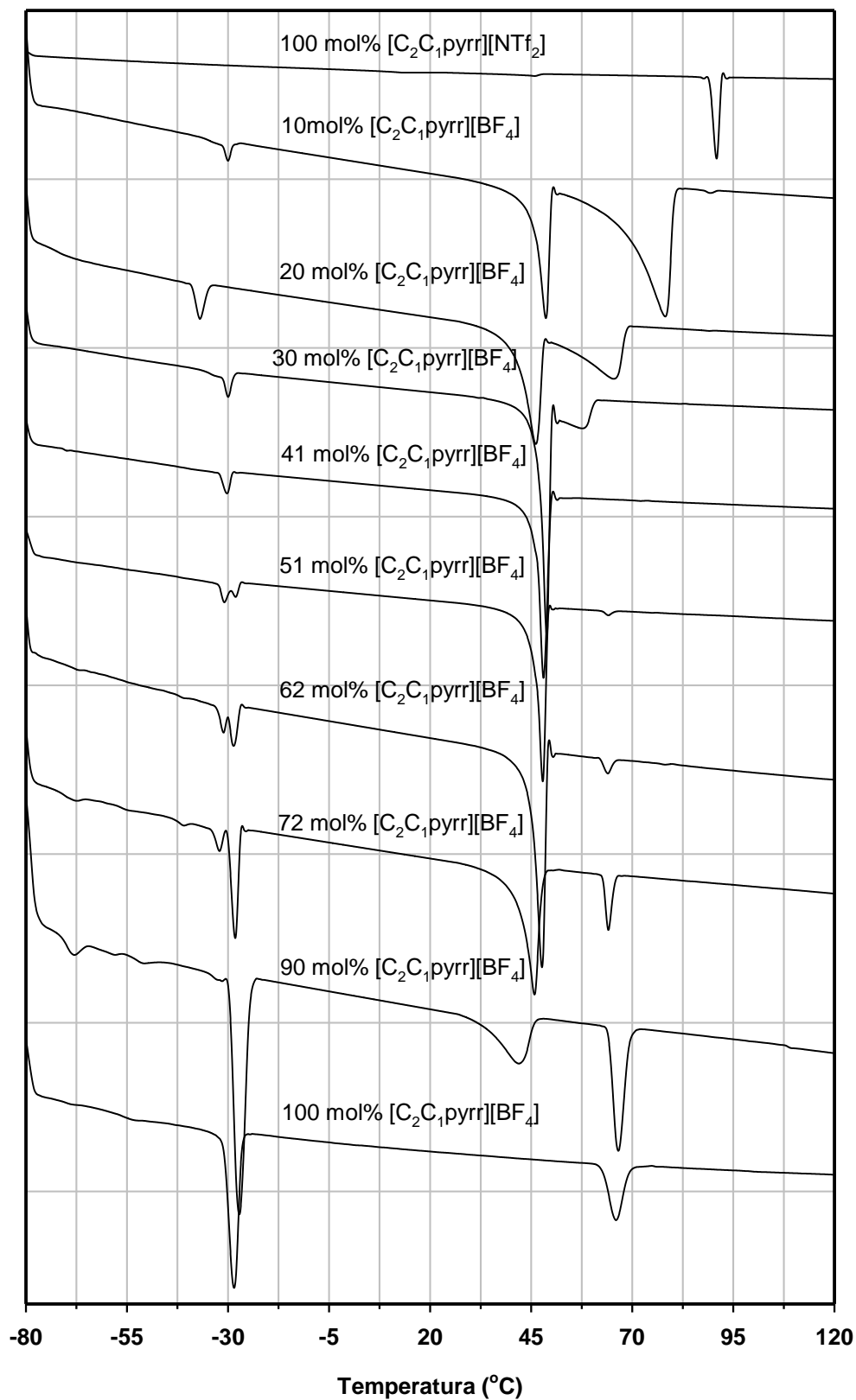


Rys. 26 Izobaryczny diagram fazowy mieszanki $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6] + [\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NO}_3]$.



Rys. 27 Termogramy DSC zarejestrowane podczas drugiego cyklu ogrzewania wybranych mieszanin z układu $[C_2C_1im][PF_6] + [C_2C_1im][NO_3]$.

Rys. 28 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_2C_1pyrr][NTf_2] + [C_2C_1pyrr][BF_4]$.



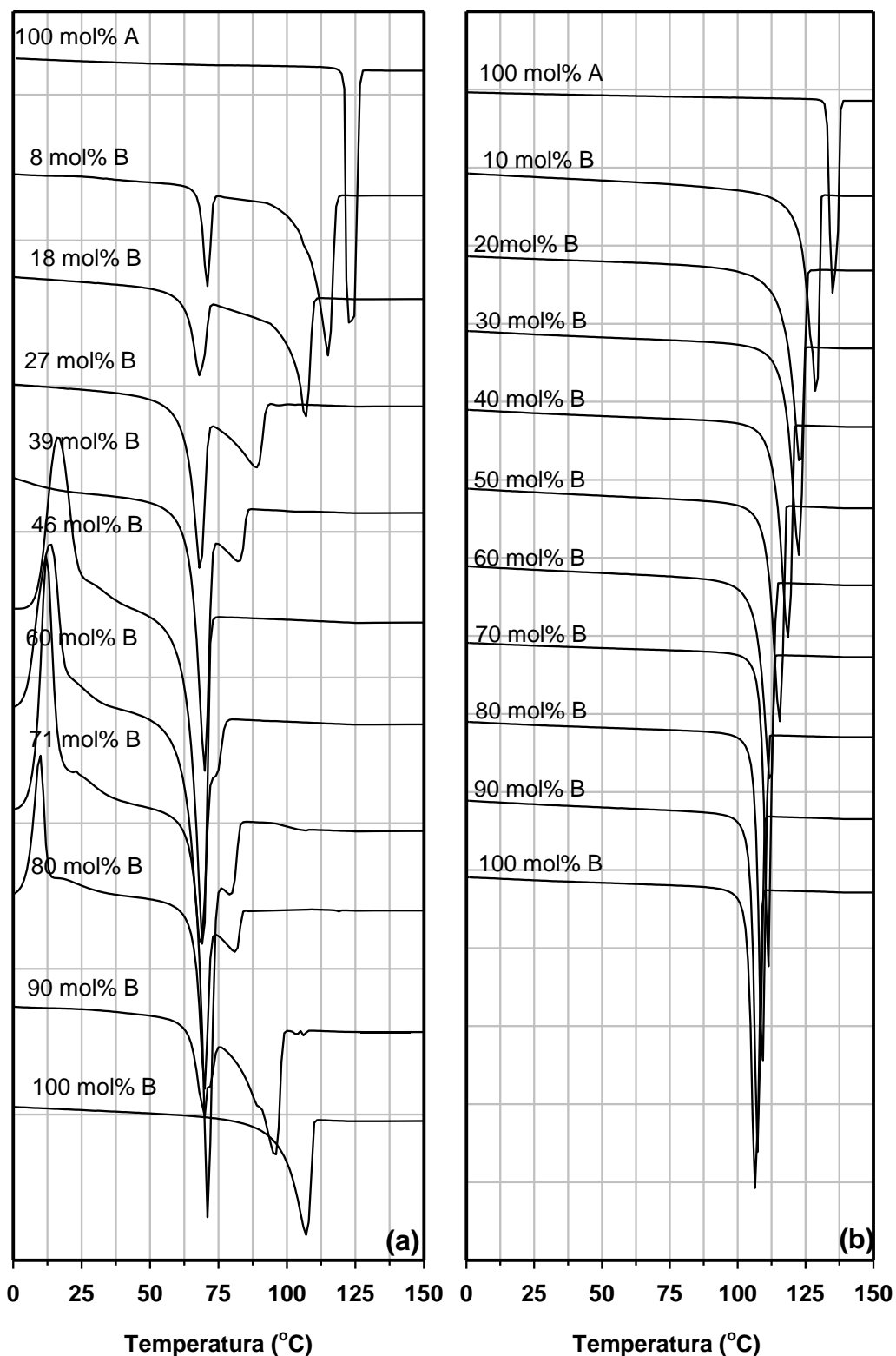
Rys. 29 Termogramy DSC zarejestrowane podczas drugiego cyklu ogrzewania wybranych mieszanin z układu $[C_2C_1pyrr][NTf_2] + [C_2C_1pyrr][BF_4]$.

W przypadku mieszanin, gdzie obecne były sole o takich samych kationach i dwóch różnych anionach halogenkowych, otrzymano izobaryczne diagramy fazowe typu 2-IIa₁ lub 2-IIa₂ (Rys. 31 – Rys. 33). Jest to typ układu opisujący mieszaniny dwuskładnikowe, w których składniki mieszają się ze sobą całkowicie w fazie stałej, ale nie zachodzi pomiędzy nimi reakcja chemiczna prowadząca do powstawania nowego związku. Podtypy a₁ i a₂ różnią się od siebie występowaniem na wykresie fazowym maksimum lub minimum na krzywej topnienia. Są to wykresy fazowe charakterystyczne dla roztworów stałych, inaczej nazywanych kryształami mieszanymi. Powstają one w przypadku, gdy mamy do czynienia ze składnikami mieszaniny znacznie zbliżonymi do siebie pod względem budowy i rozmiarów cząsteczek, a także charakterystycznych dla nich układów krystalograficznych. W sieciach krystalicznych roztworów stałych różne jony, atomy lub cząsteczki mogą się wzajemnie zastępować w niemalże nieograniczonym stopniu. Prowadzi to do stopniowego przekształcenia kryształu składnika A w kryształ składnika B.

Roztwory stałe można podzielić ze względu na sposób obsadzania pozycji w sieci krystalicznej. Rozróżnia się roztwory stałe podstawieniowe (substytucyjne), międzywęzłowe (interstycjalne) oraz pustowęzłowe (substrakcyjne, defektowe).^{348,349} Natomiast ze względu na wzajemną rozpuszczalność składników, rozróżnia się roztwory stałe ciągłe (charakteryzujące się nieograniczoną wzajemną rozpuszczalnością składników) oraz roztwory stałe z luką mieszalności (o ograniczonej wzajemnej rozpuszczalności składników). Roztwory stałe są dobrze poznaną grupą związków, głównie ze względu na ich powszechność występowania w przypadku związków nieorganicznych (roztworami stałymi związków nieorganicznych, w których co najmniej jeden ze składników jest metalem są na przykład stopy), ale zjawisko to występuje bardzo rzadko w przypadku soli organicznych. W dostępnej literaturze opisano i scharakteryzowano krystalograficznie zaledwie kilka przypadków powstawania tego rodzaju układów.^{250,255,349} Na ilustracji poniżej przedstawiono różnicę w wyglądzie termogramów otrzymywanych w przypadku mieszanin eutektycznych oraz mieszanin związków tworzących ze sobą roztwory stałe (Rys. 30).

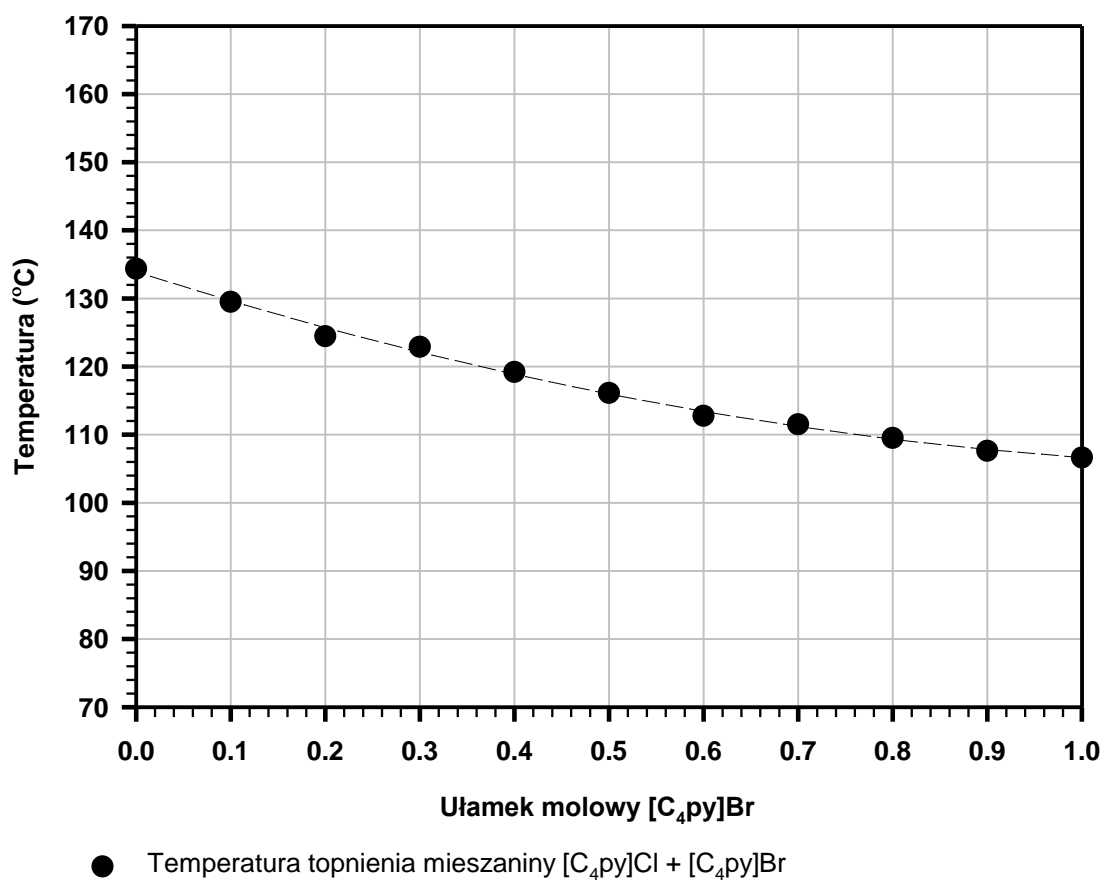
W pierwszym przypadku na termogramach podczas ogrzewania obserwuje się dwa przejścia endotermiczne, które są związane z topnieniem mieszaniny eutektycznej oraz topnieniem nadmiaru jednego ze składników mieszaniny. W przypadku roztworów stałych na termogramach występuje tylko jedna przemiana endotermiczna, powiązana z topnieniem kryształu mieszanego.

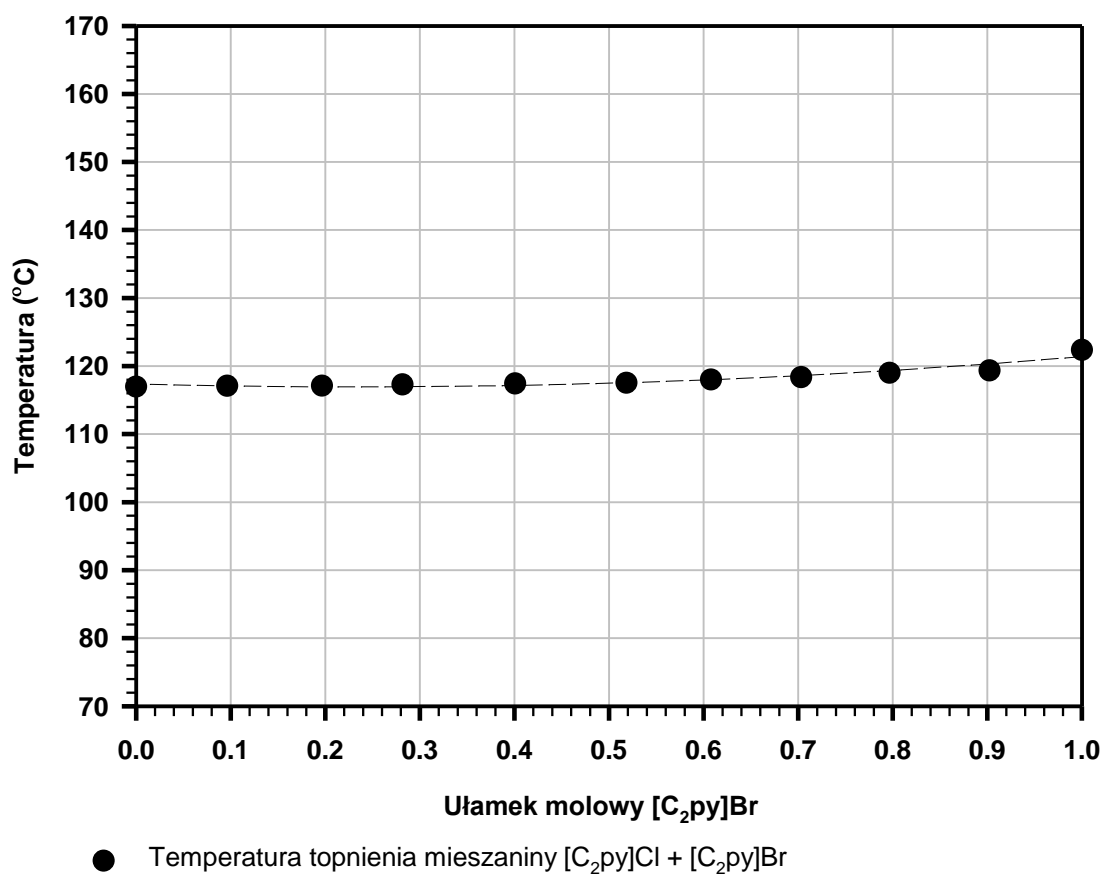
Warunek nieograniczonej mieszalności w fazie stałej okazał się być szczególnie łatwy do spełnienia w przypadku soli zbudowanych z kationów o stosunkowo krótkich łańcuchach alkilowych połączonych z prostymi anionami halogenkowymi. Promień jonowy anionu chlorkowego wynosi 1,81 Å, natomiast anionu bromkowego 1,96 Å. Różnica ich wielkości wynosi zaledwie 0,15 Å. Promień jonowy kationów w tym przypadku pozostaje oczywiście taki sam w przypadku obu soli w układzie.



Rys. 30 Porównanie termogramów DSC w całym zakresie składu dla: a) mieszaniny eutektycznej $[C_2Py]Br$ (A) + $[C_4Py]Br$ (B); i b) mieszaniny $[C_4Py]Cl$ (A) + $[C_4Py]Br$ (B), która tworzy stały roztwór.

Termogramy uzyskane dla soli pirydyniowych w mieszaninach $[C_4py]Cl + [C_4py]Br$ oraz $[C_2py]Cl + [C_2py]Br$ pozwoliły na skonstruowanie dwóch analogicznych diagramów fazowych (Rys. 31, Rys. 32). Obserwujemy na nich dość szerokie, pojedyncze sygnały endotermiczne występujące w temperaturach zmieniających się stopniowo od temperatury topnienia czystej soli z anionem chlorkowym, do temperatury topnienia czystej soli z anionem bromkowym (Rys. 30). Skonstruowane wykresy fazowe świadczą w tych dwóch przypadkach o tym, że są to układy praktycznie doskonałe. W obu przypadkach występują jedynie nieznaczne odchylenia od krzywych obliczonych za pomocą modelu roztworu doskonałego. Takie układy występują jednak stosunkowo rzadko. Znacznie częściej obserwuje się odchylenia od doskonałości. Dotyczą one zazwyczaj w porównywalnym stopniu odchyień od przewidywanego składu roztworu ciekłego, jak i stałego. W przypadku mieszaniny zawierającej dwie halogenkowe sole piroolidyniowe $[C_4C_1pyrr]Br$ i $[C_4C_1pyrr]Cl$ (Rys. 33), wyjściowe sole topiły się w stosunkowo wysokich, bardzo zbliżonych do siebie temperaturach. W przypadku bardzo małych różnic w temperaturach topnienia składników mieszaniny, bardziej znaczące odchylenia od doskonałości roztworu stałego prowadzą do powstawania diagramów fazowych typu 2-IIa₂ z wyraźnymi dodatnimi lub ujemnymi odchyleniami od doskonałości. W przypadku mieszaniny $[C_4C_1pyrr]Br + [C_4C_1pyrr]Cl$, dla której różnica w temperaturach topnienia czystych soli wynosi jedynie 3°C, obserwujemy wyraźne minimum na krzywej likwidusu i solidusu, więc otrzymujemy diagram fazowy z dodatnim odchyleniem od doskonałości.³⁴⁸

Rys. 31 Izobaryczny diagram fazowy dla mieszaniny [C₄py]Cl + [C₄py]Br.

Rys. 32 Izobaryczny diagram fazowy dla mieszaniny [C₂py]Cl + [C₂py]Br.

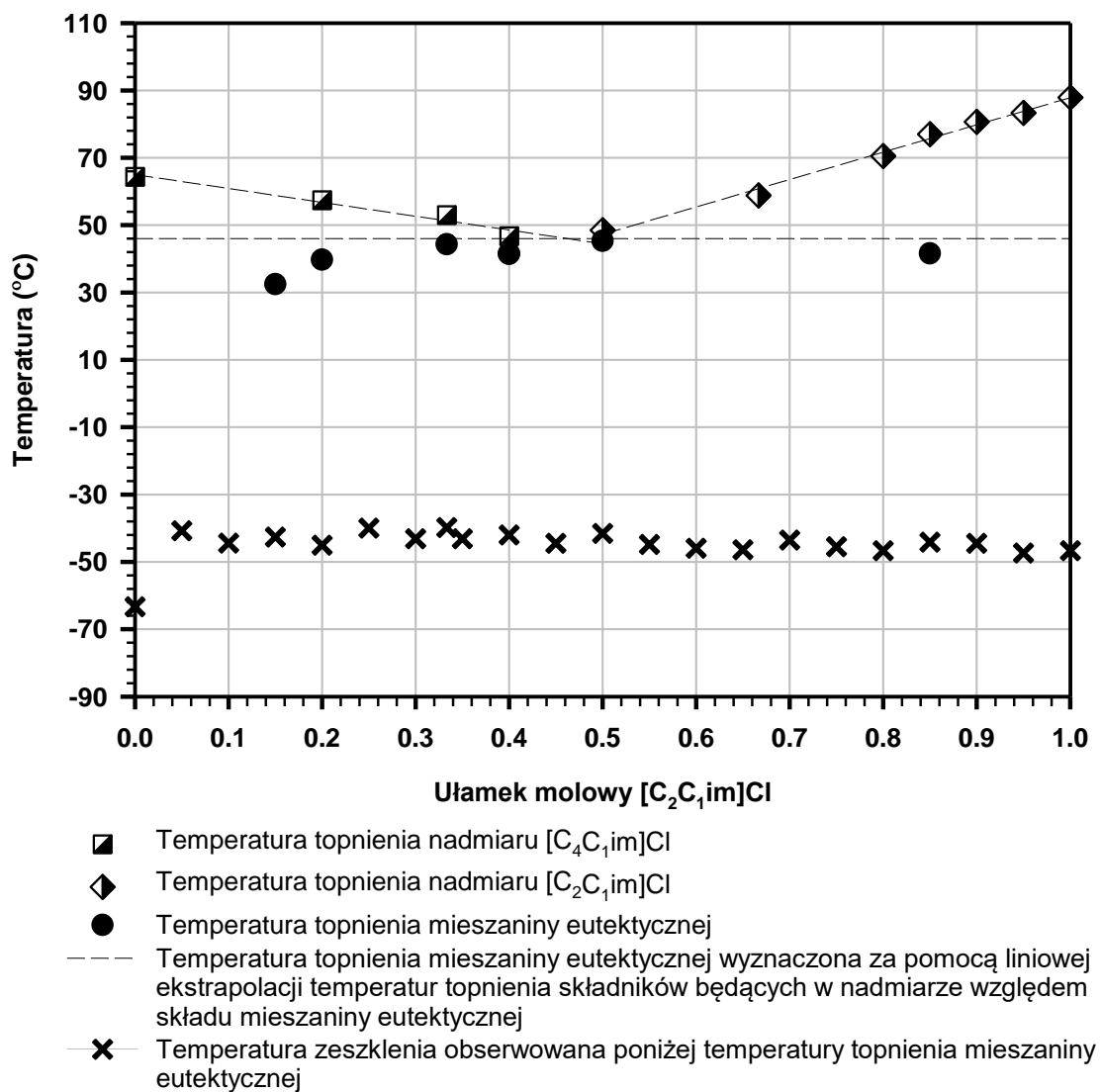
Pierwszym przykładem takiego układu była mieszanina dwóch chlorków imidazoliowych – $[C_2C_{1im}]Cl$ i $[C_4C_{1im}]Cl$ (Rys. 34). W przypadku tego układu bardzo trudno było uzyskać wyraźne, jednoznaczne sygnały na termogramach DSC. W próbkach bogatych w $[C_4C_{1im}]Cl$ było to prawdopodobnie spowodowane silną tendencją tej soli do tworzenia stabilnej cieczy przechłodzonej. Dla wszystkich zbadanych próbek zaobserwowano natomiast przejście w stan szklisty, w zakresie temperatur $-48 - -40^{\circ}C$ (wyjątkiem była próbka zawierająca czysty $[C_4C_{1im}]Cl$, dla której zmierzona temperatura zeszklenia wyniosła $-63^{\circ}C$). Zwiększająca się zawartość $[C_2C_{1im}]Cl$ w próbce, skutkowała większym prawdopodobieństwem pojawienia się na termogramie sygnału pochodzącego od temperatury topnienia nadmiarowego składnika względem składu mieszaniny eutektycznej. Dla próbek zawierających 15, 20, 33, 40, 50 oraz 85 mol% $[C_2C_{1im}]Cl$, na termogramach zaobserwowano endotermiczny sygnał pojawiający się w zakresie temperatur $32 - 45^{\circ}C$, przypisany do temperatury topnienia mieszaniny eutektycznej. Nieobecność sygnału na termogramach zarejestrowanych dla pozostałych próbek może być spowodowana tendencją mieszaniny eutektycznej do tworzenia cieczy przechłodzonej lub maskowaniem sygnału od temperatury topnienia mieszaniny eutektycznej szerokim sygnałem pochodzącym od temperatury topnienia nadmiaru $[C_2C_{1im}]Cl$ w próbce lub pikiem egzotermicznym pochodzącym od zimnej krystalizacji (Rys. 35). Ze względu na to, że badane próbki mieszanin o zawartości poniżej 55 mol% $[C_2C_{1im}]Cl$ po pierwszym cyklu ogrzewania i chłodzenia pozostawały w stanie przechłodzonej cieczy i podczas kolejnych cykli nie obserwowano dla nich żadnych przejść termicznych oprócz temperatury zeszklenia, do skonstruowania diagramu fazowego tej mieszaniny użyto częściowo danych z pierwszego cyklu ogrzewania (Rys. 34, Rys. 35). Uzyskane dane eksperymentalne wskazują, że otrzymywany w tym przypadku punkt eutektyczny powinien odpowiadać składowi 48,7 mol% $[C_4C_{1im}]Cl$ i 51,3 mol% $[C_2C_{1im}]Cl$, a obniżona temperatura topnienia powinna wynosić $46^{\circ}C$ (Tabela 11).

Kolejnym zbadanym układem była mieszanina dwóch soli piroolidyniowych sparowanych również z anionem chlorkowym: $[C_2py]Cl + [C_4py]Cl$ (Rys. 36). Diagram fazowy tej mieszaniny również wskazuje na powstawanie mieszaniny eutektycznej, o temperaturze topnienia w zakresie $64-84^{\circ}C$. Sygnał przypisany do temperatury topnienia mieszaniny eutektycznej był obecny we wszystkich badanych próbkach mieszanin soli, z wyjątkiem próbek zawierających 80 i 90 mol% $[C_4py]Cl$. Największe sygnały powiązane z topnieniem mieszaniny eutektycznej obserwowane były w przypadku próbek o stężeniu $[C_4py]Cl$ między 10 a 50 mol%. Na termogramach zarejestrowanych dla tych próbek obserwowano również

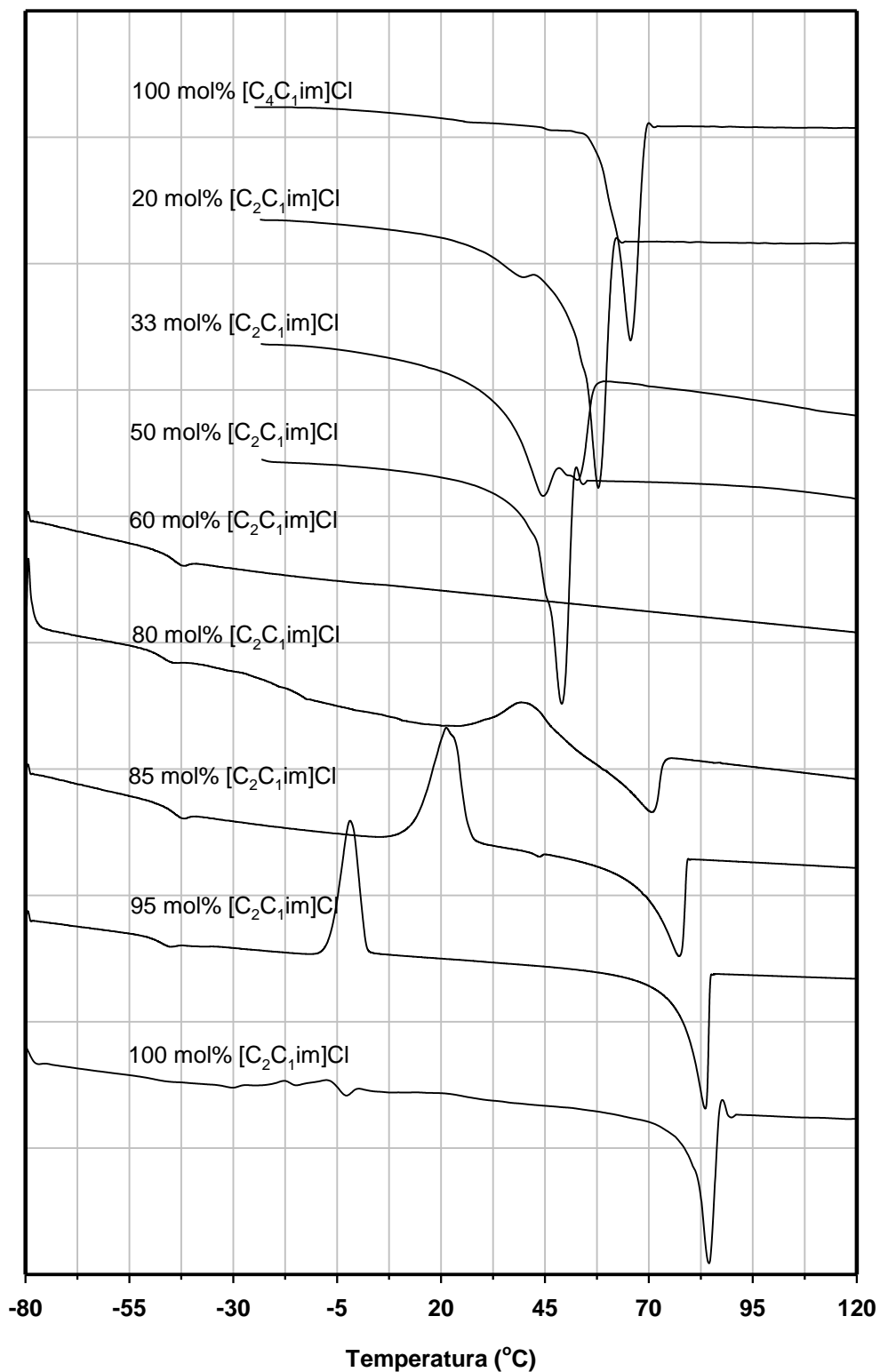
(oprócz sygnałów od topnienia mieszaniny eutektycznej oraz topnienia składnika nadmiarowego względem składu mieszaniny eutektycznej) zapis świadczący o przechodzeniu próbki w stan szklisty w temperaturach poniżej -25°C . W przypadku tego układu, ze względu na małą ilość punktów odpowiadających obniżonej temperaturze topnienia nadmiarowego $[\text{C}_2\text{py}]\text{Cl}$ względem składu mieszaniny eutektycznej, przewidywany punkt eutektyczny został wyznaczony głównie na podstawie ekstrapolacji wielomianowej (drugiego rzędu) obniżającej się temperatury topnienia nadmiarowego składnika $[\text{C}_4\text{py}]\text{Cl}$. Ekstrapolowana w ten sposób krzywa likwidusu przecięła poziomą linię wyznaczoną poprzez uśrednienie sygnałów pochodzących od temperatury topnienia mieszaniny eutektycznej w punkcie odpowiadającym składowi 19,0 mol% $[\text{C}_4\text{py}]\text{Cl}$ i 81 mol% $[\text{C}_2\text{py}]\text{Cl}$ i temperaturze 78°C (Tabela 11). Jednak zbadana wcześniej próbka o wyznaczonym składzie świadczyła o tym, że nie odpowiada on ściśle składowi mieszaniny eutektycznej. Można było zaobserwować dla niej dwa sygnały w bardzo zbliżonych temperaturach, świadczące o obecności składnika nadmiarowego względem składu mieszaniny eutektycznej tych soli. Dlatego przeprowadzono dodatkowe analizy dla próbek o składzie z zakresu 17,5 mol% - 20,5 mol% $[\text{C}_4\text{py}]\text{Cl}$. Dla żadnej ze zbadanych dodatkowo próbek nie zaobserwowano termogramu z pojedynczym sygnałem. Przeprowadzone później modelowanie teoretyczne na podstawie uproszczonego równania Schrödera-van Laara, sugeruje alternatywne przypisanie sygnałów do temperatur topnienia nadmiarowych składników $[\text{C}_4\text{py}]\text{Cl}$ i $[\text{C}_2\text{py}]\text{Cl}$ względem składu mieszaniny eutektycznej.

Zastąpienie, w analogicznym układzie, anionu chlorkowego większym anionem bromkowym ($[\text{C}_2\text{py}]\text{Br} + [\text{C}_4\text{py}]\text{Br}$, Rys. 37) skutkowało wytworzeniem układu o diagramie fazowym również zaliczającym się do typu 2-Ia₁. Dla wszystkich zbadanych próbek, poza dwiema zawierającymi 10 i 90 mol% $[\text{C}_4\text{py}]\text{Br}$, zarejestrowane termogramy charakteryzowały się występowaniem dwóch, wyraźnych sygnałów pochodzących odpowiednio od temperatury topnienia mieszaniny eutektycznej (sygnały w zakresie temperatur $68-71^{\circ}\text{C}$) oraz, w wyższych temperaturach, obniżonej temperaturze topnienia składnika znajdującego się w nadmiarze względem składu mieszaniny eutektycznej. W przypadku tego układu punkt eutektyczny wyznaczony metodą ekstrapolacji obniżającej się temperatury topnienia nadmiarowych składników odpowiadał mieszaninie o składzie 48,0 mol% $[\text{C}_4\text{py}]\text{Br}$ i 52,0 mol% $[\text{C}_2\text{py}]\text{Br}$ i temperaturze topnienia 69°C (Tabela 11). Porównując dwa powyższe, bardzo zbliżone układy widzimy, że zastąpienie anionu bromkowego mniejszym anionem chlorkowym w układzie powoduje nieznaczne przesunięcie punktu eutektycznego w kierunku kompozycji bogatszej

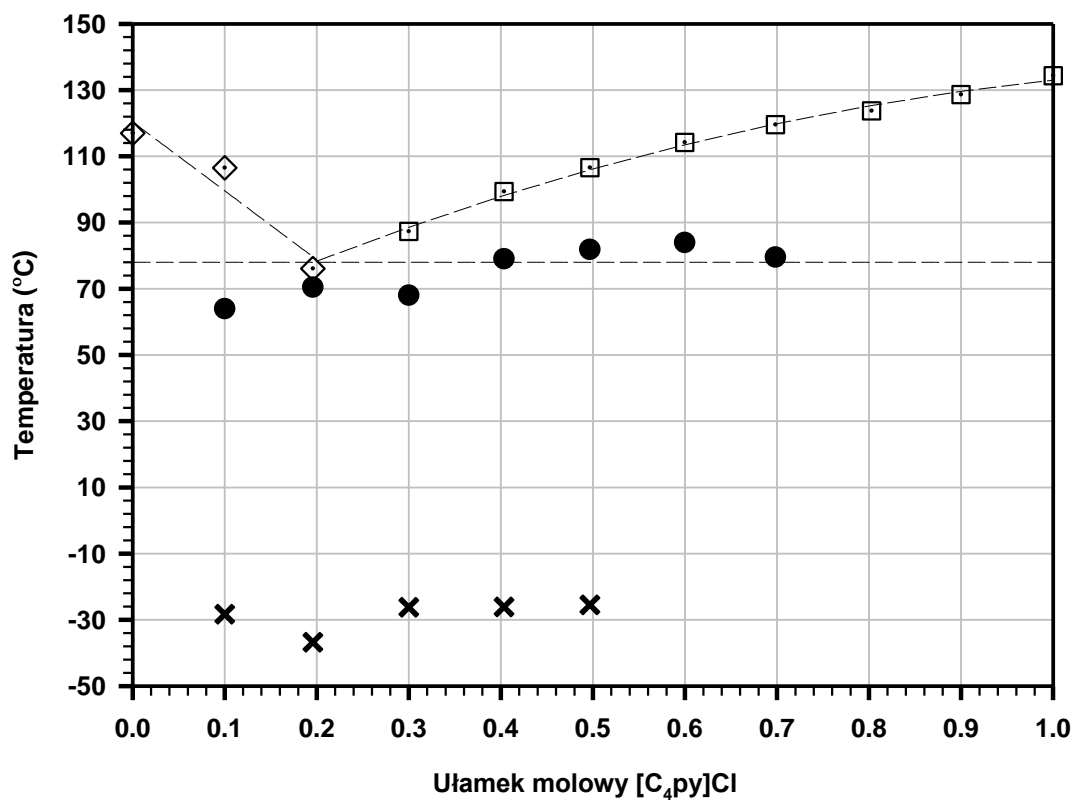
w kation $[C_2py]^+$. Temperatury topnienia powstających mieszanin eutektycznych oraz wartości obniżenia temperatur topnienia soli macierzystych są natomiast bardzo zbliżone do siebie.



Rys. 34 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_2C_1im]Cl + [C_4C_1im]Cl$.

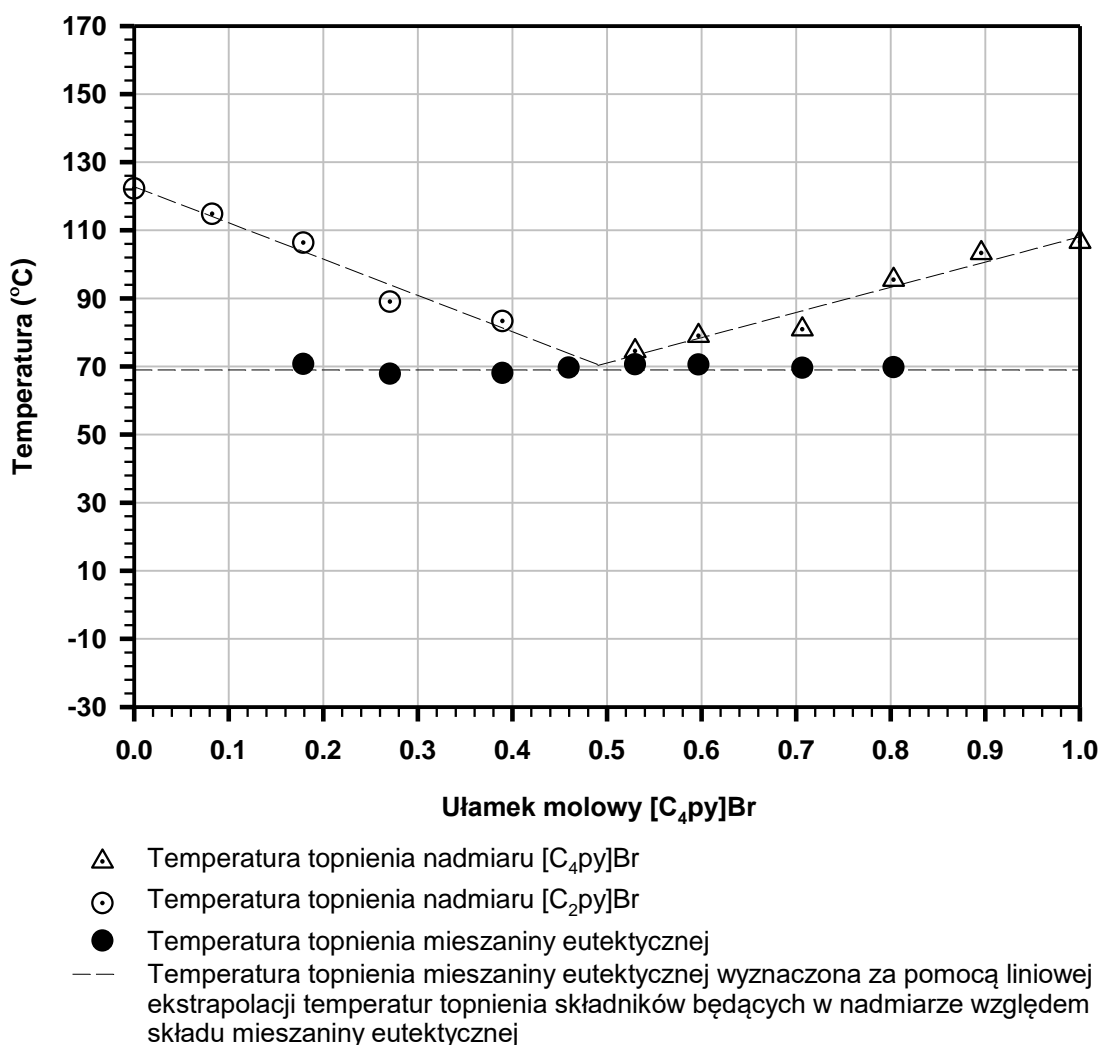


Rys. 35 Termogramy DSC zarejestrowane podczas drugiego cyklu ogrzewania (dla próbek o zawartości $[C_2C_1im]Cl$ powyżej 55 mol%) wybranych mieszanin z układu $[C_2C_1im]Cl + [C_4C_1im]Cl$. W przypadku próbek o zawartości $[C_2C_1im]Cl$ poniżej 55 mol%, na rysunku zaprezentowano termogramy DSC zarejestrowane podczas pierwszego cyklu.



- Temperatura topnienia nadmiaru [C₄py]Cl
- ◇ Temperatura topnienia nadmiaru [C₂py]Cl
- Temperatura topnienia mieszaniny eutektycznej
- × Temperatura zeszklenia obserwowana poniżej temperatury topnienia mieszaniny eutektycznej
- Temperatura topnienia mieszaniny eutektycznej wyznaczona za pomocą liniowej oraz wielomianowej ekstrapolacji temperatur topnienia składników będących w nadmiarze względem składu mieszaniny eutektycznej

Rys. 36 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny [C₂py]Cl + [C₄py]Cl.

Rys. 37 Izobaryczny diagram fazowy mieszanki [C₂py]Br + [C₄py]Br.

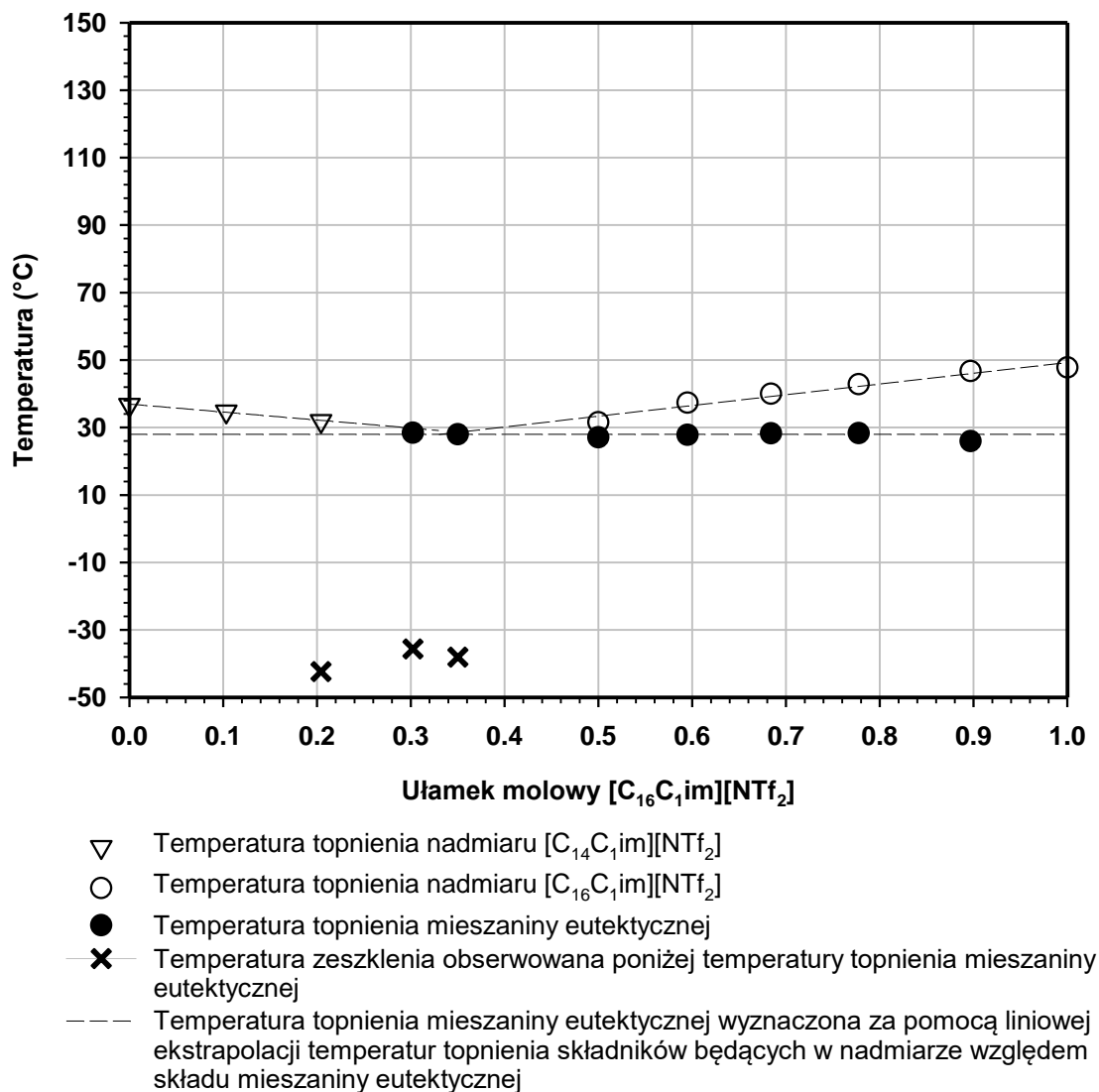
Kolejnymi zbadanymi układami były trzy mieszanki soli 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych z długim podstawnikiem alkilowym (14-18 atomów węgla), zawierających znacznie bardziej rozbudowany przestrzennie anion bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowy ([NTf₂]⁻). W tym przypadku badane układy zostały zaprojektowane w taki sposób, aby różnica w długości łańcucha bocznego w kationie nie przekraczała czterech atomów węgla. W przypadku takich układów również obserwowano diagramy fazowe wskazujące na tworzenie się mieszanin eutektycznych (typ 2-Ia₁), w tym przypadku o temperaturach eutektycznych zbliżonych do temperatury pokojowej, co oznacza spadek nawet o 20°C w odniesieniu do temperatury wyjściowej związków macierzystych.

W przypadku mieszaniny złożonej z bis(trifluorometylosulfonylo)imidku 1-metylo-3-tetradecyloimidazoliowego i bis(trifluorometylosulfonylo)imidku 1-heksadecylo-3-metyloimidazoliowego ($[C_{14}C_{1im}][NTf_2] + [C_{16}C_{1im}][NTf_2]$), sygnał pochodzący od topnienia mieszaniny eutektycznej przy około $28^\circ C$ zaobserwowano dla próbek o zawartości pomiędzy 30 a 90 mol% soli $[C_{16}C_{1im}][NTf_2]$ (Rys. 38). W próbkach charakteryzujących się zawartością tej soli poniżej 30 mol% obserwowano jedynie sygnał przypisany obniżającej się temperaturze topnienia $[C_{14}C_{1im}][NTf_2]$. Ponadto, w otoczeniu przewidywanego składu mieszaniny eutektycznej, dla próbek o zawartości soli $[C_{16}C_{1im}][NTf_2]$ pomiędzy 20 a 35 mol% obserwowano również sygnał odpowiadający przejściu próbki w stan szklisty w temperaturze około $-30^\circ C$. Co ciekawe, przejścia te pojawiły się tylko w zakresie stężeń bardzo zbliżonych do przewidywanego składu punktu eutektycznego, który według przyjętej metody ekstrapolacji obniżającej się temperatury topnienia czystych soli macierzystych powinien odpowiadać składowi 33,0 mol% $[C_{16}C_{1im}][NTf_2] + 67,0$ mol% $[C_{14}C_{1im}][NTf_2]$ i temperaturze $28^\circ C$ (Tabela 11).

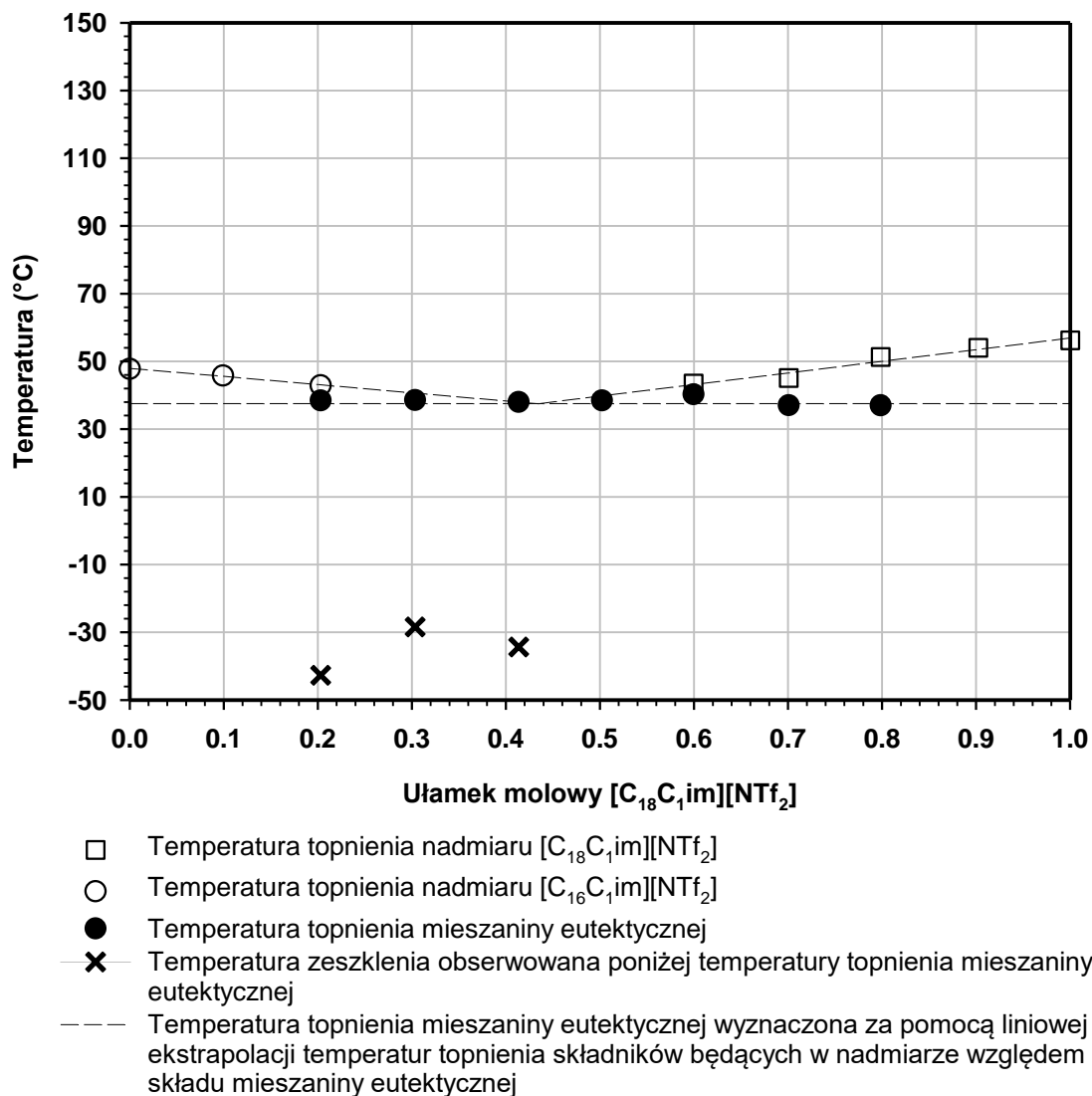
Podobny typ zaobserwowano dla analogicznego układu złożonego z bis(trifluorometylosulfonylo)imidku 1-heksadecylo-3-metyloimidazoliowego i bis(trifluorometylosulfonylo)imidku 1-metylo-3-oktadecyloimidazoliowego ($[C_{16}C_{1im}][NTf_2] + [C_{18}C_{1im}][NTf_2]$, Rys. 39). Pik pochodzący od topnienia powstającej w tym układzie mieszaniny eutektycznej był obserwowany w temperaturze około $38^\circ C$ w przypadku wszystkich próbek o zawartości $[C_{18}C_{1im}][NTf_2]$ z zakresu 20-80 mol%. Dodatkowo, podobnie jak w przypadku omawianej wcześniej mieszaniny $[C_{14}C_{1im}][NTf_2] + [C_{16}C_{1im}][NTf_2]$, dla trzech próbek o stężeniu $[C_{18}C_{1im}][NTf_2]$ z zakresu 20-40 mol% na termogramach zaobserwowano również sygnał odpowiadający przejściu próbki w stan szklisty, co po raz kolejny odpowiada zakresowi stężeń zbliżonemu do oszacowanego składu powstającej mieszaniny eutektycznej – 43,5 mol% $[C_{18}C_{1im}][NTf_2] + 56,5$ mol% $[C_{16}C_{1im}][NTf_2]$ (Tabela 11).

Ostatni przykład diagramu fazowego skonstruowanego dla mieszaniny dwóch soli 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych z anionem bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowy przedstawiono na Rys. 40. Była to mieszanina złożona z bis(trifluorometylosulfonylo)imidku 1-metylo-3-tetradecyloimidazoliowego i bis(trifluorometylosulfonylo)imidku 1-metylo-3-oktadecyloimidazoliowego ($[C_{14}C_{1im}][NTf_2] + [C_{18}C_{1im}][NTf_2]$). Podobnie jak na diagramach fazowych mieszaniny $[C_{14}C_{1im}][NTf_2] + [C_{16}C_{1im}][NTf_2]$ i mieszaniny $[C_{16}C_{1im}][NTf_2] + [C_{18}C_{1im}][NTf_2]$ przedstawionych na Rys. 38 oraz Rys. 39, również w tym przypadku

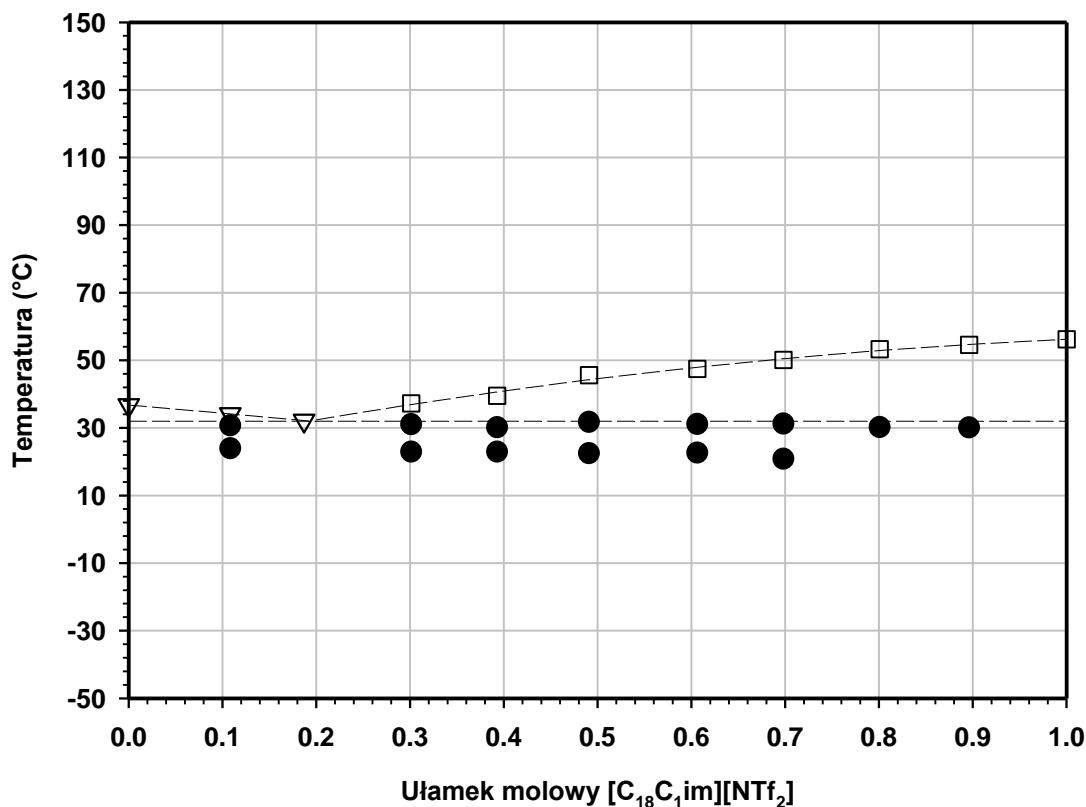
obserwujemy na diagramie cechy charakterystyczne dla powstawania mieszaniny eutektycznej: powtarzające się przejście termiczne w stałej temperaturze (około 32°C) odpowiadające temperaturze topnienia mieszaniny eutektycznej oraz występujące w wyższych temperaturach przejścia termiczne odpowiadające obniżającej się temperaturze topnienia czystego składnika mieszaniny pozostającego w nadmiarze względem składu mieszaniny eutektycznej. Uwagę zwraca jednak to, że w przypadku tego układu obserwujemy również zestaw przejść termicznych w niemalże stałej temperaturze 23°C – niższej niż temperatura przypisana do topnienia mieszaniny eutektycznej. Ta cecha opisywanego układu może być związana z tworzeniem się pojedynczego związku z dwóch soli macierzystych w domenie niskotemperaturowej, z górną granicą stabilności termicznej (około 23°C). Diagram fazowy takiego układu należał by wtedy do typu 2-1b₂, opisującego mieszaniny dwuskładnikowe tworzące niestabilny termicznie związek stechiometryczny (Tabela 6). W przypadku takich układów, składniki mieszaniny tworzą związek, który rozpada się poniżej swojej temperatury topnienia, przy czym jeden z produktów rozpadu jest w stanie ciekłym. Przy dalszym ogrzewaniu tworzy stop o składzie innym niż skład odpowiadający stechiometrii. Mówi się, że związek taki topi się niekongruentnie.²⁷² Zakładając jednak powstawanie mieszaniny eutektycznej, wyznaczony poprzez ekstrapolacje obniżających się temperatur topnienia składników nadmiarowych, względem składu temperatury eutektycznej punkt eutektyczny wyznaczono na 80 mol% [C₁₄C_{1im}][NTf₂] + 20 mol% [C₁₈C_{1im}][NTf₂] i temperaturze 32°C (Tabela 11).



Rys. 38 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny [$C_{14}C_1im$][NTf_2] + [$C_{16}C_1im$][NTf_2].



Rys. 39 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_{16}C_1im][NTf_2]$ + $[C_{18}C_1im][NTf_2]$.

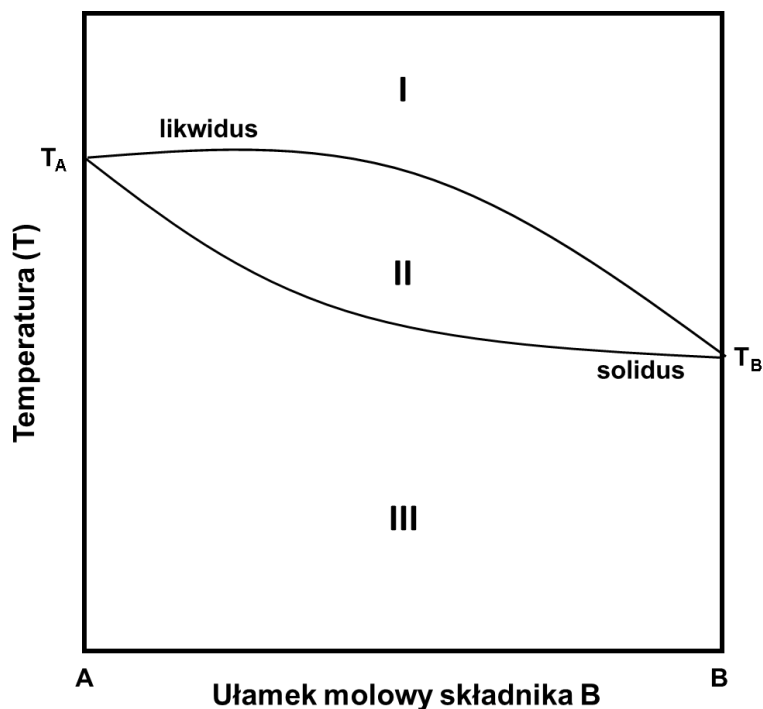


- ▽ Temperatura topnienia nadmiaru [C₁₄C₁im][NTf₂]
- Temperatura topnienia nadmiaru [C₁₈C₁im][NTf₂]
- Temperatura topnienia mieszanki eutektycznej
- Temperatura topnienia mieszanki eutektycznej wyznaczona za pomocą liniowej oraz wielomianowej ekstrapolacji temperatur topnienia składników będących w nadmiarze względem składu mieszanki eutektycznej

Rys. 40 Izobaryczny diagram fazowy mieszanki [C₁₄C₁im][NTf₂] + [C₁₈C₁im][NTf₂].

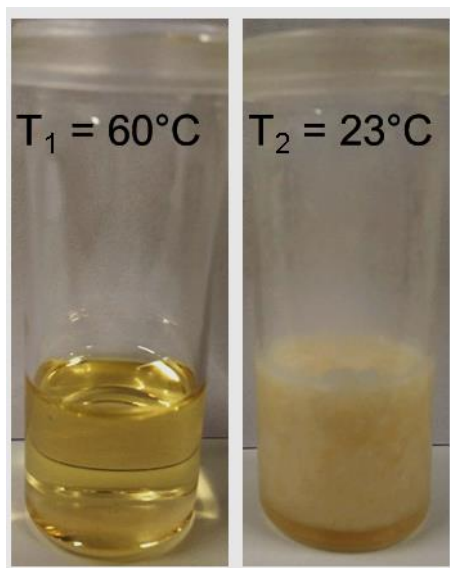
W przypadku trzech mieszanin soli 1-alkilo-3-metyloimidazoliowych, w których związki różniły się znacznie długością łańcucha bocznego w kationie, otrzymano diagramy fazowe typu 2-IIa₁, niezależnie od rodzaju anionu obecnego w układzie. W omawianych układach zmieniającymi się podstawnikami w kationach był łańcuch etylowy oraz łańcuch oktadecylowy. W każdym układzie zastosowano również jeden z trzech poniższych anionów: bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowy, heksafluorofosforowy lub chlorkowy. Otrzymany typ wykresów fazowych jest charakterystyczny dla roztworów stałych. Jednakże zazwyczaj powstają one w przypadku mieszanin składników bardzo zbliżonych do siebie pod względem budowy i rozmiarów cząsteczek, a w poniższych przypadkach oba składniki mieszanki mają co prawda taki sam anion, ale różnią się od siebie wielkością kationu.

W przypadku diagramów fazowych roztworów stałych, likwidus i solidus wydziela zazwyczaj trzy pola. Odpowiadają one dwóm układom jednofazowym – roztworowi ciekłemu powyżej likwidusu (I) oraz kryształowi mieszanemu poniżej solidusu (III). Trzecie wydzielone pole znajduje się pomiędzy likwidusem i solidusem i zawiera dwie fazy - roztwór ciekły i kryształ mieszany (II) (Rys. 41).

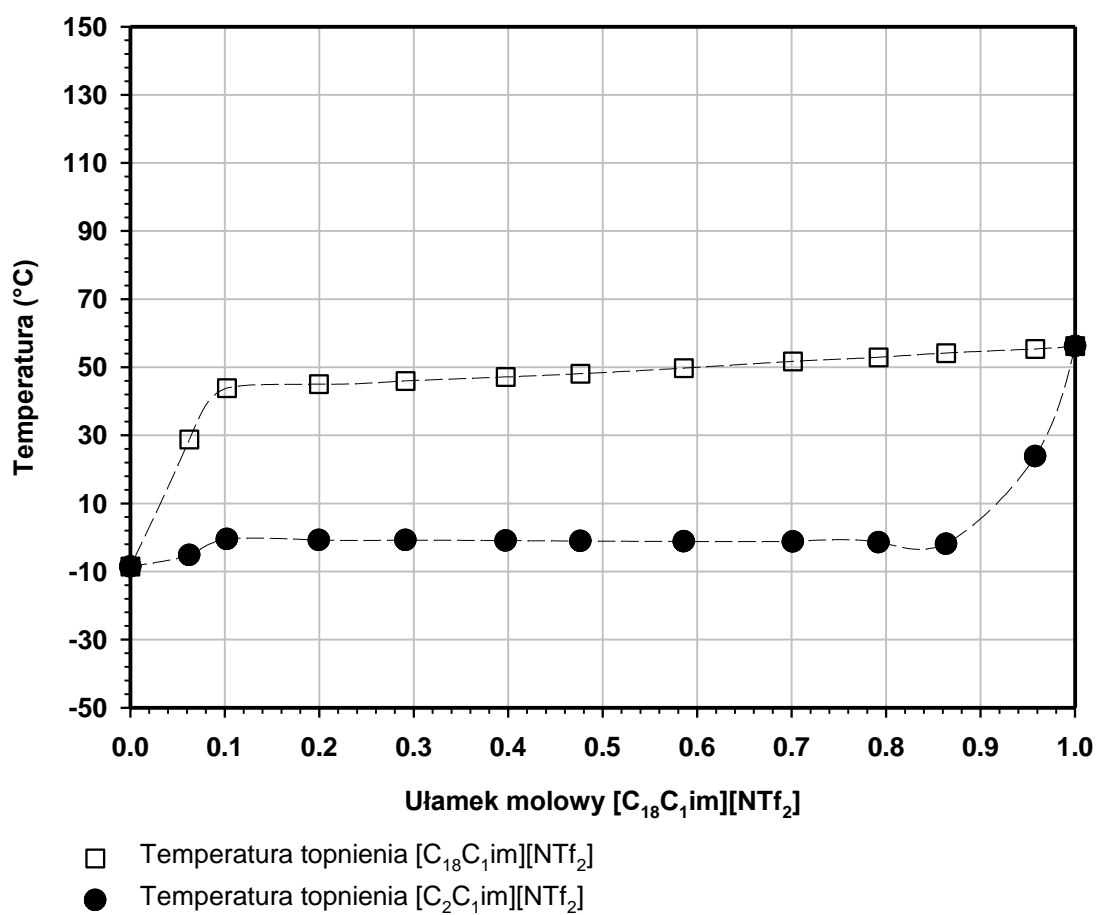


Rys. 41 Przykładowy diagram fazowy roztworu stałego (typ 2-IIa₁).

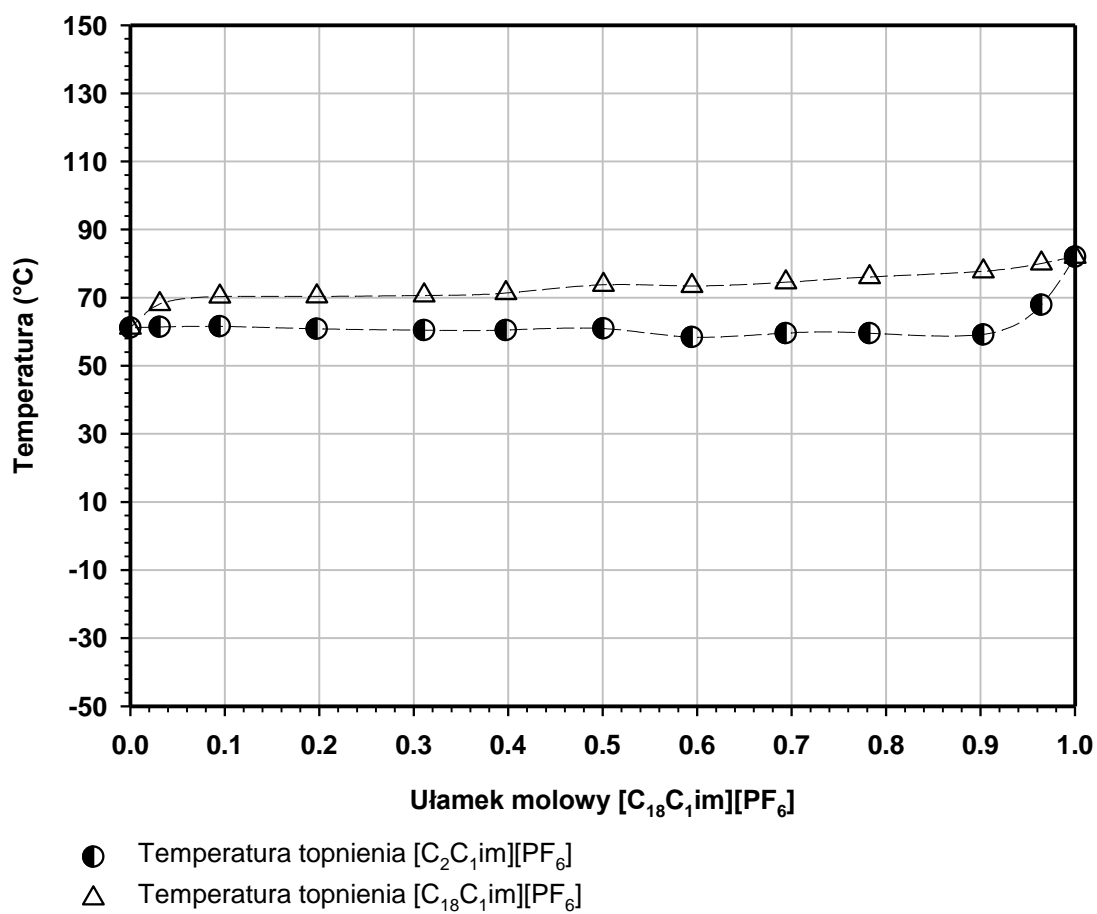
Diagramy skonstruowane dla wszystkich układów tego typu wyglądają bardzo podobnie do siebie (Rys. 43-Rys. 45), a obserwowane odmienności wynikają głównie z różnic w temperaturach topnienia wyjściowych związków. Dla analizowanych próbek obserwowano zazwyczaj dwa przejścia termiczne w temperaturach względnie zbliżonych do analogicznych temperatur topnienia czystych związków. Sygnały obserwowane w niższej temperaturze odpowiadają solidusowi, a w wyższej likwidusowi, a ich zbliżony do linii poziomej przebieg może świadczyć o szczególnej właściwości takich układów, gdzie skład kryształu mieszanego i mieszaniny ciekłej w równowadze odpowiada niemalże czystym wyjściowym solom w prawie całym zakresie. Ze względu na swoje właściwości fizyczne i termiczne, w przypadku trzech zbadanych układów, zaobserwowano ciekawą zależność. Po podgrzaniu danej próbki do temperatury powyżej likwidusu danego układu, otrzymywano mieszaninę w postaci jednorodnej fazy ciekłej, ochładzanie układu do temperatury z pola II (Rys. 41) powodowało niezależną krystalizację jednego ze składników i umożliwiło rozdzielenie badanej mieszaniny (Rys. 42).

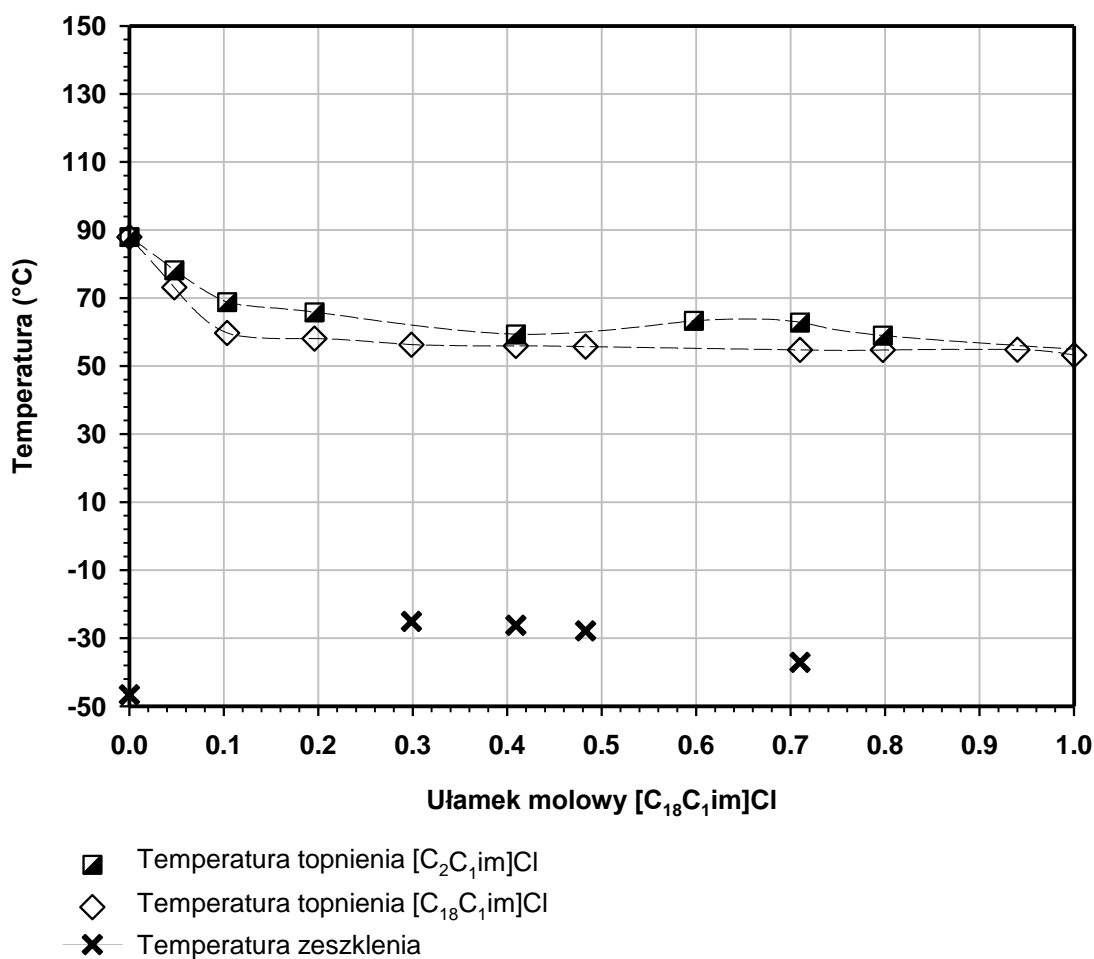


Rys. 42 Równo molowa mieszanina $[C_2C_{1im}][NTf_2]$ + $[C_{18}C_{1im}][NTf_2]$, po całkowitym stopieniu w temperaturze $T_1 = 60^\circ C$ (po lewej), a następnie po schłodzeniu to temperatury $T_2 = 23^\circ C$ i odwirowaniu (po prawej).



Rys. 43 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_2C_{1im}][NTf_2]$ + $[C_{18}C_{1im}][NTf_2]$.

Rys. 44 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_2C_1im][PF_6]$ + $[C_{18}C_1im][PF_6]$.

Rys. 45 Izobaryczny diagram fazowy mieszanki [C₂C₁im]Cl + [C₁₈C₁im]Cl.

1.2 Mieszanki dwuskładnikowe – czterojonowe

Bardziej złożonym typem układów, niż te rozważane powyżej, są mieszanki dwuskładnikowe – czterojonowe. Mieszanki takie, są to układy składające się z dwóch różnych soli organicznych nie mających żadnych wspólnych jonów. Schematyczny opis takiego układu wygląda w tym przypadku w następujący sposób: sól 1 ([A][X]) + sól 2 ([B][Y]). Powstająca mieszanina może więc zostać przedstawiona za pomocą schematycznego wzoru [A][B][X][Y]. Mieszanki dwuskładnikowe – czterojonowe są znacznie rzadziej omawianym w literaturze typem mieszanin, a pierwszy opublikowany diagram fazowy skonstruowany dla tego typu mieszaniny soli organicznych pochodzi z publikacji Stolarska i in.²¹³ z 2016 roku.

W ramach prowadzonych badań opracowano diagramy fazowe dla trzech, różnych mieszanin dwuskładnikowych – czterojonowych. W przypadku wszystkich zbadanych

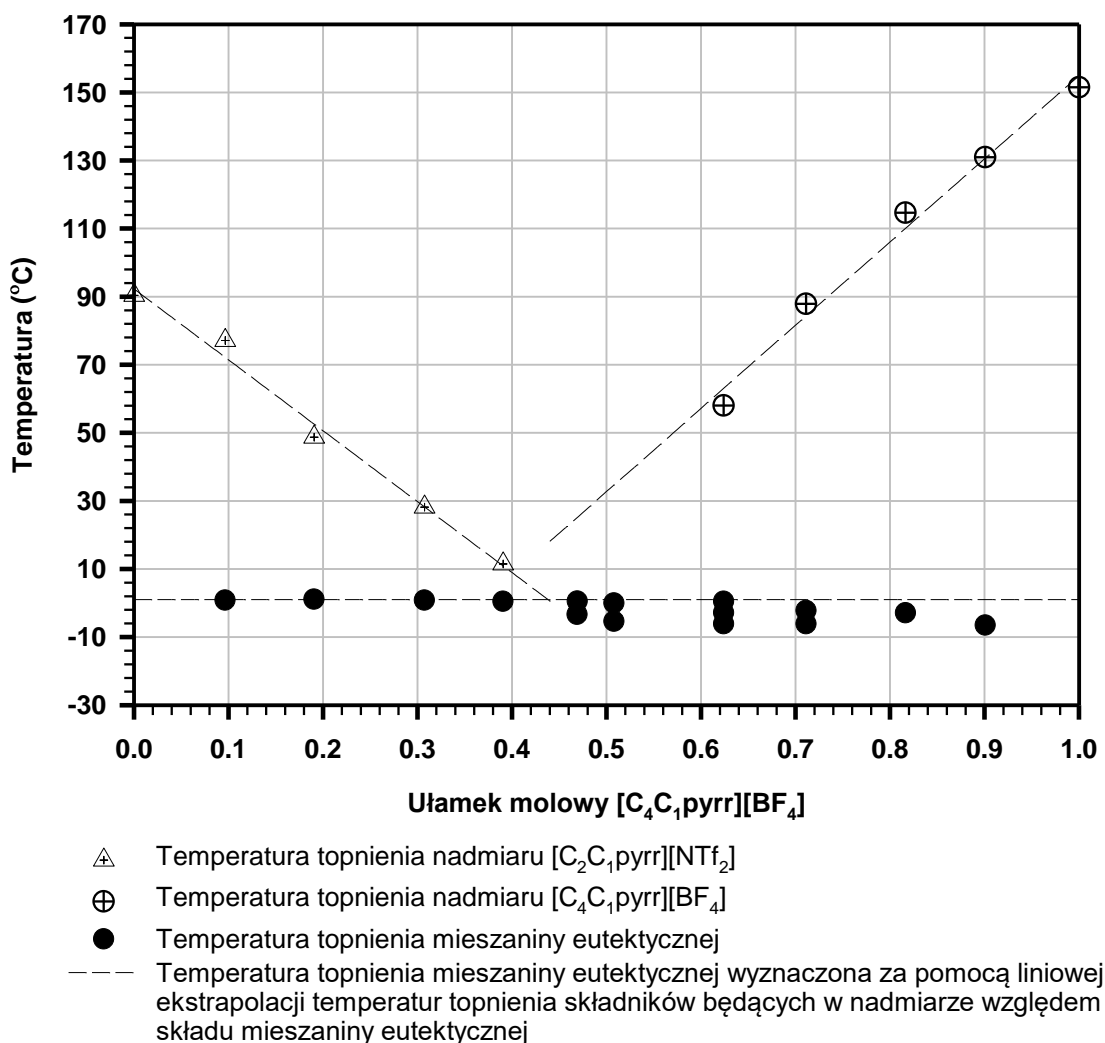
mieszanin tego typu skonstruowane izobaryczne diagramy fazowe były charakterystyczne dla typu 2-Ia₁, co świadczy o tworzeniu się w ich przypadkach mieszanin eutektycznych. Oszacowane składy i temperatury topnienia powstających mieszanin eutektycznych zebrano w poniższej tabeli (Tabela 12), a szczegółowy opis wszystkich testowanych układów znajduje się poniżej.

Tabela 12. Stosunek molowy soli macierzystych w oszacowanych punktach eutektycznych oraz temperatura topnienia mieszanin eutektycznych wytworzonych w przypadku mieszanin dwuskładnikowych – czterojonowych.

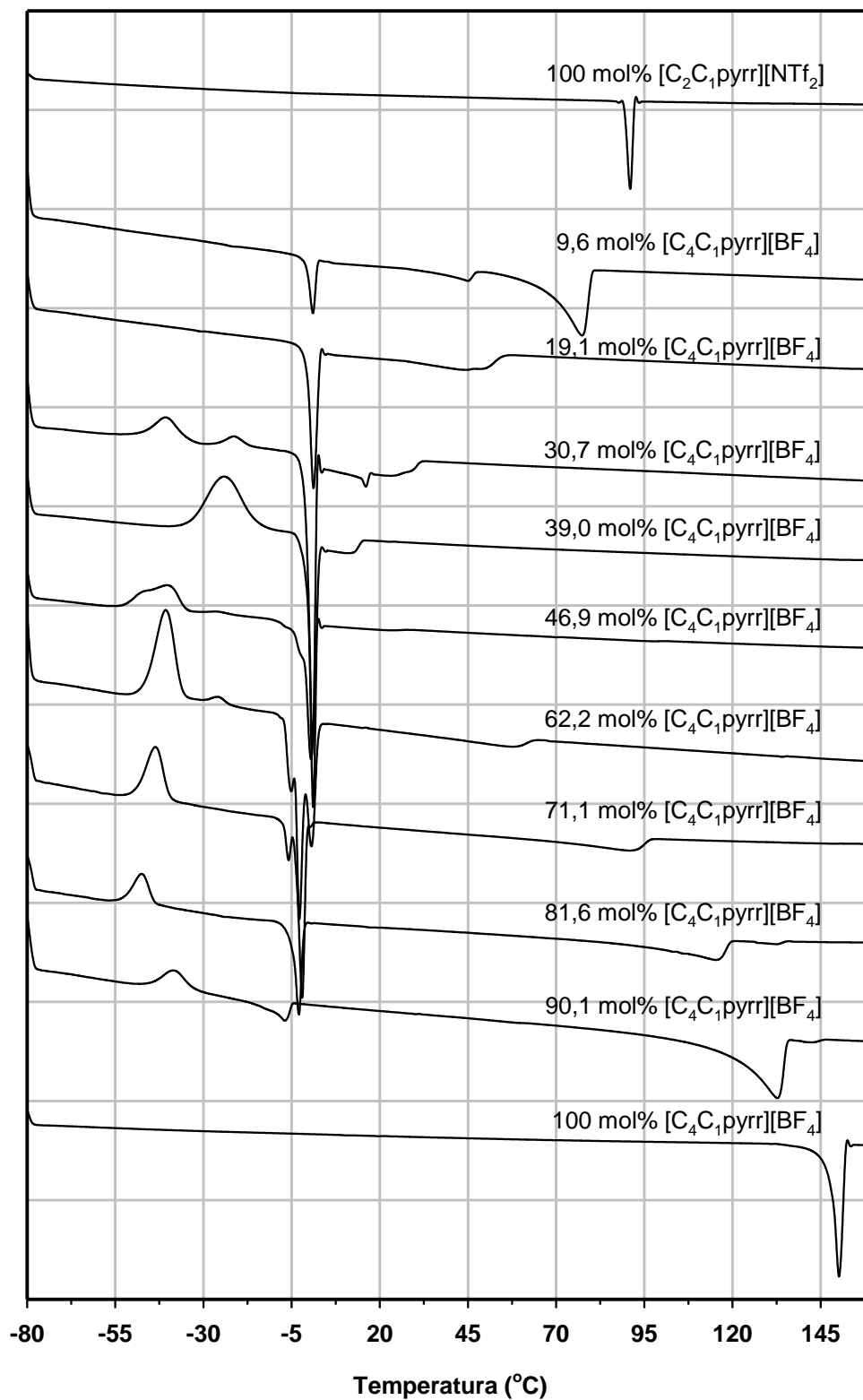
Mieszanina soli organicznych		Temperatura topnienia mieszaniny eutektycznej (°C)	Skład mieszaniny eutektycznej (mol%)	
Składnik A	Składnik B		Składnik A	Składnik B
[C ₂ C ₁ pyrr][NTf ₂]	[C ₄ C ₁ pyrr][BF ₄]	1	56,0	44,0
[C ₄ py]Cl	[C ₂ py]Br	72	36,0	64,0
[C ₄ py]Br	[C ₂ py]Cl	77	32,0	68,0

Pierwszym zbadanym układem dwuskładnikowym – czterojonowym była mieszanina bis(trifluorometylosulfonylo)imidku 1-etylo-1-metylopirolidyniowego z tetrafluoroboranem 1-butylo-1-metylopirolidyniowym ([C₂C₁pyrr][NTf₂] + [C₄C₁pyrr][BF₄], Rys. 46). Dla wszystkich zbadanych próbek z tej serii, na termogramach DSC zarejestrowano sygnał przypisany do topnienia powstającej mieszaniny eutektycznej. Ponadto, dla próbek o zawartości [C₄C₁pyrr][BF₄] między 46,9 mol% a 71,1 mol% nie występował on jako pojedynczy pik, a jako sygnał złożony z dwóch do trzech, mocno nakładających się na siebie sygnałów (Rys. 47). W przypadku niemalże wszystkich próbek mieszanin z tego układu (poza dwiema próbkami o najniższej zawartości [C₄C₁pyrr][BF₄]) podczas ogrzewania próbki na termogramach obserwujemy najpierw krystalizację przechłodzonej, ciekłej mieszaniny eutektycznej w temperaturze około -45°C. Dalsze ogrzewanie próbki najpierw do temperatury około 1°C prowadzi do stopienia mieszaniny eutektycznej, a następnie do topnienia składnika nadmiarowego względem składu mieszaniny eutektycznej w wyższych temperaturach (Rys. 47). Przez ekstrapolację obniżającej się temperatury topnienia składników mieszaniny będących w nadmiarze względem składu mieszaniny eutektycznej obliczono, że punkt eutektyczny powinien odpowiadać składowi 56,0 mol% [C₂C₁pyrr][NTf₂] i 44,0 mol% [C₄C₁pyrr][BF₄], a odpowiadająca mu temperatura eutektyczna powinna wynosić 1°C (Tabela 12). Co ciekawe, w przypadku omawianej mieszaniny uzyskano najwyższe ze wszystkich zbadanych obniżenie temperatury topnienia, względem temperatur topnienia czystych soli wyjściowych. Obniżenie to wynosiło w przypadku [C₂C₁pyrr][NTf₂] 90°C, a dla [C₄C₁pyrr][BF₄] aż 151°C. Ze względu na temperaturę topnienia powstającej mieszaniny eutektycznej, obniżenie temperatury możemy zaobserwować w temperaturze pokojowej, jak

pokazano na Rys. 48. Dwie hydrofobowe sole, pozostające w stanie stałym w temperaturze pokojowej (1 i 2), zmieszane razem w odpowiednich ilościach (3) i pozostawione w temperaturze pokojowej tworzą po chwili klarowną, całkowicie płynną mieszaninę (4). Oba składniki mieszaniny charakteryzują się wysoką hydrofobowością i nie są higroskopijne, a zatem upłynnienie mieszaniny nie jest wynikiem wychwytywania wilgoci z otoczenia, co mogło by mieć miejsce w przypadku innych, bardziej higroskopijnych soli organicznych.



Rys. 46 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_2C_1pyrr][NTF_2] + [C_4C_1pyrr][BF_4]$.



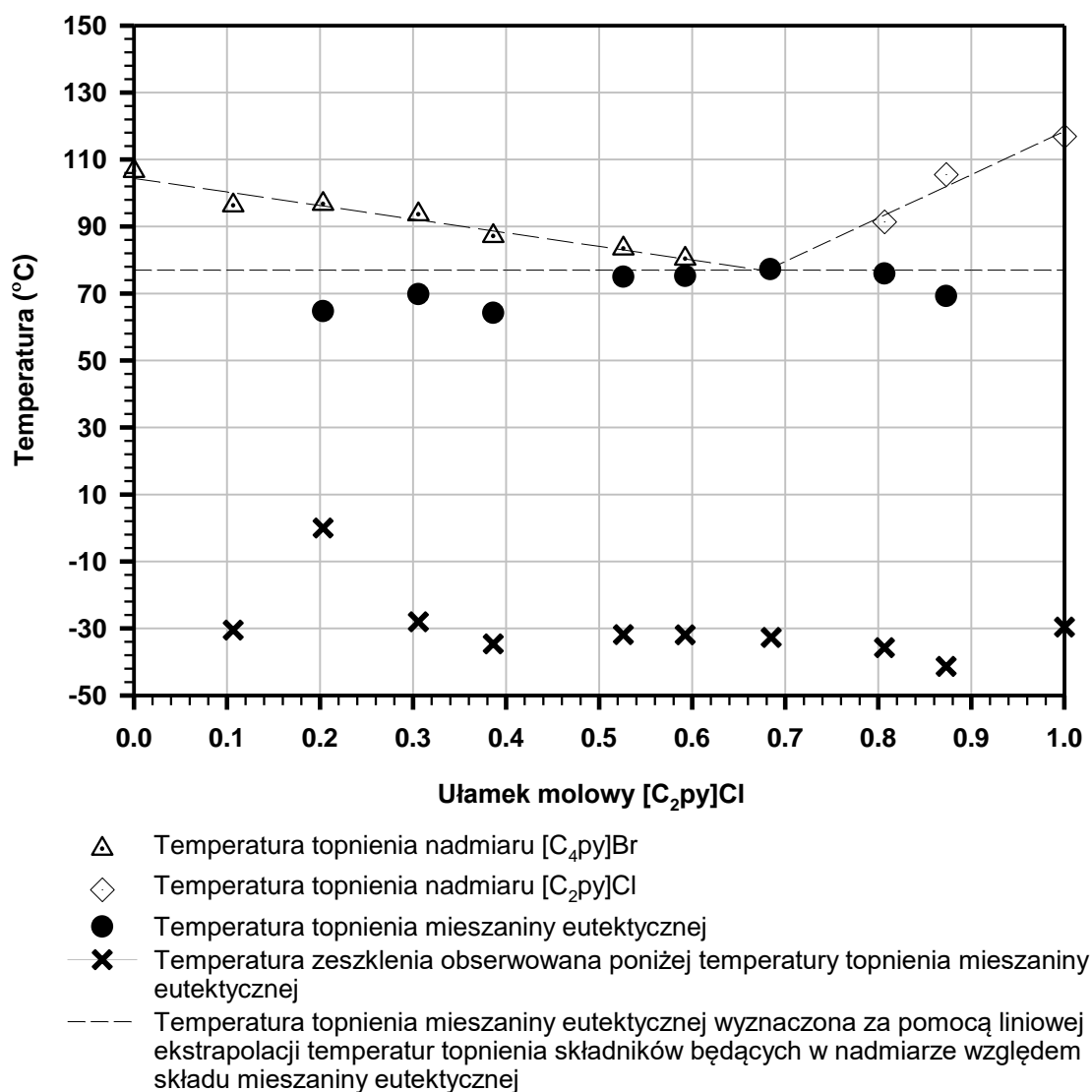
Rys. 47 Termogramy DSC zarejestrowane podczas drugiego cyklu ogrzewania wybranych mieszanin z układu $[C_2C_1pyrr][NTf_2] + [C_4C_1pyrr][BF_4]$.

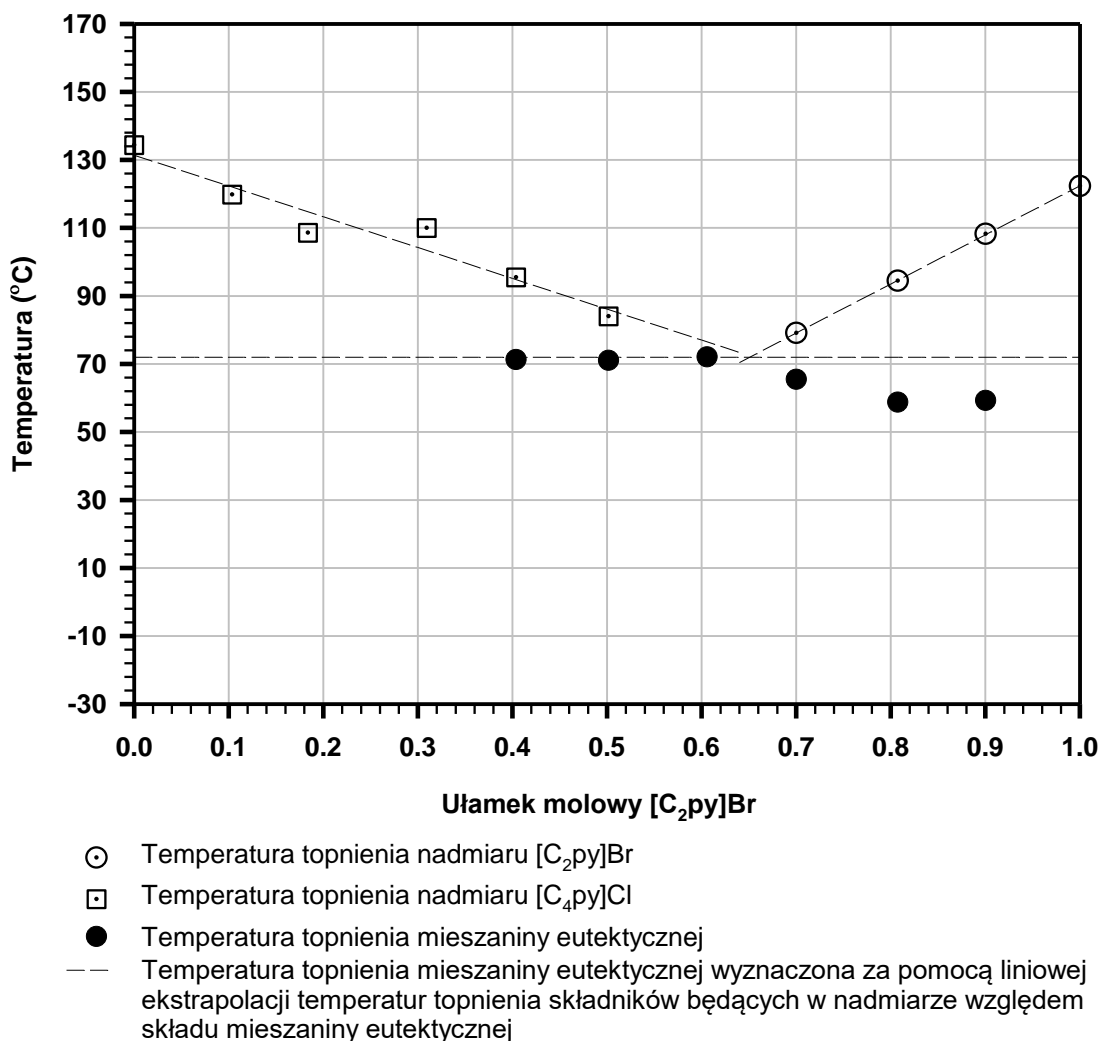


Rys. 48 Tworzenie mieszaniny eutektycznej $[C_4C_1pyrr][BF_4] + [C_2C_1pyrr][NTf_2]$, obserwowane w temperaturze pokojowej. (1) Czysty $[C_4C_1pyrr][BF_4]$; (2) Czysty $[C_2C_1pyrr][NTf_2]$; (3) 49,2 mol% $[C_2C_1pyrr][NTf_2]$ i 50,8 mol% $[C_4C_1pyrr][BF_4]$, natychmiast po zmieszaniu; (4) 49,2 mol% $[C_2C_1pyrr][NTf_2]$ i 50,8 mol% $[C_4C_1pyrr][BF_4]$, po całkowitym wymieszaniu.

Kolejnymi zbadanymi mieszaninami dwuskładnikowymi – czterojonowymi były dwie mieszaniny soli 1-butylo lub 1-etylopirydyniowych z anionem chlorkowym lub bromkowym ($[C_4py]Br + [C_2py]Cl$ oraz $[C_4py]Cl + [C_2py]Br$). Oba zbadane układy tworzyły mieszaniny eutektyczne (Rys. 49, Rys. 50). W przypadku mieszaniny $[C_4Py]Br + [C_2Py]Cl$ sygnał przypisany do temperatury topnienia powstającej mieszaniny eutektycznej można zaobserwować dla wszystkich testowanych próbek, z wyjątkiem próbki zawierającej 10 mol% soli chlorkowej (Rys. 49). Wahania temperatury występowania tego sygnału w przypadku różnych badanych próbek (od 65 do 77°C) mogą być spowodowane częściową rozpuszczalnością soli będącej w nadmiarze względem składu mieszaniny eutektycznej w stopionej mieszaninie eutektycznej.²² Wszystkie próbki wykazywały również sygnał pochodzący od przejścia badanej próbki w stan szklisty w temperaturze oscylującej w okolicach -30°C oraz sygnał odpowiadający topnieniu składnika nadmiarowego. Termogram uzyskany dla próbki o zawartości 68,4 mol% $[C_2py]Cl$ oprócz sygnału świadczącego o przejściu w stan szklisty, wykazał pojedynczy, endotermiczny pik, który ze względu na temperaturę, w której wystąpiła ta przemiana może być interpretowany zarówno jako temperatura topnienia powstającej mieszaniny eutektycznej lub jako topnienie nadmiarowego $[C_4py]Br$. Co więcej, skład tej próbki był bardzo zbliżony do składu mieszaniny eutektycznej o temperaturze topnienia 77°C, wyznaczonego poprzez ekstrapolację obniżających się temperatur topnienia składników nadmiarowych, który odpowiadał w tym przypadku 32,0 mol% $[C_4Py]Br + 68,0$ mol% $[C_2Py]Cl$ (Tabela 12).

Dla układu $[C_4py]Cl + [C_2py]Br$ sygnał odpowiadający mieszaninie eutektycznej początkowo zaobserwowano w sześciu z dziewięciu przygotowanych próbek i poza sygnałami pochodzącymi od topnienia składników nadmiarowych, był to jedyny pik obecny na otrzymanych termogramach. Na podstawie ekstrapolacji tych sygnałów oszacowano, że punkt eutektyczny w przypadku tego układu powinien odpowiadać w przybliżeniu składowi 64,0 mol% $[C_2py]Br$ i 36 mol% $[C_4py]Cl$ oraz temperaturze $72^\circ C$ (Tabela 12). Warto zauważyć, że w przypadku dwóch omawianych powyżej mieszanin dwuskładnikowych – czterojonowych mamy do czynienia z sytuacją gdy dwa układy mają wspólny punkt – mieszaninę równomolową. Na podstawie analizy obu diagramów fazowych (Rys. 49, Rys. 50) widać znaczne podobieństwo termogramów otrzymanych dla mieszanin o składzie zbliżonym do 50,0 mol% $[C_2py]Br/Cl$. Fakt posiadania wspólnego punktu przez te dwa układy nie wpływa na to, że w obu przypadkach obserwujemy zbliżone, ale jednak różniące się od siebie punkty eutektyczne. Jest to spowodowane występowaniem w obu przypadkach różnych składników występujących w nadmiarze względem powstającej mieszaniny eutektycznej, których częściowe rozpuszczanie w stopionej mieszaninie eutektycznej wpływa w różny sposób na obserwowany sygnał eutektyczny.²²

Rys. 49 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny [C₄py]Br + [C₂py]Cl.

Rys. 50 Izobaryczny diagram fazowy mieszanki [C₄py]Cl + [C₂py]Br.

Czterojonowy układ mieszanin [C₂py]_x[C₄py]_{1-x}Cl_yBr_{1-y}

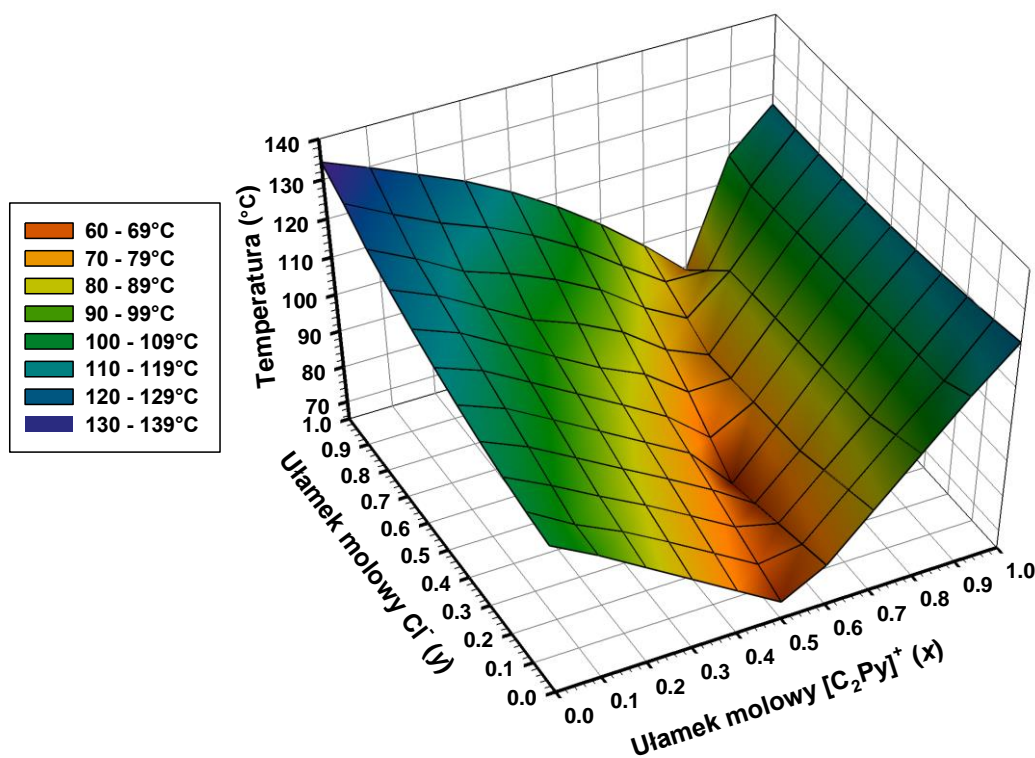
Ze względu na fakt, że w ramach prowadzonych badań skonstruowano diagramy fazowe dla wszystkich możliwych kombinacji czterech halogenków 1-alkilopirydyniowych zawierających jeden z dwóch kationów (1-butylopirydyniowy lub 1-etylopirydyniowy) oraz jeden dwóch anionów (bromkowy lub chlorkowy) można było rozważać każdy z tych układów jako składową czterojonowego układu mieszanin: [C₂py]_x[C₄py]_{1-x}Cl_yBr_{1-y} (gdzie wartość x odpowiada ułamkowi molowemu kationu [C₂py]⁺, a y ułamkowi molowemu anionu Cl⁻). Wartości x i y są definiowane w tym przypadku w następujący sposób:

$$x = \frac{n_{[C_2Py]^+}}{n_{[C_4Py]^+} + n_{[C_2Py]^+}}$$

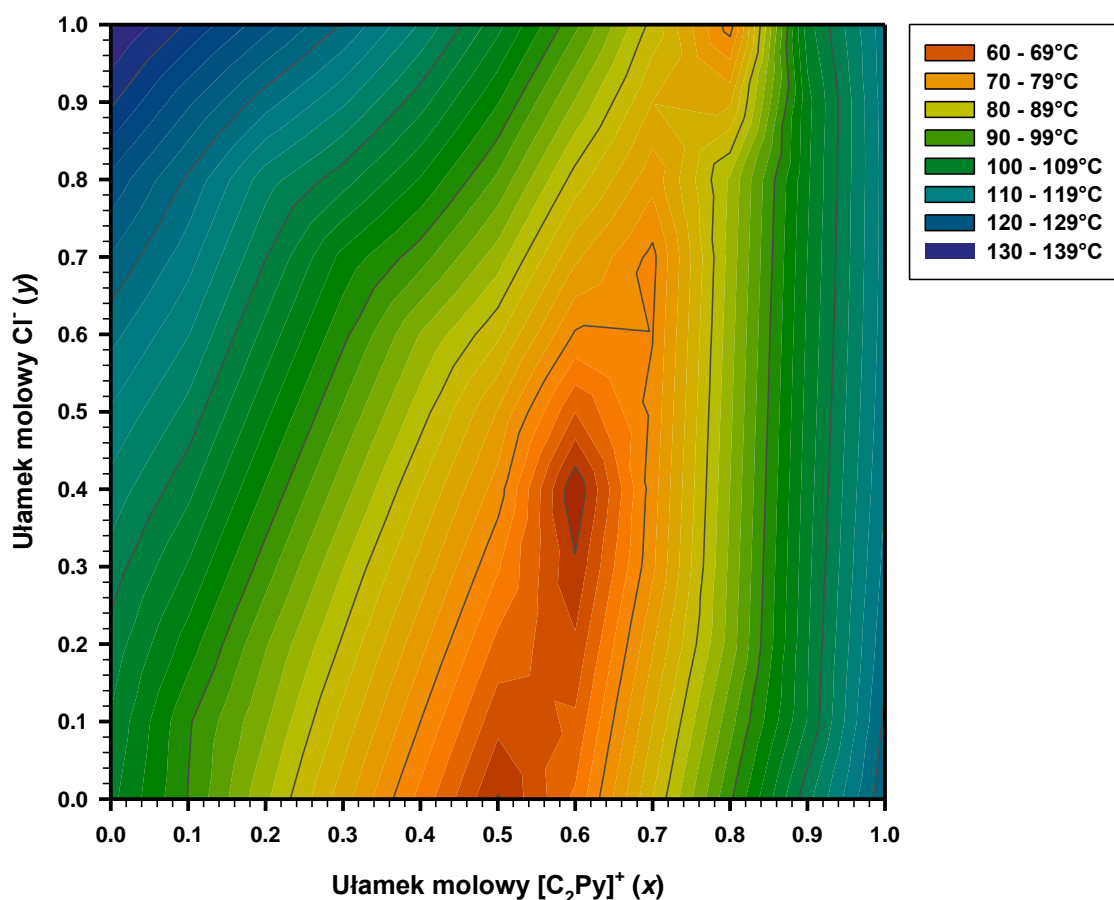
$$y = \frac{n_{Cl^-}}{n_{Br^-} + n_{Cl^-}}$$

gdzie n_i oznacza liczbę moli danego jonowego składnika mieszaniny i.

Na podstawie danych uzyskanych wcześniej za pomocą analizy DSC dla wszystkich sześciu mieszanin dwuskładnikowych (trzy – oraz czterojonowych), stworzono wykres powierzchni 3D (Rys. 51) oraz odpowiadający mu wykres konturowy temperatur topnienia tego układu dla dowolnych wartości x i y (Rys. 52). Na obu wykresach każdy wierzchołek odpowiada temperaturze topnienia jednej z czterech czystych soli wyjściowych. Krawędzie to odpowiednie diagramy fazowe skonstruowane dla mieszanin dwuskładnikowych, a dwie przekątne odpowiadają diagramom fazowych dla mieszanin dwuskładnikowych - czterojonowych $[C_4py]Br + [C_2py]Cl$ i $[C_4py]Cl + [C_2py]Br$. Widzimy na nim, że dla pośrednich stosunków ilości $[C_4py]^+/[C_2py]^+$ występuje wyraźne obniżenie temperatur topnienia, w pełnym zakresie y (od układów zawierających jedynie anion Cl^- , do zawierających jedynie anion Br^-). Taki wygląd wykresu powierzchni 3D wynika z tendencji dwóch mieszanin dwuskładnikowych do tworzenia roztworów stałych, przy jednoczesnym tworzeniu mieszanin eutektycznych obserwowanych w pozostałych czterech przypadkach.



Rys. 51 Wykres powierzchni 3D zależności temperatury topnienia czterojonowego układu mieszanin: $[C_2py]_x[C_4py]_{1-x}Cl_yBr_{1-y}$ od wartości x i y .



Rys. 52 Wykres konturowy zależności temperatury topnienia czterojonowego układu mieszanin: $[C_2py]_x[C_4py]_{1-x}Cl_yBr_{1-y}$ od wartości x i y .

Podsumowanie

W ramach prowadzonych badań, na podstawie zebranych danych, skonstruowano i przeanalizowano pod kątem jego typu dwadzieścia diagramów fazowych mieszanin soli organicznych. Zbadano zarówno proste mieszaniny dwuskładnikowe oraz mieszaniny dwuskładnikowe – czterojonowe wszystkie wytworzone z dwudziestu jeden różnych soli organicznych o kationach wywodzących się z cząsteczki imidazolu, pirolidyny lub pirydyny. Anionami obecnymi w badanych związkach były proste aniony halogenkowe (chlorki lub bromki) oraz bardziej rozbudowane strukturalnie aniony takie jak: anion tetrafluoroboranowy, heksafluorofosforowy, azotanowy czy bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowy. Czternaście spośród stosowanych soli organicznych charakteryzowało się temperaturą topnienia poniżej 100°C co kwalifikuje je, zgodnie z przyjętą powszechnie definicją, do grupy soli nazywanych cieczami jonowymi. Jednocześnie wśród 14 wytworzonych mieszanin eutektycznych tylko jedna topiła się w wyższej temperaturze i nie zaliczała się do tej grupy związków.

Dane zebrane dla wszystkich omówionych powyżej układów (Tabela 12 Tabela 13) pozwalają na ich proste porównanie. W większości przypadków na skonstruowanych diagramach fazowych obserwowano powstawanie mieszaniny eutektycznej, a tylko sześć spośród badanych układów wykazywało inny typ diagramu fazowego świadczący o powstawaniu w ich przypadku roztworów stałych. W przypadku układów, dla których obserwowano powstawanie mieszaniny eutektycznej, osiągnięte obniżenie temperatury topnienia różniło się znacznie (od zaledwie 6 do 151°C) w zależności od jonów obecnych w mieszaninie. Co ciekawe, w ponad połowie zbadanych przypadków skład mieszaniny eutektycznej odpowiada w przybliżeniu stosunkowi molowemu składników 2:3, a nie jak można by przypuszczać 1:1.

Tabela 13. Podsumowanie stosunków molowy soli macierzystych w oszacowanych punktach eutektycznych oraz temperatura topnienia wytworzonych mieszanin eutektycznych.

Mieszanina soli organicznych		Temperatura topnienia mieszaniny eutektycznej (°C)	Skład mieszaniny eutektycznej (mol%)	
Składnik A	Składnik B		Składnik A	Składnik B
Mieszaniny dwuskładnikowe – wspólny kation				
[C ₄ C ₁ pyrr]Br	[C ₄ C ₁ pyrr][BF ₄]	121	44,4	55,6
[C ₄ C ₁ pyrr]Cl	[C ₄ C ₁ pyrr][BF ₄]	93	55,3	44,7
[C ₂ C ₁ im]Cl	[C ₂ C ₁ im][PF ₆]	38	37,6	62,4
[C ₂ C ₁ im][PF ₆]	[C ₂ C ₁ im][NO ₃]	21	40,0	60,0
[C ₂ C ₁ pyrr][NTf ₂]	[C ₂ C ₁ pyrr][BF ₄]	49	63,2	36,8
[C ₄ C ₁ pyrr]Cl	[C ₄ C ₁ pyrr]Br	n.d.	n.d.	n.d.
[C ₄ py]Cl	[C ₄ py]Br	n.d.	n.d.	n.d.
[C ₂ py]Cl	[C ₂ py]Br	n.d.	n.d.	n.d.
Mieszaniny dwuskładnikowe – wspólny anion				
[C ₄ C ₁ im]Br	[C ₂ C ₁ im]Cl	46	48,7	51,3
[C ₂ py]Cl	[C ₄ py]Cl	78	81,0	19,0
[C ₂ py]Br	[C ₄ py]Br	69	52,0	48,0
[C ₁₄ C ₁ im][NTf ₂]	[C ₁₆ C ₁ im][NTf ₂]	28	67,0	33,0
[C ₁₄ C ₁ im][NTf ₂]	[C ₁₈ C ₁ im][NTf ₂]	32	80,0	20,0
[C ₁₆ C ₁ im][NTf ₂]	[C ₁₈ C ₁ im][NTf ₂]	38	56,5	43,5
[C ₂ C ₁ im][NTf ₂]	[C ₁₈ C ₁ im][NTf ₂]	n.d.	n.d.	n.d.
[C ₂ C ₁ im][PF ₆]	[C ₁₈ C ₁ im][PF ₆]	n.d.	n.d.	n.d.
[C ₂ C ₁ im]Cl	[C ₁₈ C ₁ im]Cl	n.d.	n.d.	n.d.
Mieszaniny dwuskładnikowe – czterojonowe				
[C ₂ C ₁ pyrr][NTf ₂]	[C ₄ C ₁ pyrr][BF ₄]	1	56,0	44,0
[C ₄ py]Cl	[C ₂ py]Br	72	36,0	64,0
[C ₄ py]Br	[C ₂ py]Cl	77	32,0	68,0

n.d.: nie dotyczy.

1.3 Modelowanie teoretyczne temperatury topnienia mieszanin soli organicznych

Oprócz opracowywania diagramów fazowych na podstawie danych eksperymentalnych, zastosowano również prosty model teoretyczny w celu porównania wyników eksperymentalnych i obliczonych na podstawie właściwości czystych składników mieszaniny. W celu określenia przebiegu linii likwidusu dla każdego układu wykorzystano uproszczone równanie Schrödera-Van-Laara:

$$T = \left(\frac{1}{T_i^*} - \frac{R \ln x_B}{\Delta_{fus} h_i} \right)^{-1}$$

którego sens i sposób wyprowadzenia zostały omówione we wcześniejszej części niniejszej pracy (2.4 Modelowanie teoretyczne mieszanin soli organicznych, str. 58).

Jak zostało to już wcześniej opisane, przed analizą wybranych mieszanin określono temperaturę i entalpię topnienia czystych związków wchodzących w jej skład (Tabela 10). We wszystkich przypadkach wykazano dość dobrą zgodność między wartościami wyznaczonymi eksperymentalnie w tej pracy, a danymi dostępnymi w literaturze. Obliczenia teoretyczne przeprowadzono więc na podstawie danych eksperymentalnych otrzymanych dla danych soli używanych do wytworzenia badanych mieszanin. Obliczenia przeprowadzono zakładając idealne mieszanie roztworów w fazie ciekłej i całkowitą niemieszalność w stanie stałym oraz przyjmując odpowiednie przybliżenia. Wyniki przeprowadzonych obliczeń zostały dla porównania naniesione na diagramy fazowe omówione już w poprzednim rozdziale (Rys. 53 – Rys. 66). Dodatkowo w tabeli poniżej przedstawiono wyniki porównania składu i temperatur topnienia mieszanin eutektycznych otrzymanych eksperymentalnie poprzez ekstrapolację obniżających się temperatur topnienia składników nadmiarowych względem składu mieszaniny eutektycznej (E) oraz obliczonych przy pomocy uproszczonego równania Schrödera-Van-Laara (T) (Tabela 14). Wielkość różnicy pomiędzy danymi eksperymentalnymi, a tymi obliczonymi teoretycznie jest miarą doskonałości danego układu. Układy praktycznie doskonałe są bardzo rzadko spotykane, zazwyczaj w przypadku mieszanin występują umiarkowane odchylenia od doskonałości.

Tabela 14 Porównanie wartości eksperymentalnych (E) i teoretycznych (T) stosunków molowych soli macierzystych w punktach eutektycznych oraz temperatura topnienia mieszanin eutektycznych.

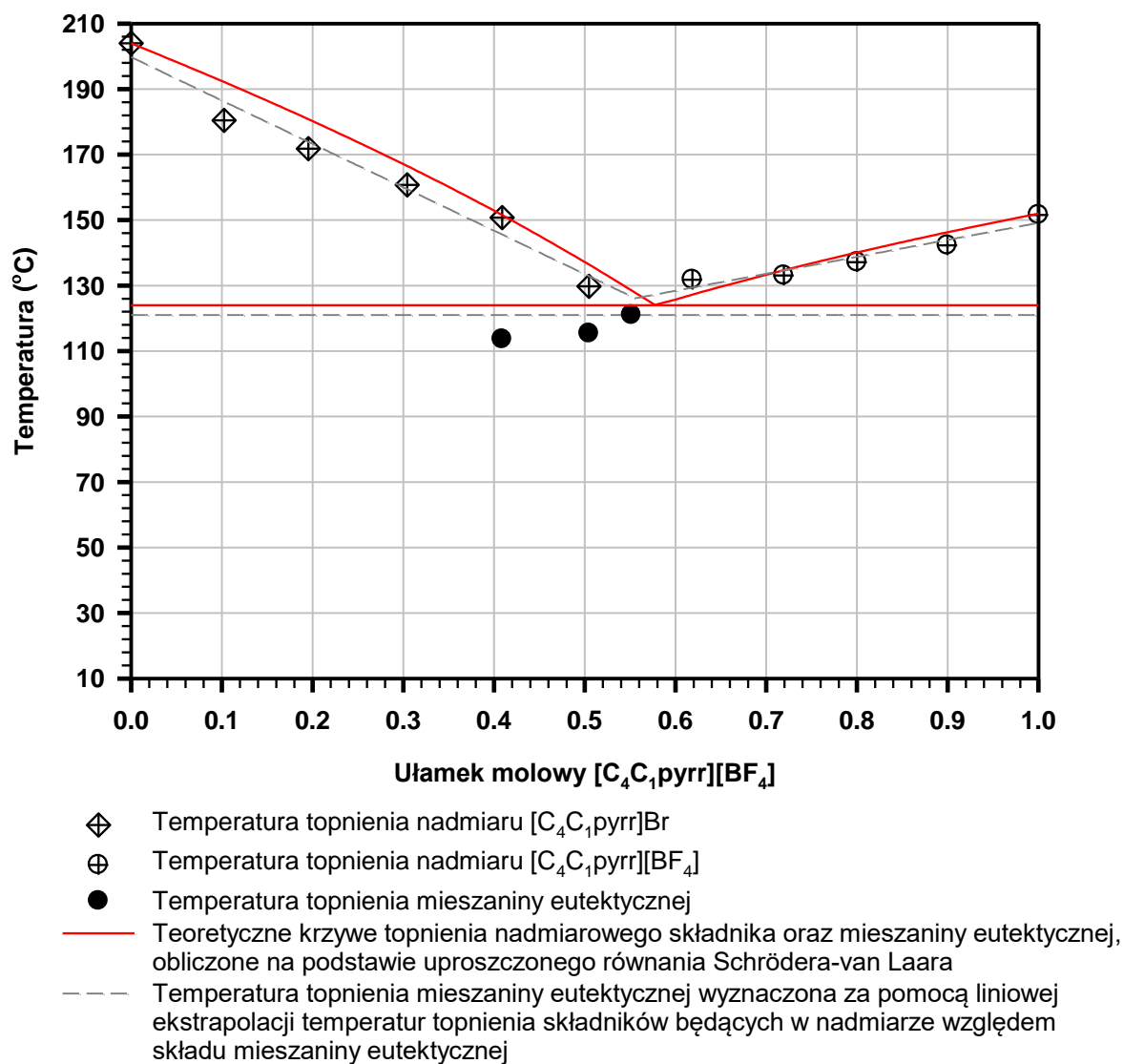
Numer układu	Mieszanina soli organicznych		Temperatura topnienia mieszaniny eutektycznej			Skład mieszaniny eutektycznej (mol%)			
	Składnik A	Składnik B	E	T	E-T	Składnik A		Składnik B	
			(°C)	(°C)		E	T	E	T
Mieszanina dwuskładnikowa – wspólny kation									
I	[C ₄ C ₁ pyrr]Br	[C ₄ C ₁ pyrr][BF ₄]	121	124	3	44,4	42,2	55,6	57,8
II	[C ₄ C ₁ pyrr]Cl	[C ₄ C ₁ pyrr][BF ₄]	93	92	1	55,3	34,5	44,7	65,5
III	[C ₂ C ₁ im]Cl	[C ₂ C ₁ im][PF ₆]	38	34	4	37,6	42,3	62,4	57,7
IV	[C ₂ C ₁ im][PF ₆]	[C ₂ C ₁ im][NO ₃]	21	18	3	40,0	40,1	60,0	59,9
V	[C ₂ C ₁ pyrr][NTf ₂]	[C ₂ C ₁ pyrr][BF ₄]	49	22	27	63,2	46,9	36,8	53,1
Mieszanina dwuskładnikowa – wspólny anion									
VI	[C ₄ C ₁ im]Cl	[C ₂ C ₁ im]Cl	46	39	7	48,7	47,0	51,3	53,0
VII	[C ₂ py]Cl	[C ₄ py]Cl	78	69	7	81,0	61,5	19,0	38,5
VIII	[C ₂ py]Br	[C ₄ py]Br	69	68	1	52,0	52,5	48,0	47,5
IX	[C ₁₄ C ₁ im][NTf ₂]	[C ₁₆ C ₁ im][NTf ₂]	28	30	2	67,0	67,2	33,0	32,8
X	[C ₁₄ C ₁ im][NTf ₂]	[C ₁₈ C ₁ im][NTf ₂]	32	32	0	80,0	77,5	20,0	22,5
XI	[C ₁₆ C ₁ im][NTf ₂]	[C ₁₈ C ₁ im][NTf ₂]	38	40	2	56,5	62,3	43,5	37,7
Mieszanina dwuskładnikowa – czterojonowa									
XII	[C ₂ C ₁ pyrr][NTf ₂]	[C ₄ C ₁ pyrr][BF ₄]	1	35	34	56,0	44,2	44,0	55,8
XIII	[C ₄ py]Cl	[C ₂ py]Br	72	75	3	36,0	42,5	64,0	57,5
XIV	[C ₄ py]Br	[C ₂ py]Cl	77	64	13	36,1	42,5	63,9	57,5

Analiza otrzymanych danych w większości przypadków wskazuje na dobrą zgodność między danymi eksperymentalnymi i obliczonymi. W celu wyznaczenia teoretycznego składu i temperatury topnienia mieszaniny eutektycznej, wyznaczano punkt przecięcia modelowych linii likwidusu. Wartości doświadczalne i obliczone temperatur topnienia otrzymanych mieszanin eutektycznych charakteryzowały się zarówno dodatnimi i ujemnymi odchyleniami, jednakże zazwyczaj były zbliżone do siebie. Ponieważ stosowane w niniejszej rozprawie równanie zakłada idealne zachowanie roztworu w fazie ciekłej i całkowitą niemieszalność składników mieszaniny w fazie stałej, dość dobre dopasowanie danych eksperymentalnych do obliczonych punktów eutektycznych może wskazywać na prawie idealne zachowanie fazy ciekłej w tych układach. Znaczną różnicę w wyznaczonych na dwa sposoby temperaturach topnienia mieszaniny eutektycznej, przekraczającą 20°C, zaobserwowano jedynie w dwóch przypadkach; dla mieszaniny soli piroolidyniowych o takich

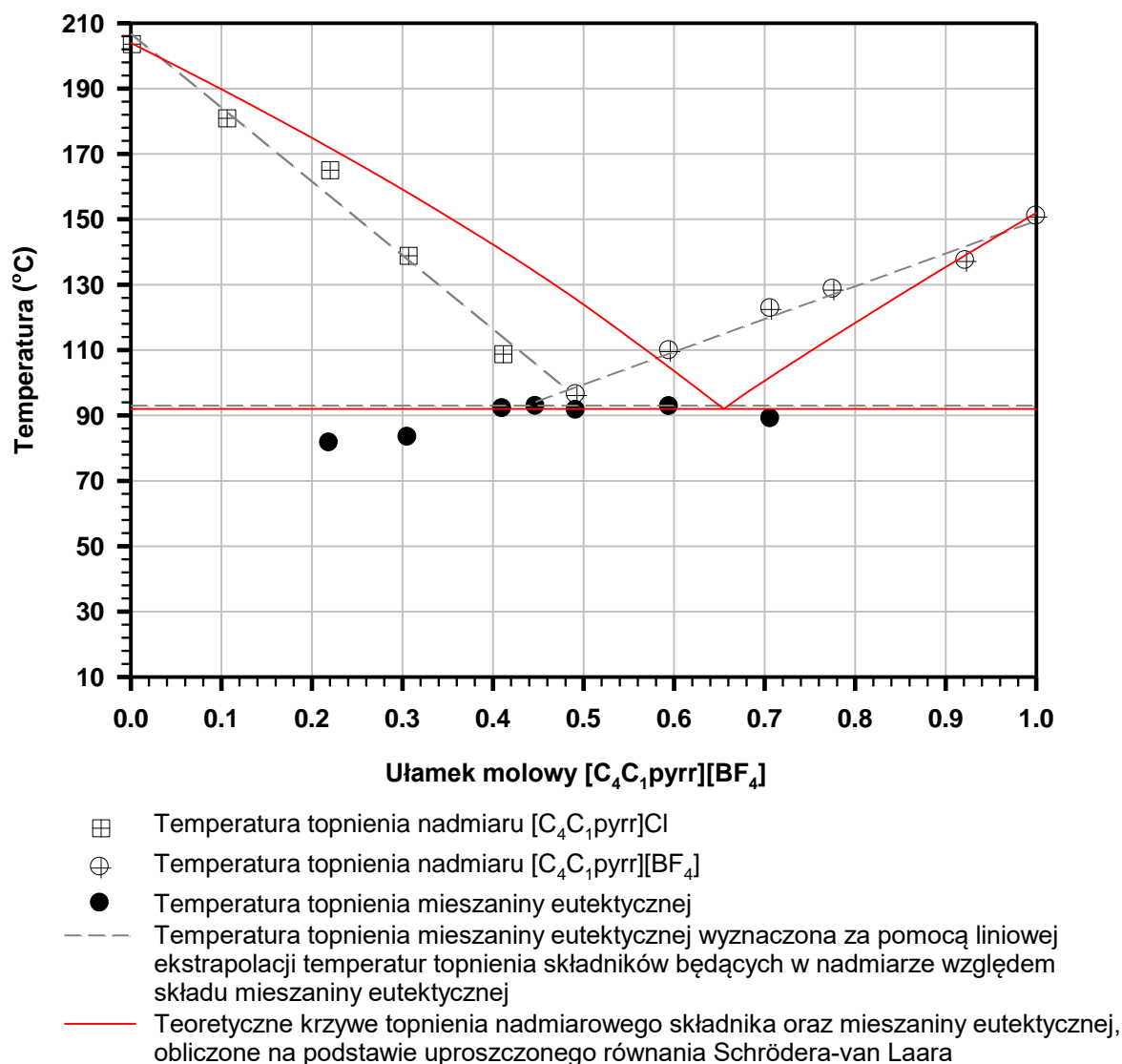
samych kationach z anionami tetrafluoroboranowym i bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowym (układ V: $[\text{C}_2\text{C}_1\text{pyrr}][\text{NTf}_2] + [\text{C}_2\text{C}_1\text{pyrr}][\text{BF}_4]$, Rys. 57) oraz dla układu dwóch soli piroolidyniowych o czterech różnych jonach (układ XII: $[\text{C}_2\text{C}_1\text{pyrr}][\text{NTf}_2] + [\text{C}_4\text{C}_1\text{pyrr}][\text{BF}_4]$, Rys. 64). W obu przypadkach mamy więc do czynienia z obecnością soli bis(trifluorometylosulfonylo)imidkowej 1-etylo-1-metylopiroolidyniowej ($[\text{C}_2\text{C}_1\text{pyrr}][\text{NTf}_2]$). Sól ta nie występuje w żadnym innym układzie, dlatego można przypuszczać, że to ona wpływa na znaczne odchylenia od idealnego mieszania w stanie ciekłym w tych układach. Jednakże w przypadku pierwszego wymienionego układu, na termogramach obserwowano dodatkowe sygnały endotermiczne, które mogą świadczyć o przemianach polimorficznych (Rys. 29). Inne przemiany, którym ulega czysty związek nie są uwzględnione w uproszczonym modelu stosowanym w niniejszej rozprawie, dlatego ich obecność może zaburzyć wyniki obliczeń teoretycznych dla tego układu.

Pośrednie różnice w temperaturach topnienia mieszanin eutektycznych zaobserwowanych eksperymentalnie oraz określonych na podstawie obliczeń teoretycznych zaobserwowano w przypadku trzech kolejnych układów. W dwóch przypadkach, w których sole charakteryzowały się obecnością takich samych anionów (chlorkowych) i różnych kationów (układ VI: $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]\text{Cl} + [\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}$ oraz układ VII: $[\text{C}_2\text{py}]\text{Cl} + [\text{C}_4\text{py}]\text{Cl}$) różnica w temperaturach topnienia wynosiła około 7°C (Rys. 58, Rys. 59). Natomiast w jednym z układów halogenków pirydyniowych, charakteryzujących się obecnością w mieszaninie czterech różnych jonów (układ XIV: $[\text{C}_4\text{py}]\text{Br} + [\text{C}_2\text{py}]\text{Cl}$) różnica w temperaturach topnienia była nieco wyższa i wyniosła 13°C (Rys. 66). We wszystkich omówionych układach (poza układem VI: $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]\text{Cl} + [\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}$), w których wystąpiło wyraźne odchylenie zmierzonej temperatury topnienia mieszaniny eutektycznej od wartości obliczonej teoretycznie obserwowano również mniejsze lub większe odchylenia w oczekiwanych i otrzymanych składach mieszanin eutektycznych (Rys. 57, Rys. 59, Rys. 64, Rys. 66). Jednak różnica w składzie zbadanym eksperymentalnie i wyznaczonym na podstawie obliczeń teoretycznych wystąpiła również w przypadku czterech układów (układ II: $[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyrr}]\text{Cl} + [\text{C}_4\text{C}_1\text{pyrr}][\text{BF}_4]$, układ II: $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{Cl} + [\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$, układ XI: $[\text{C}_{16}\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2] + [\text{C}_{18}\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ oraz układ XIII: $[\text{C}_4\text{py}]\text{Cl} + [\text{C}_2\text{py}]\text{Br}$), gdzie oszacowana temperatura topnienia była bardzo zbliżona do tej wyznaczonej eksperymentalnie (różnica ≤ 5) (Rys. 54, Rys. 55, Rys. 62, Rys. 65). W przypadku mieszaniny $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{Cl} + [\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6]$ różnica ta nie jest jednak bardzo duża i wynika jedynie z faktu, że dla próbek o zawartości pomiędzy 40 a 70 mol% soli chlorkowej nie udało się uzyskać termogramów, na których widoczny byłby sygnał od topnienia

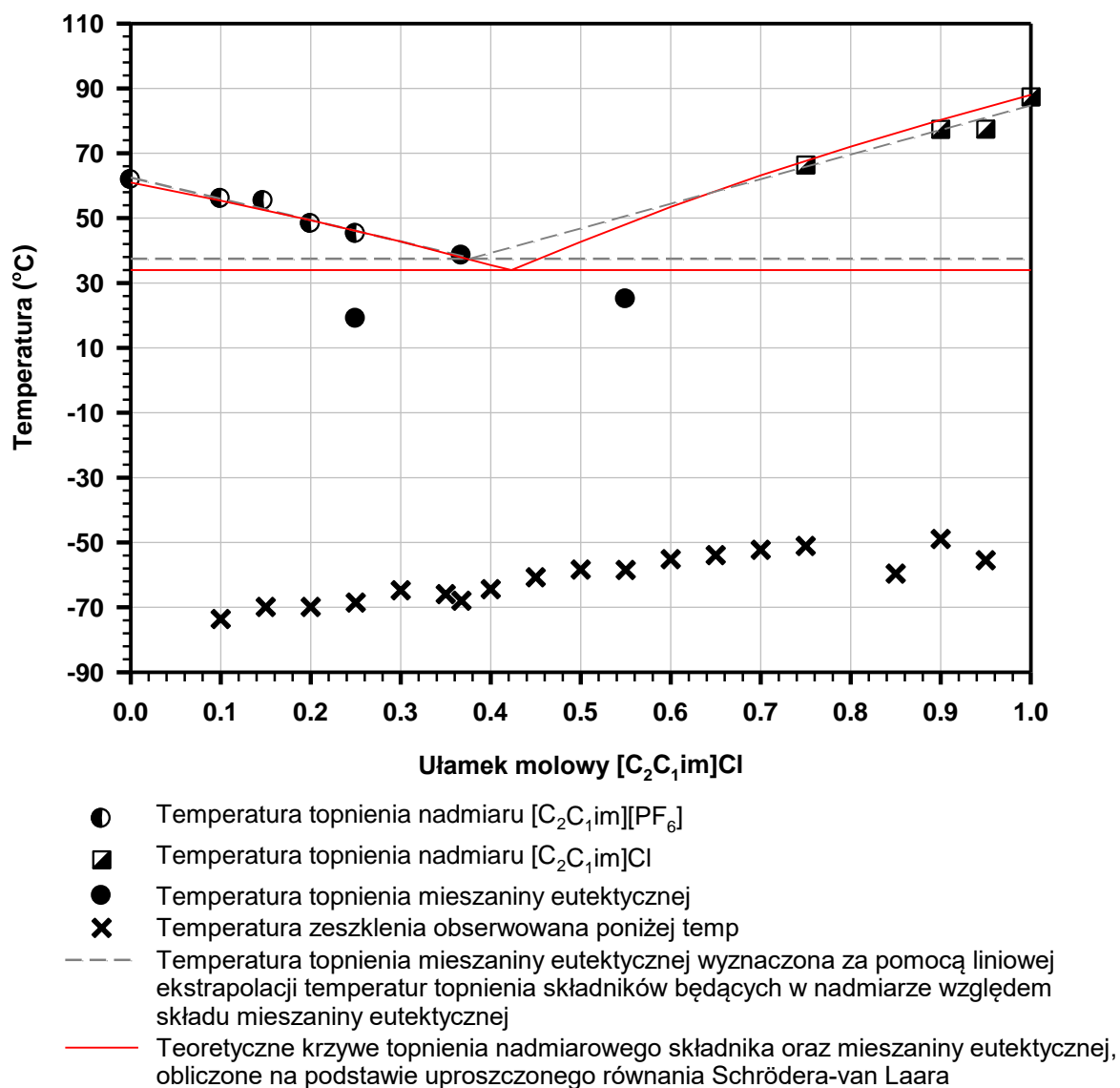
nadmiarowego $[C_2C_{1im}]Cl$, co mogło niekorzystnie wpłynąć na przeprowadzoną ekstrapolację tych sygnałów (Rys. 55). Nie można jednak z całą pewnością stwierdzić co spowodowało znaczne przesunięcie przewidywanego teoretycznie położenia punktu eutektycznego względem tego wyznaczonego eksperymentalnie w przypadku mieszaniny $[C_4C_{1pyrr}]Cl + [C_4C_{1pyrr}][BF_4]$ (Rys. 54). Obie sole obecne w tym układzie były również składnikami innych mieszanin, dla których obliczenia teoretycznie pozwoliły na znacznie dokładniejszą korelację wyników. Warto zauważyć, że w przypadku mieszaniny zawierającej podobną sól tetrafluoroboranową (układ V: $[C_2C_{1pyrr}][NTf_2] + [C_2C_{1pyrr}][BF_4]$), wpływ na przesunięcie względem siebie punktu eutektycznego, wyznaczonego poprzez ekstrapolacje oraz przewidywanego na podstawie obliczeń teoretycznych, mają najprawdopodobniej występujące dla czystego związku z anionem BF_4^- inne przemiany termiczne (na przykład przemiany polimorficzne), które nie są uwzględnione w uproszczonym modelu stosowanym w niniejszej rozprawie. W przypadku mieszaniny $[C_{16}C_{1im}][NTf_2] + [C_{18}C_{1im}][NTf_2]$ w zakresie od 30 do 50 mol% $[C_{18}C_{1im}][NTf_2]$ na termogramach obserwujemy pojedyncze przemiany termiczne w temperaturze zbliżonej do temperatury topnienia mieszaniny eutektycznej (Rys. 62). Obniżenia temperatur topnienia względem tej temperatury są stosunkowo niewielkie, a otrzymany wykres dość wypłaszczony, co może wpływać na różnicę w wyznaczonych składach mieszaniny eutektycznej. Na diagramie fazowym wykreślonym dla mieszaniny $[C_2py]Br + [C_4py]Cl$ widać wyraźnie, że sygnały pochodzące od topnienia mieszaniny eutektycznej w próbkach, w których nadmiarowym składnikiem względem składu tej mieszaniny jest sól bromkowa były rejestrowane w niższych temperaturach (Rys. 65). Świadczy to o częściowej rozpuszczalności $[C_2py]Br$ w powstającej mieszaninie eutektycznej. Powoduje to wyraźne przesunięcie teoretycznej krzywej likwidusu po stronie soli bromkowej i wpływa na obserwowaną różnicę pomiędzy składem mieszaniny eutektycznej wyznaczonym teoretycznie i eksperymentalnie.



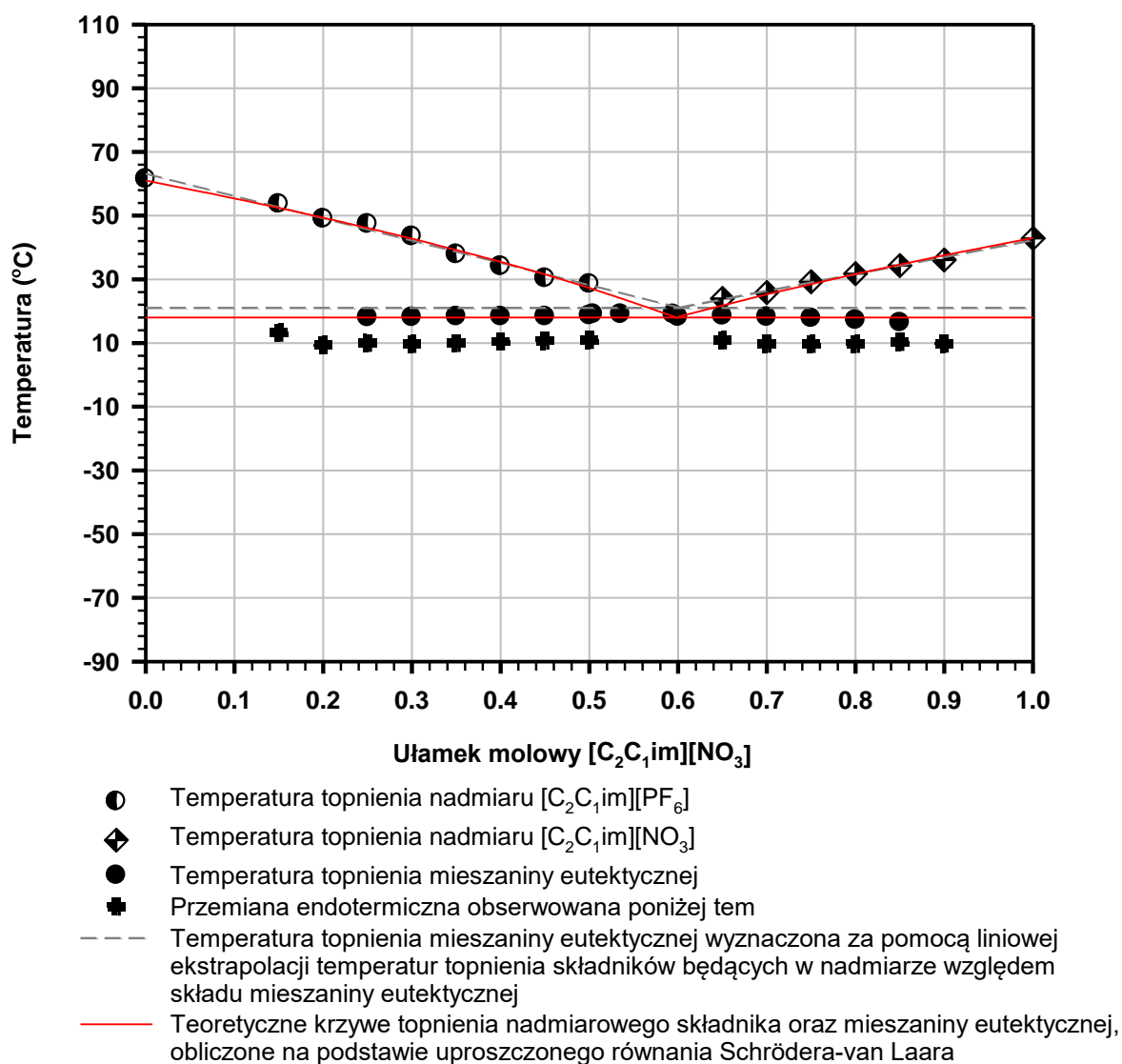
Rys. 53 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_4C_1pyrr]Br + [C_4C_1pyrr][BF_4]$ z naniesionymi krzywymi teoretycznymi, obliczonymi na podstawie równania Schrödera-van Laara.



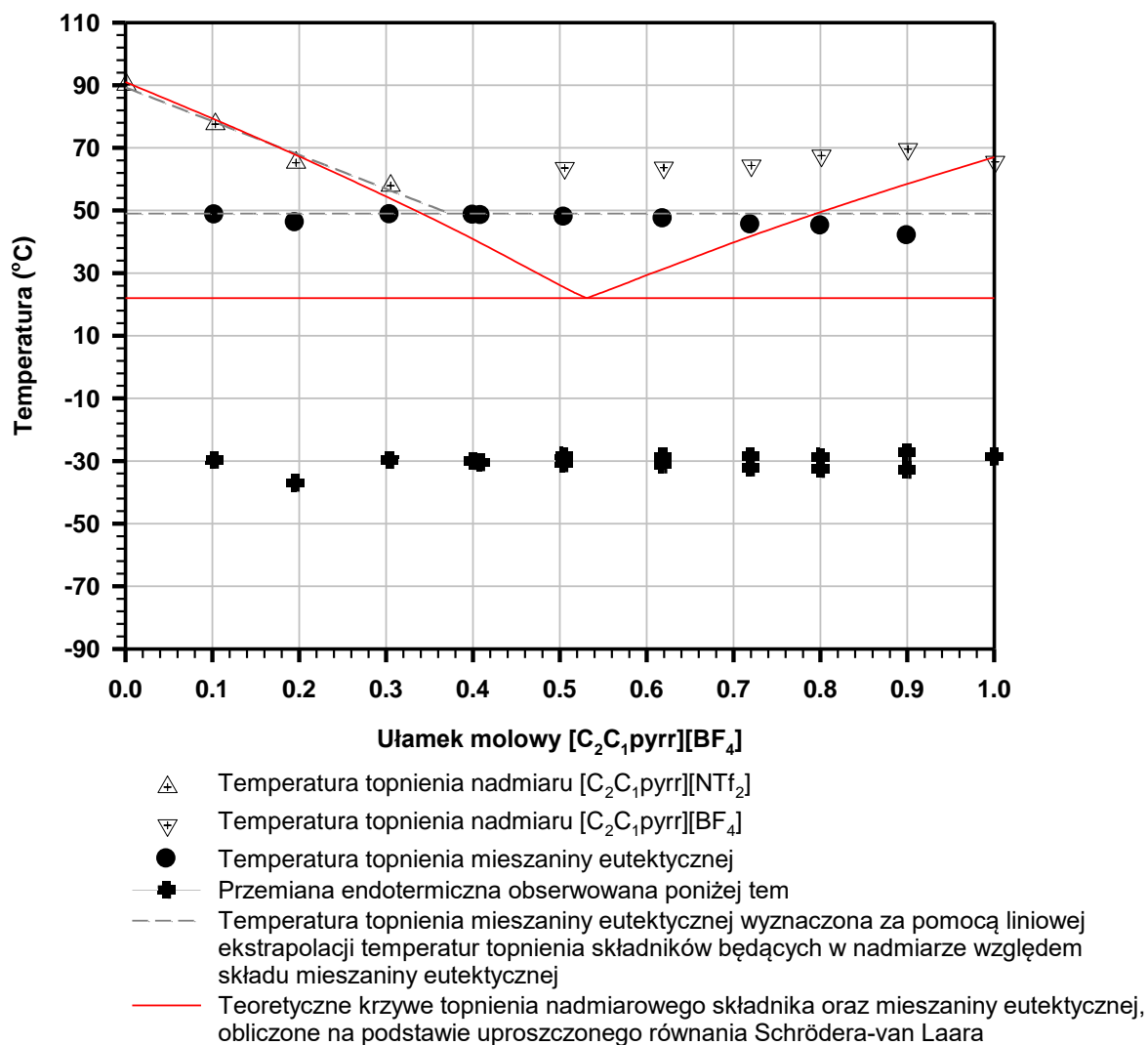
Rys. 54 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_4C_1pyrr]Cl + [C_4C_1pyrr][BF_4]$ z naniesionymi krzywymi teoretycznymi, obliczonymi na podstawie równania Schrödera-van Laara.



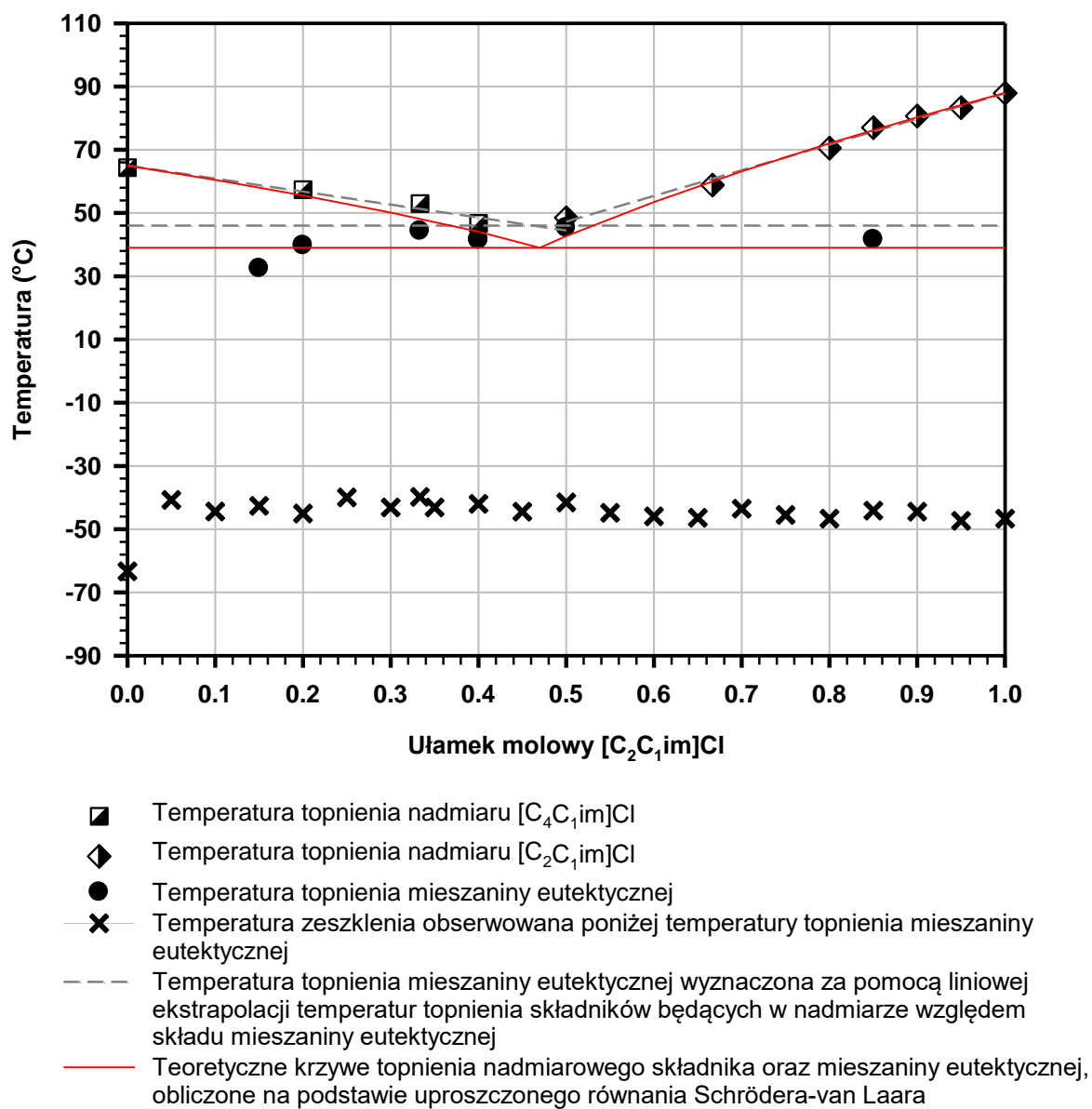
Rys. 55 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_2C_{1im}]Cl + [C_2C_{1im}][PF_6]$ z naniesionymi krzywymi teoretycznymi, obliczonymi na podstawie równania Schrödera-van Laara.



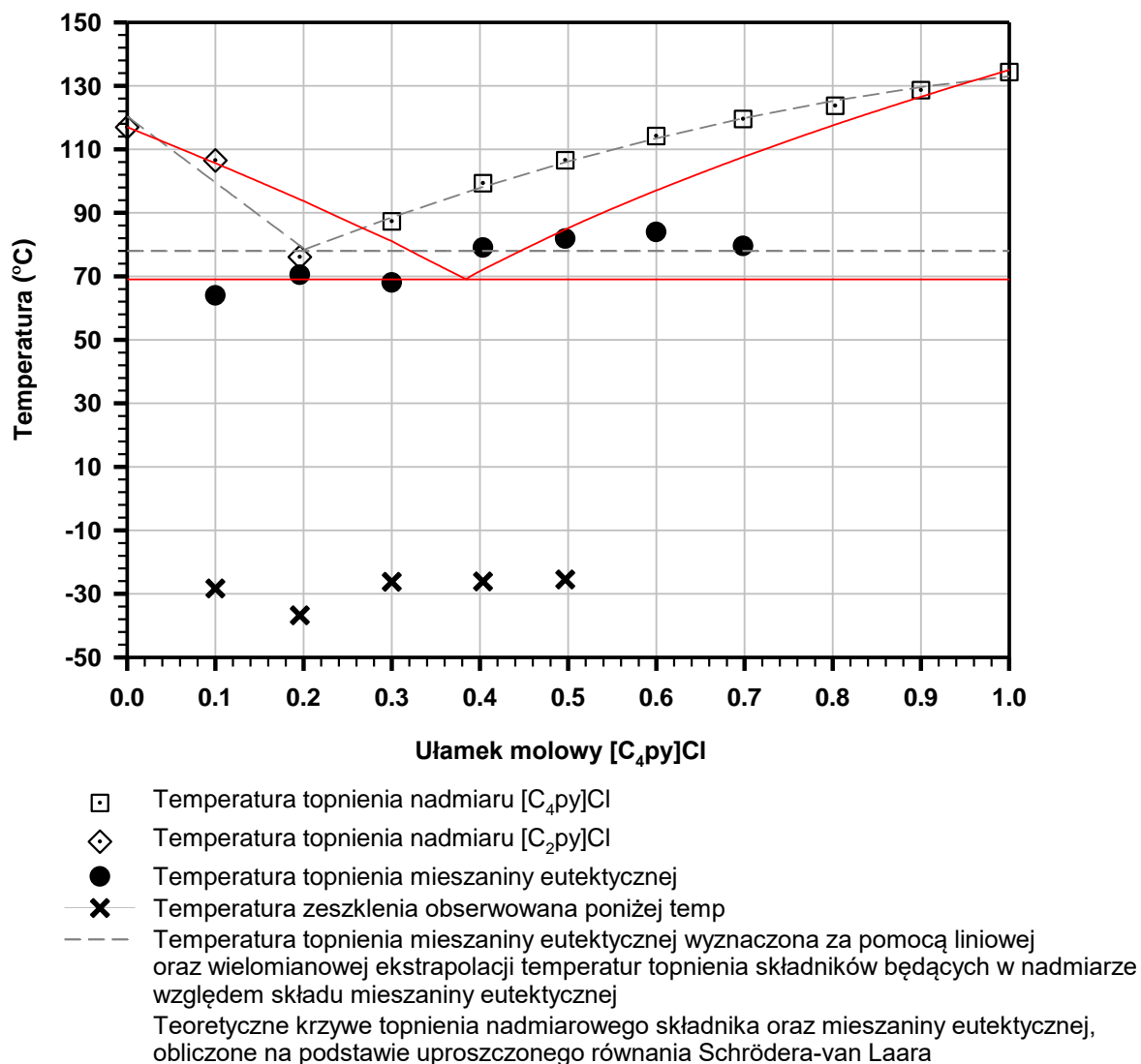
Rys. 56 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_2C_1im][NO_3] + [C_2C_1im][PF_6]$ z naniesionymi krzywymi teoretycznymi, obliczonymi na podstawie równania Schrödera-van Laara.



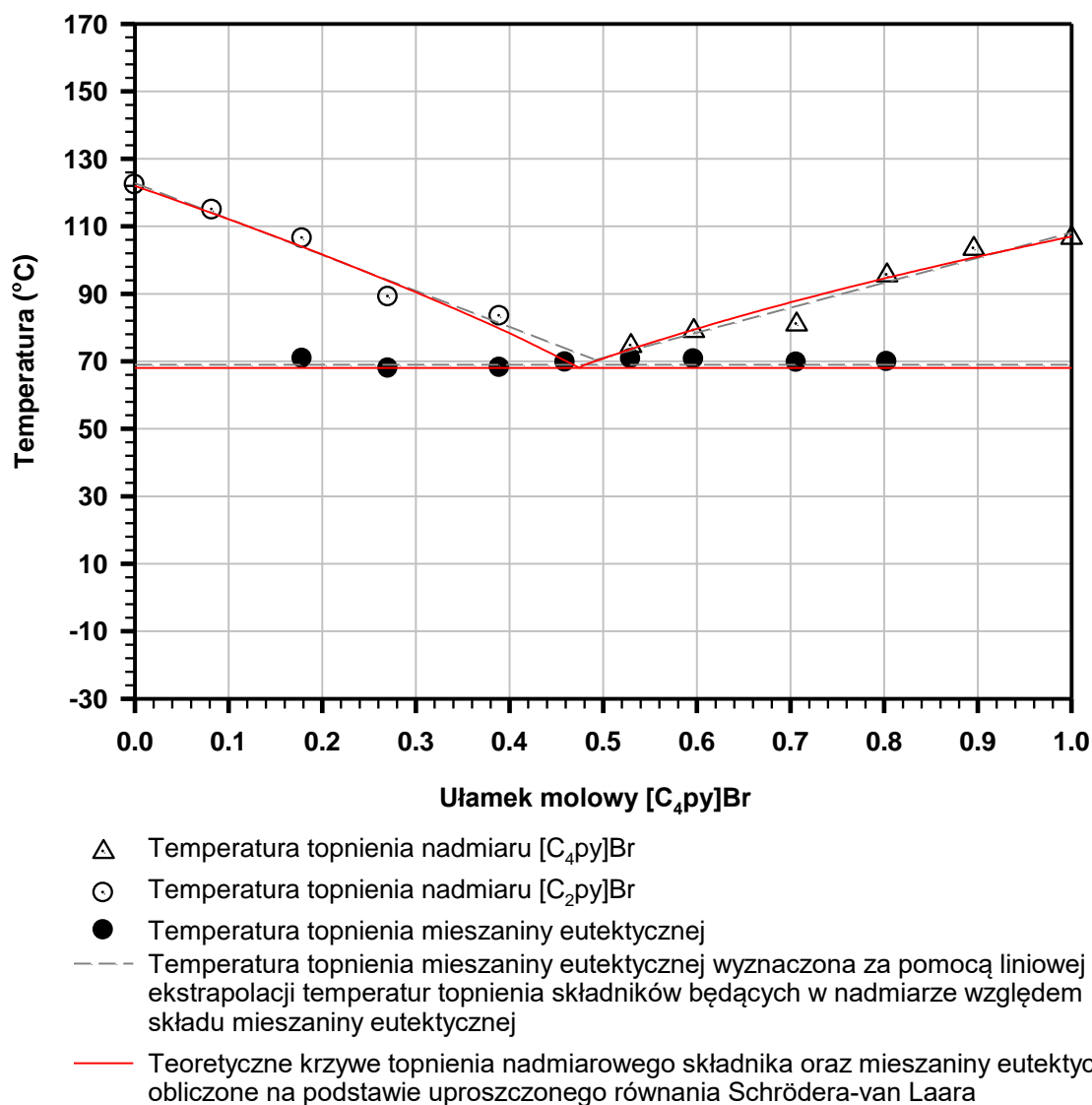
Rys. 57 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_2C_1pyrr][NTf_2] + [C_2C_1pyrr][BF_4]$ z naniesionymi krzywymi teoretycznymi, obliczonymi na podstawie równania Schrödera-van Laara.



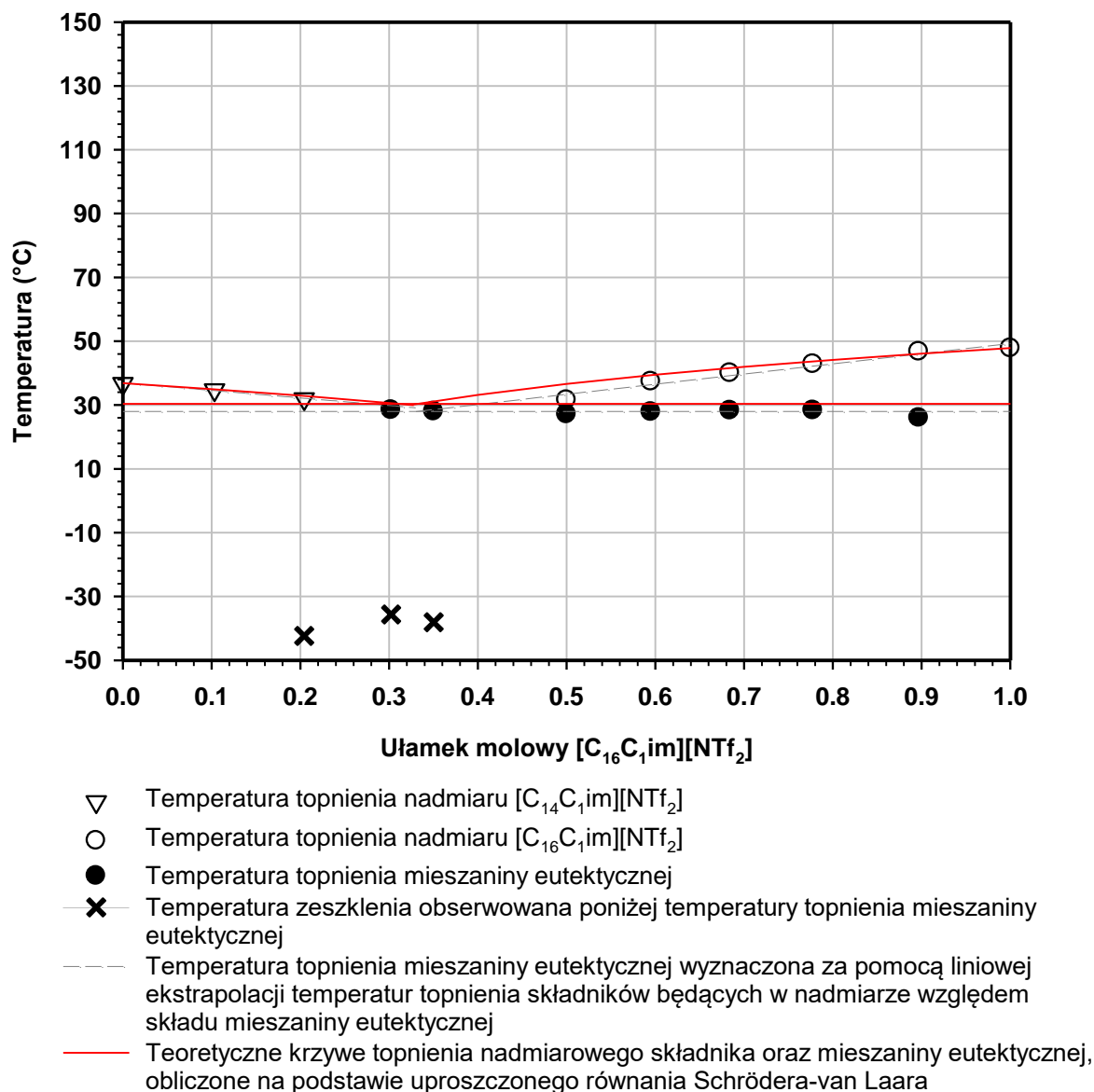
Rys. 58 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_4C_{1im}]Cl + [C_2C_{1im}]Cl$ z naniesionymi krzywymi teoretycznymi, obliczonymi na podstawie równania Schrödera-van Laara.



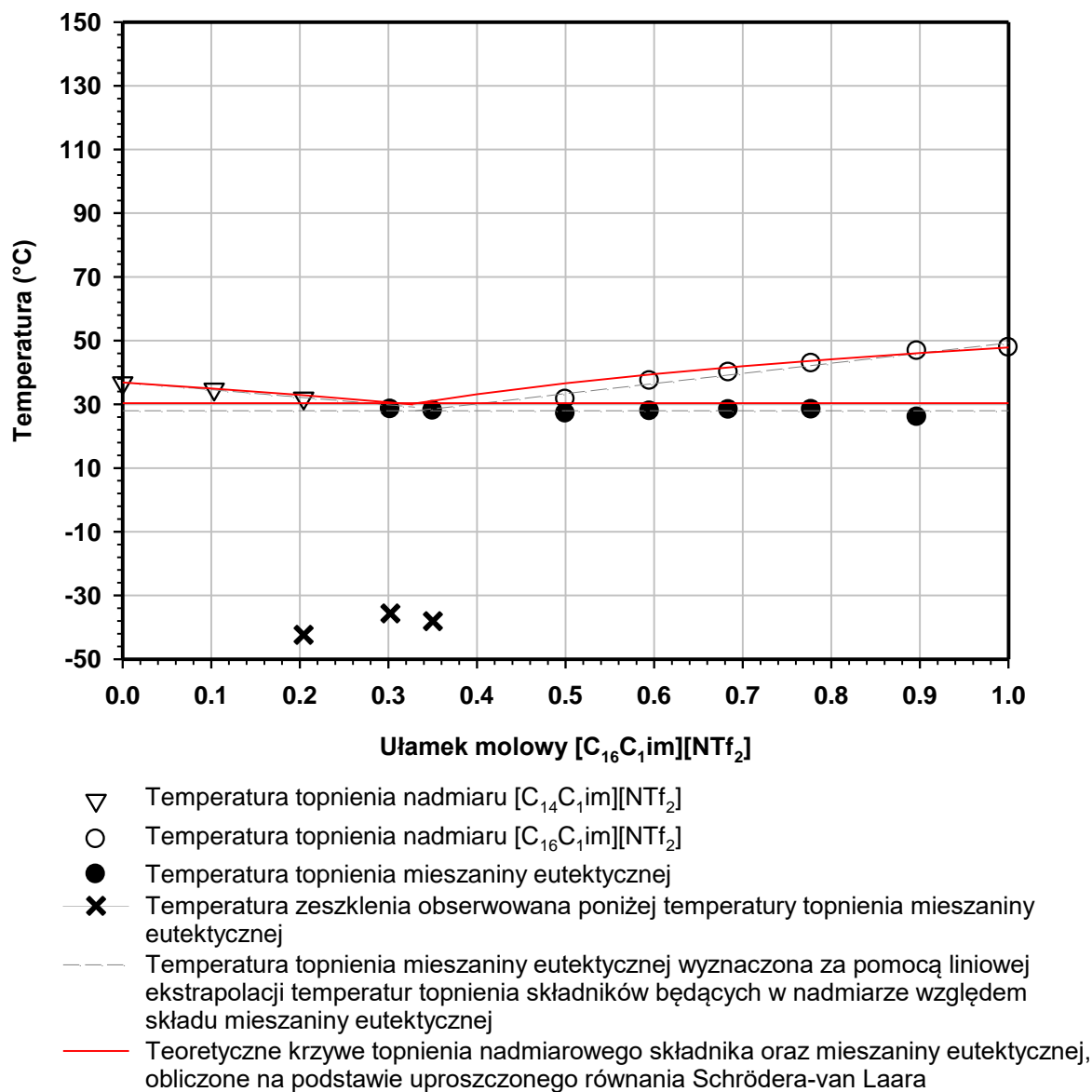
Rys. 59 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_4py]Cl + [C_2py]Cl$ z naniesionymi krzywymi teoretycznymi, obliczonymi na podstawie równania Schrödera-van Laara.



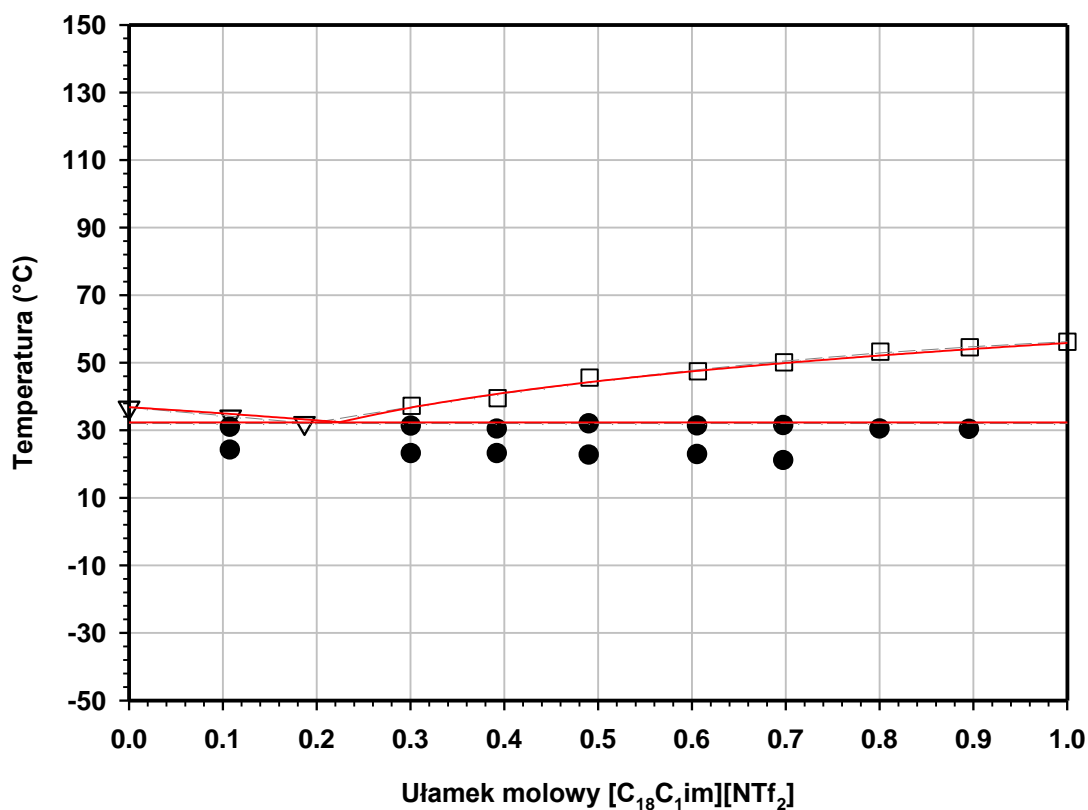
Rys. 60 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_4py]Br + [C_2py]Br$ z naniesionymi krzywymi teoretycznymi, obliczonymi na podstawie równania Schrödera-van Laara.



Rys. 61 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_{14}C_1im][NTf_2]$ + $[C_{16}C_1im][NTf_2]$ z naniesionymi krzywymi teoretycznymi, obliczonymi na podstawie równania Schrödera-van Laara.

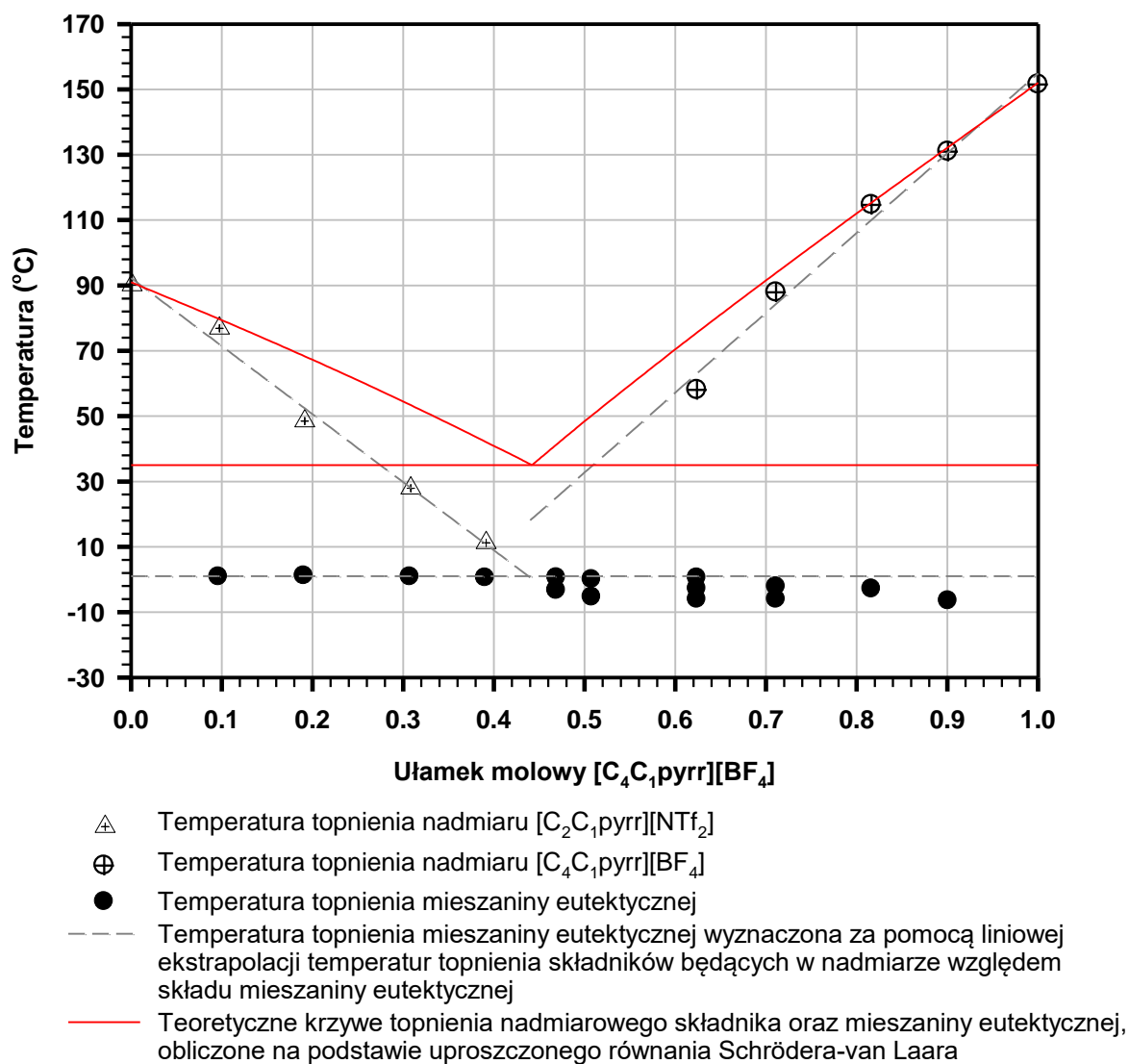


Rys. 62 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_{16}C_1im][NTf_2] + [C_{18}C_1im][NTf_2]$ z naniesionymi krzywymi teoretycznymi, obliczonymi na podstawie równania Schrödera-van Laara.

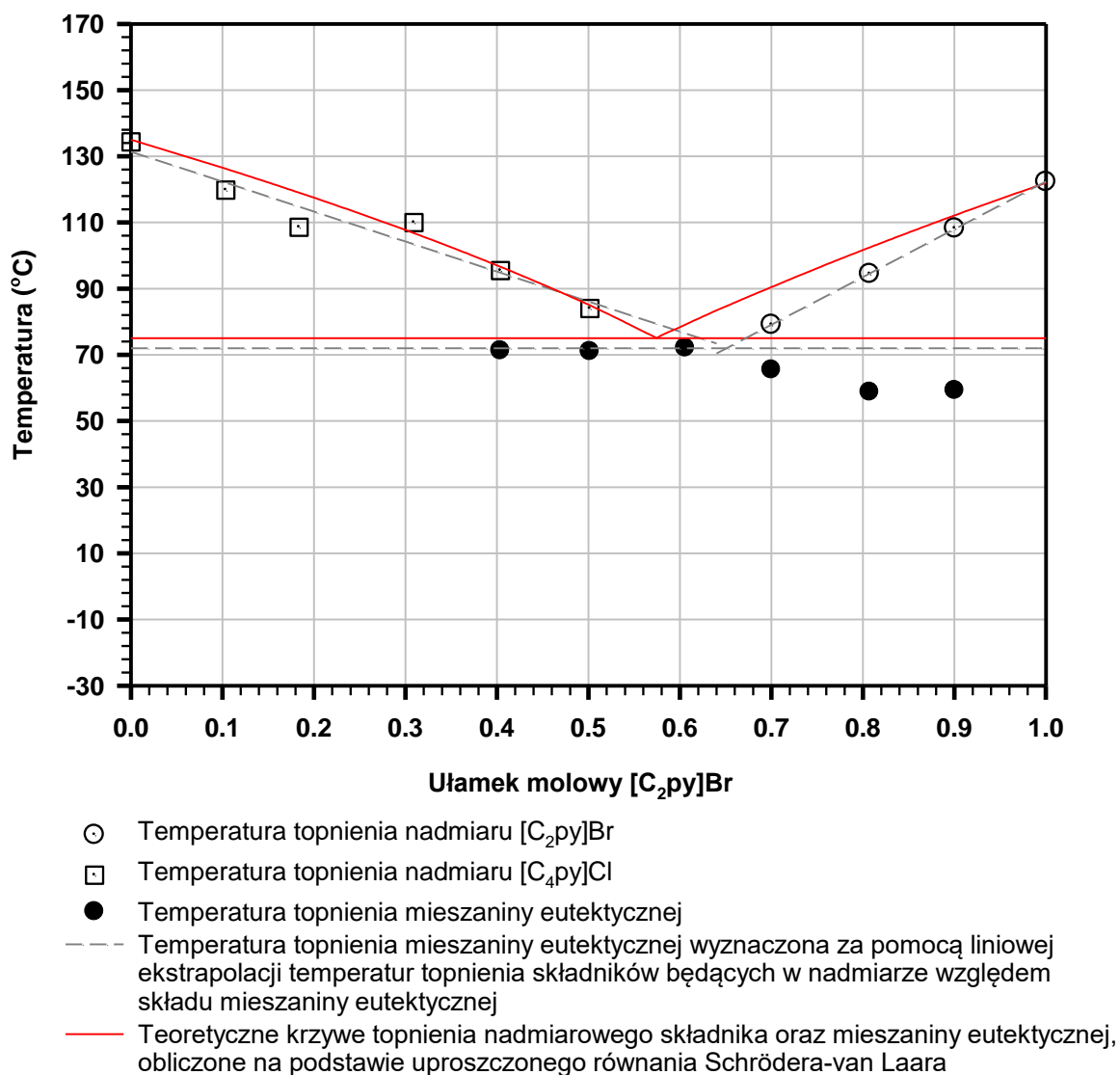


- ▽ Temperatura topnienia nadmiaru [C₁₄C₁im][NTf₂]
- Temperatura topnienia nadmiaru [C₁₈C₁im][NTf₂]
- Temperatura topnienia mieszaniny eutektycznej
- Temperatura topnienia mieszaniny eutektycznej wyznaczona za pomocą liniowej oraz wielomianowej ekstrapolacji temperatur topnienia składników będących w nadmiarze względem składu mieszaniny eutektycznej
- Teoretyczne krzywe topnienia nadmiarowego składnika oraz mieszaniny eutektycznej, obliczone na podstawie uproszczonego równania Schrödera-van Laara

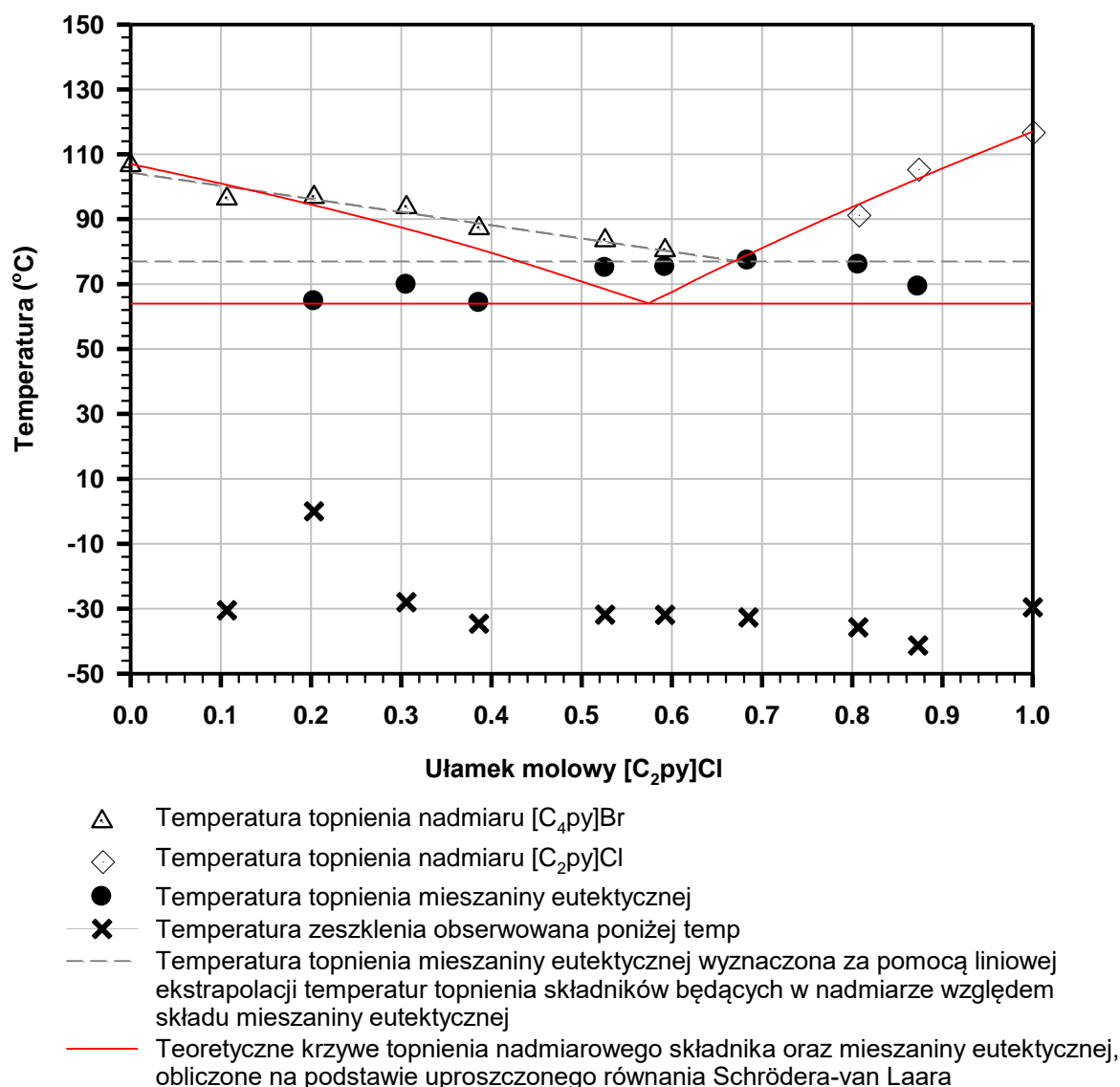
Rys. 63 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny [C₁₄C₁im][NTf₂] + [C₁₈C₁im][NTf₂] z naniesionymi krzywymi teoretycznymi, obliczonymi na podstawie równania Schrödera-van Laara.



Rys. 64 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_2C_1pyrr][NTf_2]$ + $[C_4C_1pyrr][BF_4]$ z naniesionymi krzywymi teoretycznymi, obliczonymi na podstawie równania Schrödera-van Laara.



Rys. 65 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_2py]Br + [C_4py]Cl$ z naniesionymi krzywymi teoretycznymi, obliczonymi na podstawie równania Schrödera-van Laara.



Rys. 66 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny [C₂py]Cl + [C₄py]Br z naniesionymi krzywymi teoretycznymi, obliczonymi na podstawie równania Schrödera-van Laara.

W przypadku układów, których diagramy fazowe wskazywały na powstawanie roztworów stałych nie można było zastosować modelowania przy pomocy równania Schrödera-Van-Laara. Dla mieszanin, dla których obserwowano całkowitą mieszalność w fazie stałej i ciekłej wykorzystano założenie, że opis termodynamiczny równowagi ciec-zkryształ jest w przybliżeniu taki sam jak opis izobary równowagi ciec-para w układach z nieograniczoną mieszalnością. Założenie doskonałości roztworu ciekłego i stałego prowadzi do zależności, opisującej skład roztworu ciekłego w funkcji temperatury (likwidus):

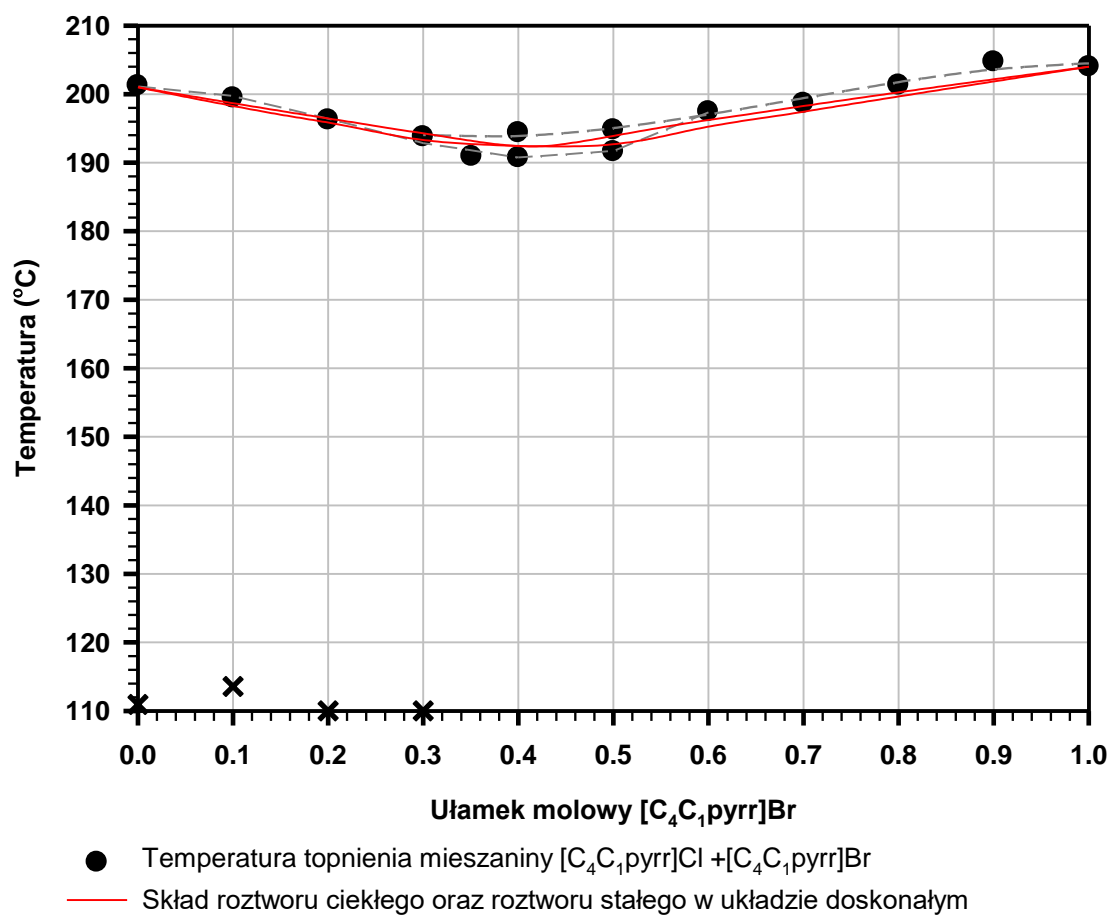
$$x_B^l = \frac{e^{\lambda_A} - 1}{e^{\lambda_A} - e^{\lambda_B}}$$

oraz opisującej skład roztworu stałego (kryształu mieszanego) w funkcji temperatury w układzie doskonałym:

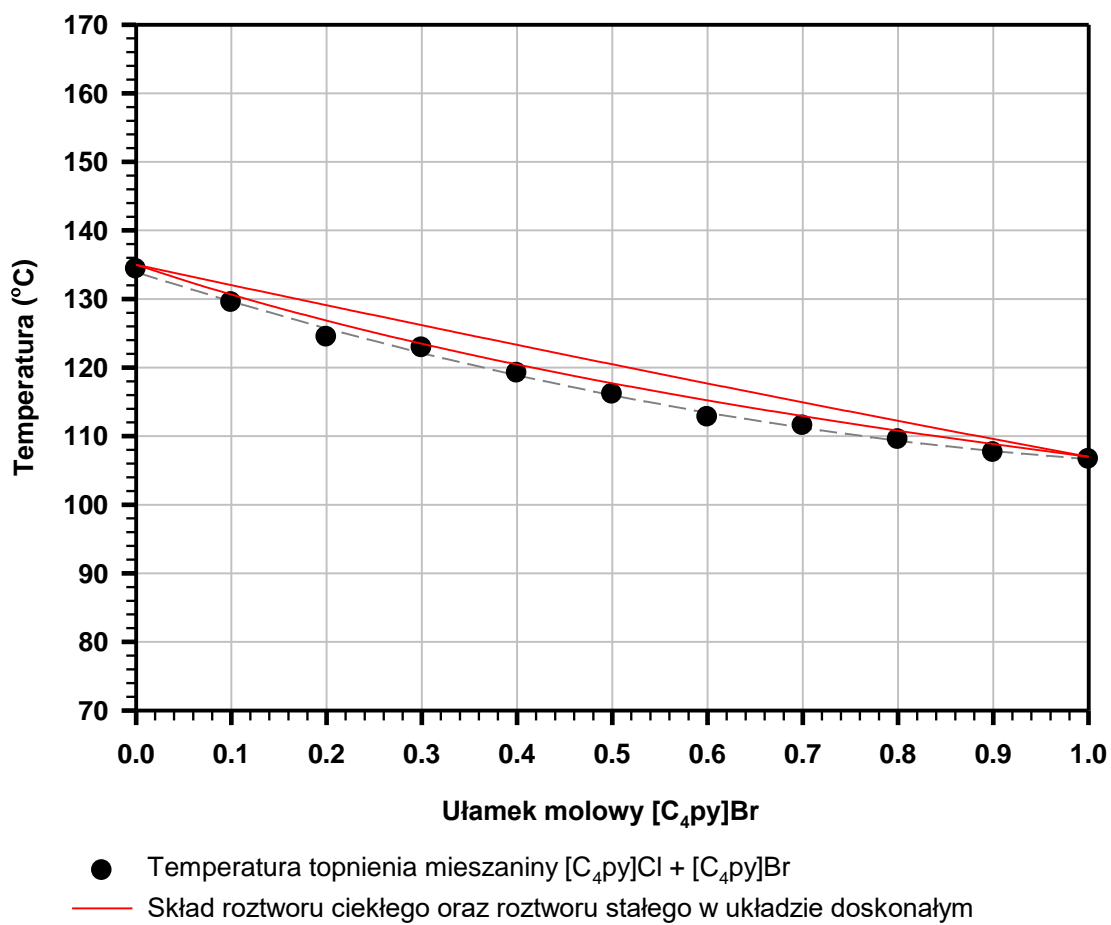
$$x_B^s = \frac{e^{\lambda_A + \lambda_B} - e^{\lambda_B}}{e^{\lambda_A} - e^{\lambda_B}}$$

którego sens i sposób wyprowadzenia zostały omówione we wcześniejszej części niniejszej pracy (2.4 Modelowanie teoretyczne mieszanin soli organicznych, str. 58). Również w tych przypadkach przed analizą wybranych układów określono temperaturę i entalpię topnienia czystych związków wchodzących w jej skład (Tabela 10). We wszystkich przypadkach wykazano dość dobrą zgodność między wartościami wyznaczonymi eksperymentalnie w tej pracy, a danymi dostępnymi w literaturze. Obliczenia teoretyczne przeprowadzono więc na podstawie danych eksperymentalnych otrzymanych dla danych soli używanych do wytworzenia badanych mieszanin. Również w przypadku takich układów, wyniki przeprowadzonych obliczeń zostały dla porównania naniesione na diagramy fazowe omówione już w poprzednim rozdziale (Rys. 67 – Rys. 72).

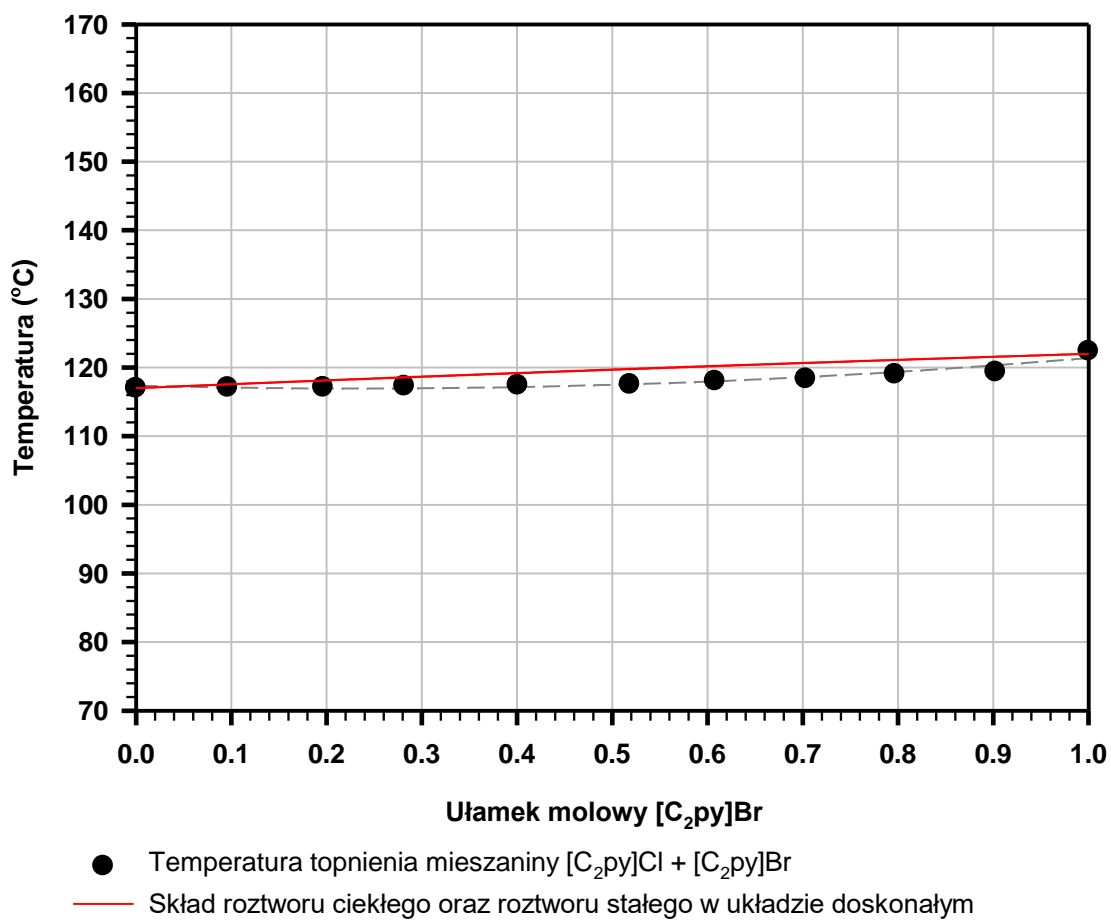
W przypadku mieszanin soli o takich samych kationach połączonych z różnymi anionami halogenkowymi obserwujemy powstawanie układów bardzo zbliżonych do doskonałości (Rys. 67, Rys. 68, Rys. 69). Dane eksperymentalne dobrze pokrywają się z wykreślonymi krzywymi odpowiadającymi składowi roztworu ciekłego oraz stałego w mieszaninie doskonałej. W przypadku układów o takich samych anionach, różniących się długością łańcucha bocznego w kationie, odchylenia te są znacznie większe (Rys. 70, Rys. 71, Rys. 72). Obserwowane na termogramach temperatury topnienia czystych związków nie zmieniają się znacząco przez cały zakres stężeń, przez co nie odpowiadają ściśle krzywom teoretycznym. Obserwowana różnica jest tym większa, im większa różnica temperatur topnienia czystych soli użytych do wytworzenia danego układu.



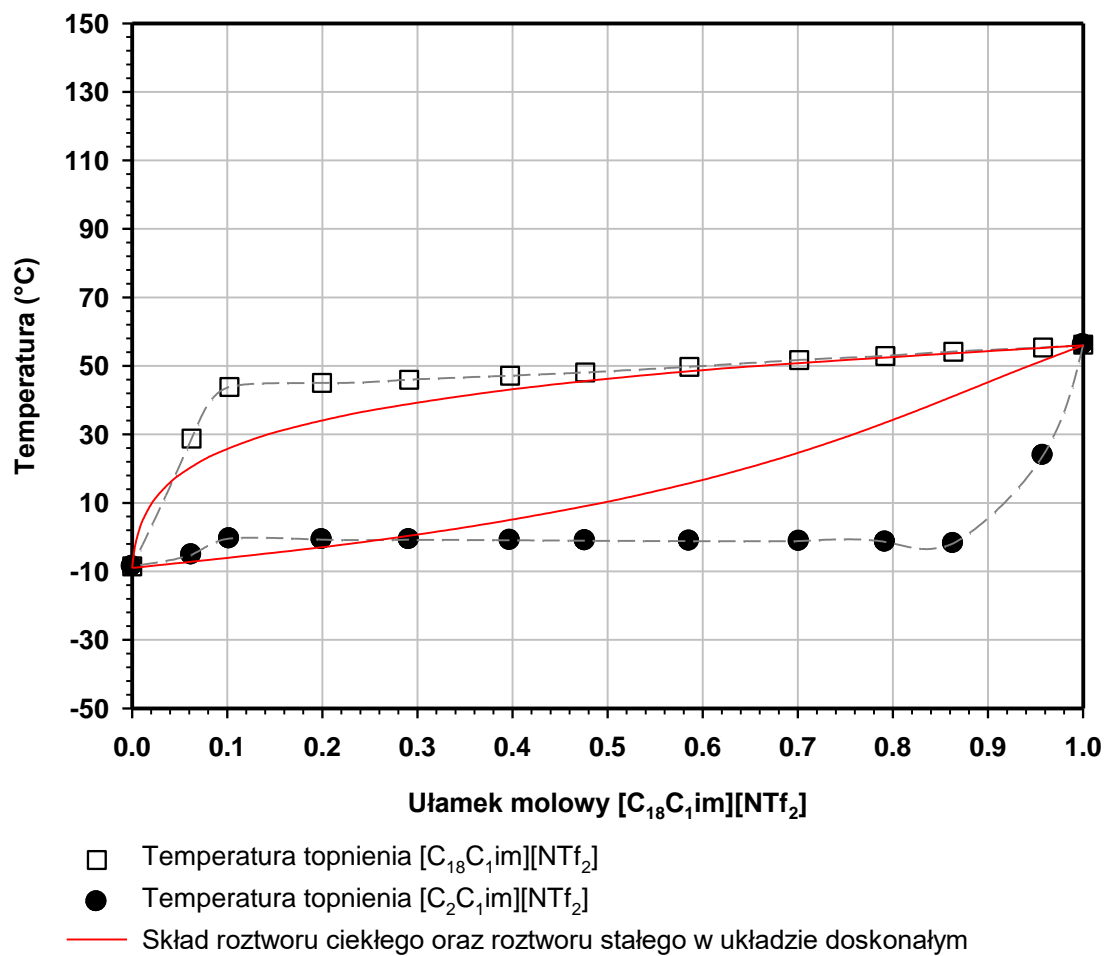
Rys. 67 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_4C_1pyrr]Cl + [C_4C_1pyrr]Br$ z naniesionymi krzywymi teoretycznymi odpowiadającymi składowi roztworu ciekłego i stałego w układzie doskonałym.



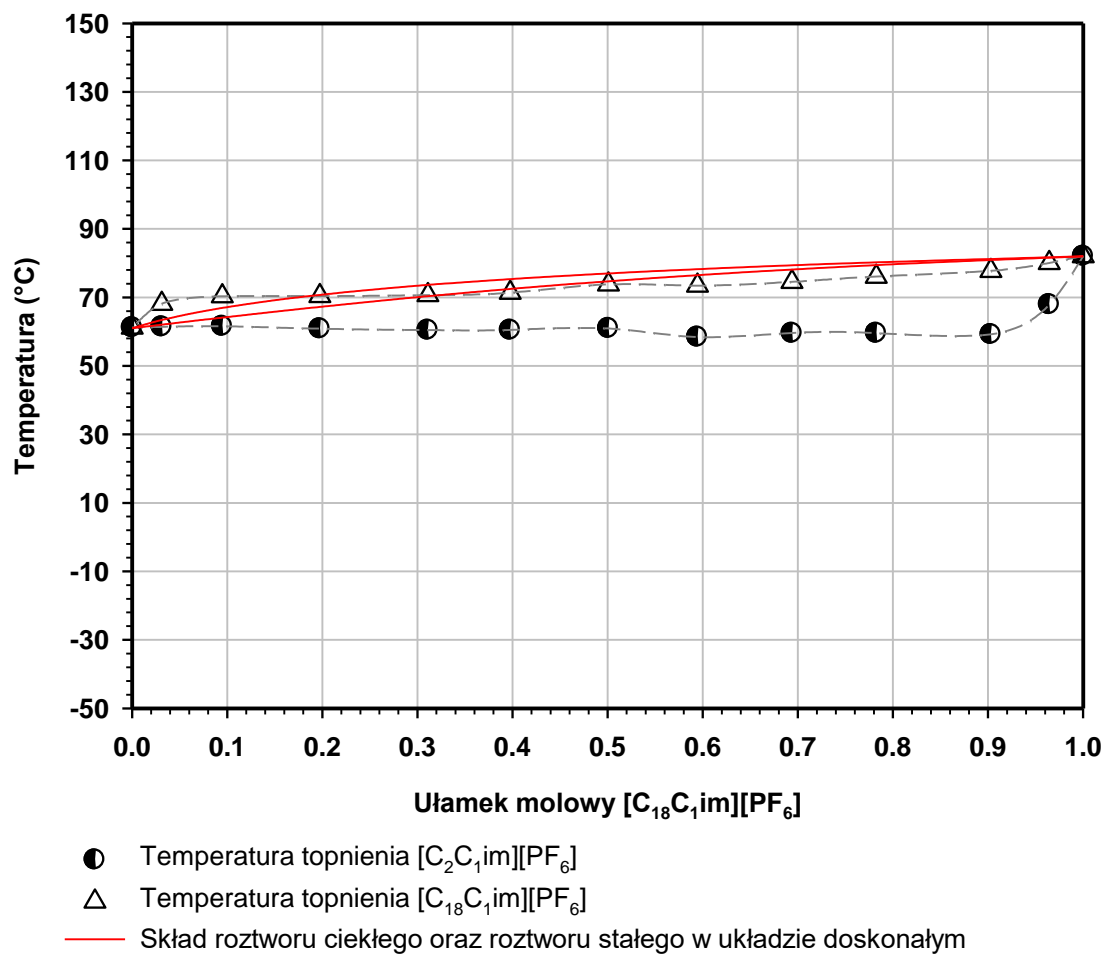
Rys. 68 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny [C₄py]Cl + [C₄py]Br z naniesionymi krzywymi teoretycznymi odpowiadającymi składowi roztworu ciekłego i stałego w układzie doskonałym.



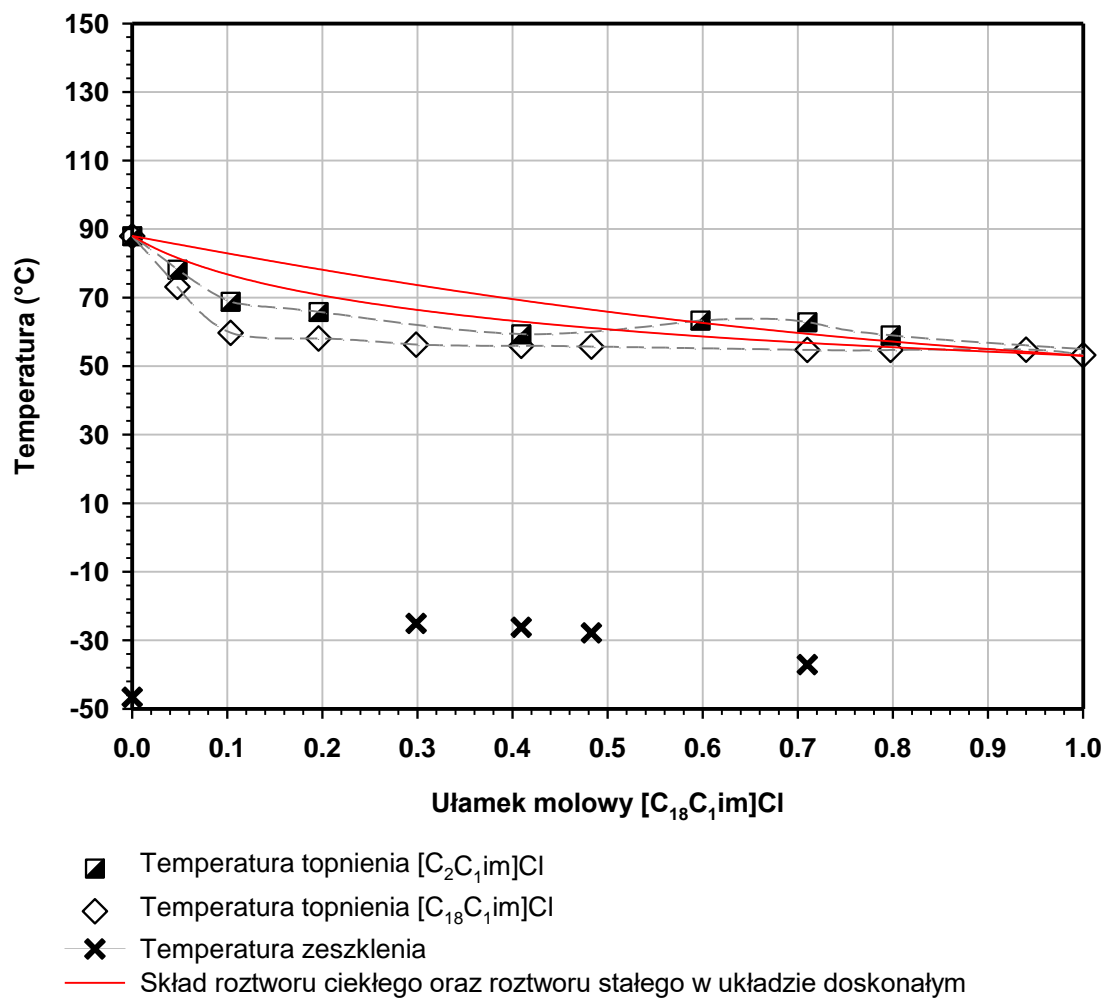
Rys. 69 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny [C₂py]Cl + [C₂py]Br z naniesionymi krzywymi teoretycznymi odpowiadającymi składowi roztworu ciekłego i stałego w układzie doskonałym.



Rys. 70 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_{18}C_1im][NTf_2]$ + $[C_2C_1im][NTf_2]$ z naniesionymi krzywymi teoretycznymi odpowiadającymi składowi roztworu ciekłego i stałego w układzie doskonałym.

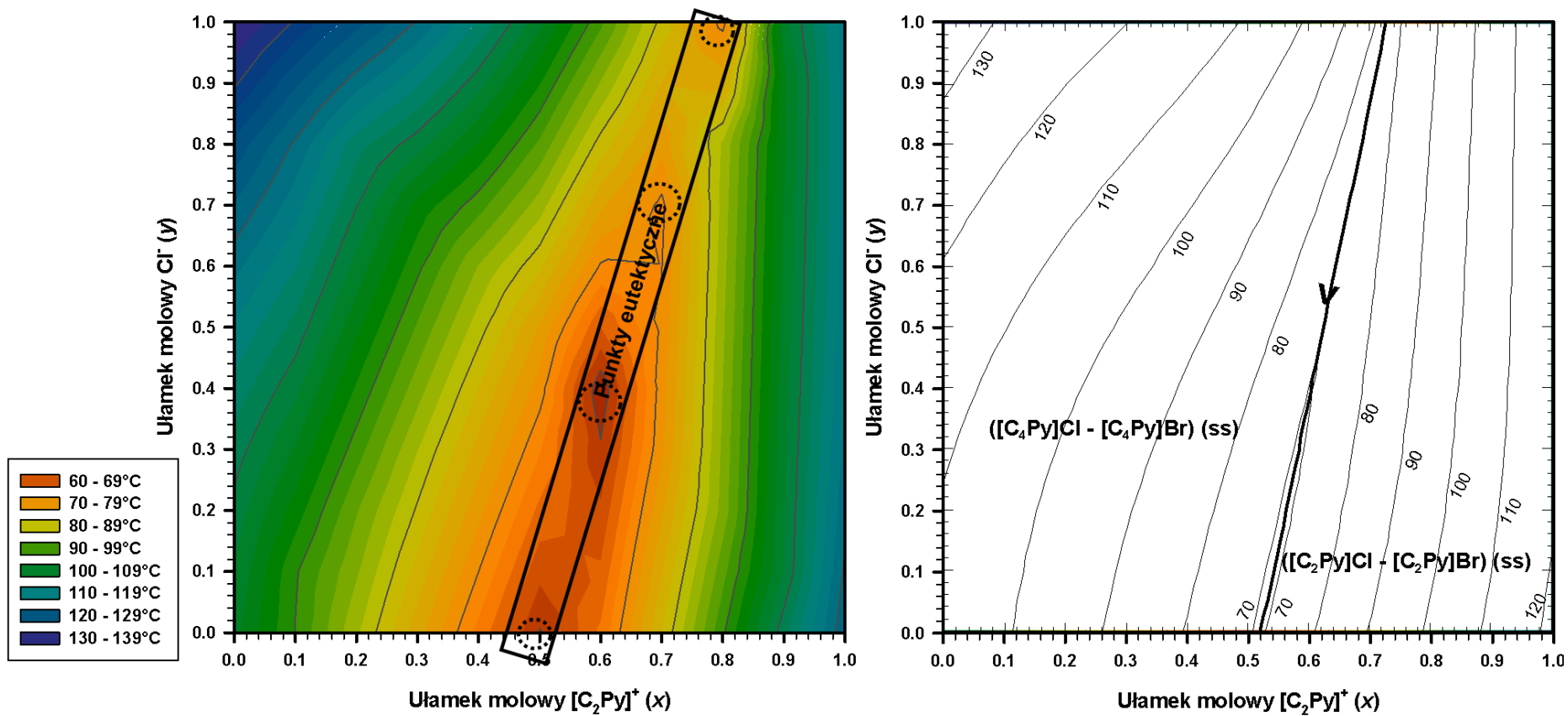


Rys. 71 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_{18}C_1im][PF_6]$ + $[C_2C_1im][PF_6]$ z naniesionymi krzywymi teoretycznymi odpowiadającymi składowi roztworu ciekłego i stałego w układzie doskonałym.



Rys. 72 Izobaryczny diagram fazowy mieszaniny $[C_{18}C_1im]Cl + [C_2C_1im]Cl$ z naniesionymi krzywymi teoretycznymi odpowiadającymi składowi roztworu ciekłego i stałego w układzie doskonałym.

Biorąc pod uwagę interesujące wyniki uzyskane dla czterojonowego układu mieszanin: $[C_2py]_x[C_4py]_{1-x}Cl_yBr_{1-y}$ (gdzie wartość x odpowiada ułmkowi molowemu kationu $[C_2py]^+$, a y ułmkowi molowemu anionu Cl^-), podjęto próby dopasowania i potwierdzenia go modelem teoretycznym. W publikacji Mirarabrazi i in.²⁶¹ na podstawie wyznaczonych eksperymentalnie diagramów fazowych dla wzajemnego układu czteroskładnikowego $[C_2py]^+$, $[C_4py]^+ \parallel Cl^-, Br^-$ wyznaczono model teoretyczny, który po przetestowaniu okazał się bardzo dobrze odpowiadać i przewidywać właściwości mieszanin zawierających wymienione powyżej jony. Obliczenia dla tego układu wykonano za pomocą zmodyfikowanego modelu quasi-chemicznego w aproksymacji kwadrupletowej (Modified Quasichemical Model in the Quadruplet Approximation (MQMQA)) w przypadku układów, w których stwierdzono powstawanie mieszaniny eutektycznej. Modelowanie to ocenia oddziaływania parowania pierwszego i drugiego najbliższego sąsiada. W przypadku układów, w których powstawały kryształy mieszane, autorzy stosowali model podsieci krystalicznej (sublattice model), który ze względu na swoje założenia (energia związków jest niezależna od składu mieszaniny) funkcjonuje w literaturze jako formalizm energii związku (the Compound Energy Formalism). Dzięki takiemu podejściu autorom cytowanej pracy udało się bardzo zadawalająco odtworzyć dane eksperymentalne oraz zweryfikować model na mieszaninach o składach pośrednich (Rys. 73). Ze względu na charakter przedstawionej rozprawy i fakt, że zaawansowane modelowanie matematyczne nie jest przedmiotem badań, szczegółowe wyniki tych obliczeń teoretycznych i wyczerpująca interpretacja wyników nie zostanie tu przedstawiona. Jest ona dostępna w publikacji Mirarabrazi i in.²⁶¹



Rys. 73 Porównanie: (A) wykresu konturowego zależności temperatury topnienia czterojonowego układu mieszanin: $[C_2py]_x[C_4py]_{1-x}Cl_yBr_{1-y}$ od wartości x i y oraz (B) wykresu przedstawiającego obliczoną projekcję likwidusu dla czterojonowego układu mieszanin: $[C_2py]_x[C_4py]_{1-x}Cl_yBr_{1-y}$ (na podstawie ref. [261], za zgodą The Royal Society of Chemistry).

1.4 Porównanie właściwości fizycznych mieszanin eutektycznych i pojedynczych soli

Wytworzenie mieszanin eutektycznych składających się z dwóch różnych soli organicznych powoduje, że substancje wchodzące w skład takiej mieszaniny nie mogą być już rozważane tylko jako dwa zmieszane ze sobą składniki. Ze względu na różnego rodzaju oddziaływania międzycząsteczkowe, właściwości i cechy nowopowstałego układu różnią się od właściwości czystych substancji wyjściowych. W zależności od indywidualnych cech danego układu różnice te mogą być niewielkie lub znaczne, a ich wielkość jest poniekąd miarą doskonałości badanej mieszaniny. Różnorodność związków zaliczających się do grupy soli organicznych wpływa na fakt, że podobnie jak w przypadku mieszanin rozpuszczalników, ciągle nie udało się sformułować ogólnej teorii dotyczącej ich mieszanin, która opisywałaby ich zachowanie i właściwości w szerokim zakresie zmiany parametrów stanu podstawowego. Dlatego też w badaniach nad tego typu związkami, wyniki badań eksperymentalnych są podstawowym źródłem potrzebnych informacji.

Poniżej omówiono wyniki badań stabilności termicznej, lepkości, gęstości i napięcia powierzchniowego przeprowadzonych dla czystych soli organicznych używanych w prowadzonych badaniach oraz dla wytworzonych mieszanin eutektycznych. Badania stabilności termicznej wykonane zostały dla wszystkich rozważanych układów. Pozostałe analizy, ze względu na ograniczenia technologiczne używanych sprzętów pomiarowych, przeprowadzone zostały tylko dla związków, których temperatura topnienia była niższa niż 100°C.

Stabilność termiczna

Biorąc pod uwagę wartość użytkową otrzymywanych mieszanin soli organicznych, ważne jest określenie zakresu temperatur, w którym pozostają one stabilnymi termicznie cieczami. Jak wykazano we wcześniejszych rozdziałach, wytworzenie mieszanin eutektycznych soli organicznych korzystnie wpływa na obniżenie temperatury topnienia układu, jednak równie istotne jest zbadanie górnej granicy zakresu ciekłości, czyli stabilności termicznej powstającej mieszaniny. Stabilność termiczna oraz profil rozpadu czystych soli organicznych i ich mieszanin eutektycznych wyznaczono za pomocą analizy termogravimetrycznej (TGA), czyli pomiaru zmiany masy badanej próbki w stosunku do zmiany temperatury. W niniejszej rozprawie, stabilność termiczną związków oceniano na podstawie dwóch wartości oznaczonych za pomocą analizy TGA – początku rozpadu próbki

(T_{onset}) oraz początku rozpadu pierwszych 5% próbki ($T_{5\% \text{onset}}$). Wszystkie krzywe termograwimetryczne zostały przedstawione na rysunkach pozwalających porównać stabilność termiczną mieszaniny eutektycznej ze stabilnościami termicznymi czystych soli wyjściowych, z których została wytworzona (Rys. 74 – Rys. 87). Ponadto, wartości uzyskane dla wszystkich zbadanych związków zostały zebrane w tabeli poniżej (Tabela 15).

Tabela 15 Początek rozpadu próbki (T_{onset}) oraz początek rozpadu pierwszych 5% próbki ($T_{5\% \text{onset}}$) dla czystych soli i ich mieszanin eutektycznych (patrz: skład mieszanin eutektycznych Tabela 11 i Tabela 12)

Sól organiczna lub mieszanina soli organicznych	T_{onset} (°C)	$T_{5\% \text{onset}}$ (°C)
Czyste sole wyjściowe		
[C ₂ C ₁ im][NO ₃]	286	260
[C ₂ C ₁ pyrr][NTf ₂]	393	346
[C ₁₆ C ₁ im][NTf ₂]	364	275
[C ₁ C ₁₈ im][NTf ₂]	369	261
[C ₁ C ₁₄ im][NTf ₂]	363	263
[C ₄ C ₁ pyrr]Br	253	225
[C ₄ py]Br	266	212
[C ₂ py]Br	268	209
[C ₄ C ₁ pyrr]Cl	232	207
[C ₄ C ₁ im]Cl	242	213
[C ₄ py]Cl	261	203
[C ₂ C ₁ im]Cl	256	223
[C ₂ py]Cl	245	199
[C ₂ C ₁ im][PF ₆]	319	288
[C ₄ C ₁ pyrr][BF ₄]	368	286
[C ₂ C ₁ pyrr][BF ₄]	375	325
Mieszaniny eutektyczne		
[C ₄ C ₁ pyrr]Br + [C ₄ C ₁ pyrr][BF ₄]*	251, 368 (33,7%)	227
[C ₄ C ₁ pyrr]Cl + [C ₄ C ₁ pyrr][BF ₄]*	230, 359 (38,6%)	206
[C ₂ C ₁ im]Cl + [C ₂ C ₁ im][PF ₆]*	255, 321 (62,0%)	241
[C ₂ C ₁ im][PF ₆] + [C ₂ C ₁ im][NO ₃]*	258, 291 (69,8%), 404 (47,7%)	249
[C ₂ C ₁ pyrr][NTf ₂] + [C ₂ C ₁ pyrr][BF ₄]*	345, 405 (46,4%)	317
[C ₂ C ₁ pyrr][NTf ₂] + [C ₄ C ₁ pyrr][BF ₄]*	371, 419 (42,7%)	333
[C ₄ py]Cl + [C ₂ py]Br*	257, 273 (56,5%)	206
[C ₄ py]Br + [C ₂ py]Cl*	250, 274 (57,2%)	201
[C ₄ C ₁ im]Cl + [C ₂ C ₁ im]Cl	273	232
[C ₂ py]Cl + [C ₄ py]Cl	270	216
[C ₂ py]Br + [C ₄ py]Br	273	217

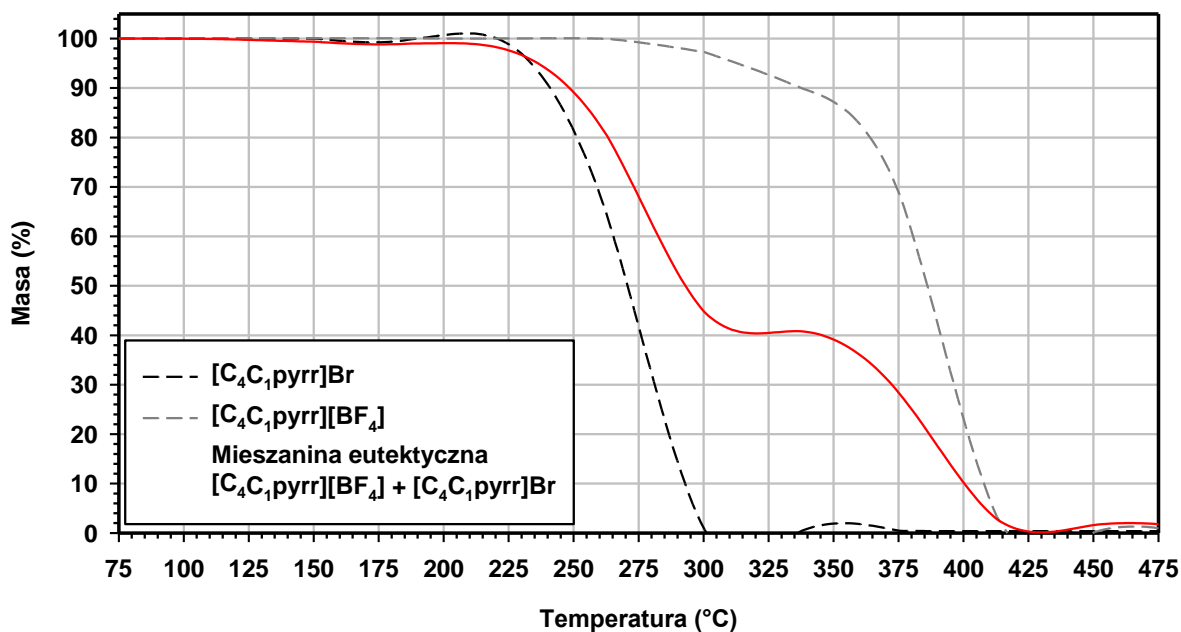
$[C_{14}C_{1im}][NTf_2] + [C_{16}C_{1im}][NTf_2]$	403	296
$[C_{14}C_{1im}][NTf_2] + [C_{18}C_{1im}][NTf_2]$	366	276
$[C_{16}C_{1im}][NTf_2] + [C_{18}C_{1im}][NTf_2]$	365	276

* Próbki o wielostopniowym rozpadzie. W tabeli podano wartości T_{onset} dla każdego etapu rozpadu, w nawiasie podano procent masy, który nie ulegał rozpadowi w poprzedniej temperaturze.

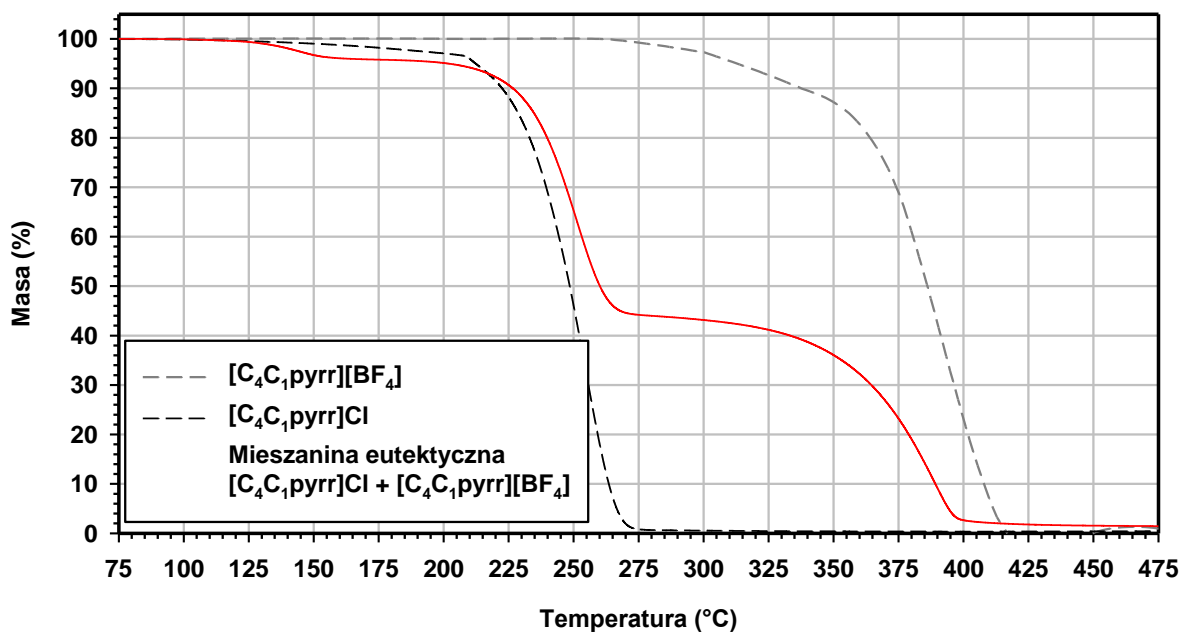
Analizując otrzymane wyniki stabilności termicznej, widzimy, że wszystkie badane czyste sole organiczne ulegały rozpadowi jednostopniowemu w wysokich temperaturach, zazwyczaj powyżej 200°C. W przypadku czystych soli można zaobserwować dominujący wpływ anionu na stabilność termiczną związku. Najwyższą stabilnością termiczną spośród badanych związków charakteryzowały się sole ze stosunkowo mocno rozbudowanymi anionami $[NTf_2]^-$, $[BF_4]^-$ oraz $[PF_6]^-$ połączone zarówno z kationami: pirodylidyniowym jak i imidazoliowym. Związki te charakteryzowały się zarówno najwyższymi temperaturami początku rozpadu próbki ($T_{onset} > 300^\circ C$) oraz najwyższymi temperaturami początku rozpadu pierwszych 5% próbki ($T_{5\%onset} > 260^\circ C$). Najniższą stabilność w badanej grupie związków wykazywały sole halogenkowe. Spośród nich stabilniejsze termicznie pod względem temperaturami początku rozpadu próbki były sole pirydylidyniowe. Wyjątek stanowiła sól $[C_2py]Cl$, która jest jedną z najmniej stabilnych zbadanych soli organicznych i jako jedyna charakteryzuje się temperaturą początku rozpadu pierwszych 5% próbki poniżej 200°C. Co ciekawe, pod względem temperatury początku rozpadu pierwszych 5% próbki, stabilniejsze okazały się być halogenki pirodylidyniowe i imidazoliowe, z pojedynczym wyjątkiem w postaci soli chlorkowej $[C_4C_1pyrr]Cl$ (Tabela 15).

W przypadku badanych mieszanin eutektycznych tych soli obserwujemy analogiczną zależność. Najbardziej stabilne termicznie, zarówno pod względem temperatur początku rozpadu próbki, jak i temperatur początku rozpadu pierwszych 5% próbki, są mieszaniny, w których obecne są jedynie aniony $[NTf_2]^-$ lub $[BF_4]^-$ połączone zarówno z kationem pirodylidyniowym jak i imidazoliowym. Wśród pozostałych otrzymanych mieszanin zazwyczaj stabilniejsze termicznie pod względem temperatur początku rozpadu próbki okazały się być układy z dwoma halogenkami (układy z dwoma takimi samymi anionami były nieco stabilniejsze niż mieszaniny o różnych anionach halogenkowych). Najmniej stabilne były układy, w których łączono ze sobą aniony znacznie różniące stopniem rozbudowania sterycznego (np. anion Cl^- i anion $[BF_4]^-$). Co ciekawe, zależność ta była odwrotna kiedy porównano stabilność termiczną pod kątem temperatur początku rozpadu pierwszych 5% próbki (Tabela 15).

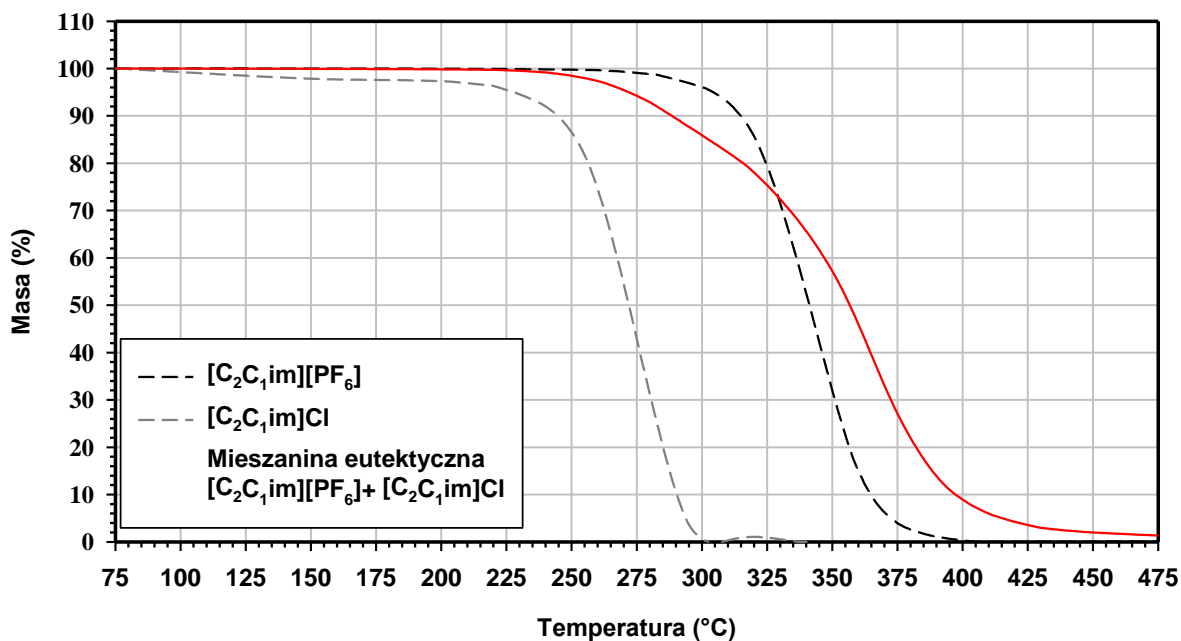
Na krzywych termograwimetrycznych otrzymanych dla zbadanych układów można ponadto zauważyć dwa typy rozpadów. W przypadku mieszanin, w których obecne były dwa różne aniony obserwujemy wielostopniowy profil rozpadu (Rys. 74 – Rys. 81). Rozpad tego typu występuje zarówno w układach o takich samych kationach, jak i w przypadku mieszanin soli o czterech różnych jonach. Warto zauważyć, że ilość związku, która ulegała rozpadowi w poszczególnych stopniach była w pewnym stopniu zbliżona do zawartości odpowiednich składników mieszaniny eutektycznej, wyrażonej w procentach molowych (Tabele 14). Sugeruje to osobny, do pewnego stopnia, rozpad obu składników mieszaniny. Przebieg krzywej termograwimetrycznej w przypadku rozpadów wielostopniowych różni się w zależności od różnicy w stabilnościach termicznych wyjściowych związków w danym układzie. Jeśli różnica jest duża, obserwujemy wyraźne rozróżnienie pomiędzy poszczególnymi stopniami rozpadu termicznego. Jeśli natomiast związki wyjściowe charakteryzują się bardzo zbliżoną stabilnością termiczną to uskok na krzywej również jest jedynie delikatnie zaznaczony i możliwy do jednoznacznej interpretacji jedynie poprzez analizę krzywej będącej pierwszą pochodną krzywej termograwimetrycznej względem temperatury. Krzywa taka jest interpretowana jako zmiana szybkości rozkładu substancji ze zmianą temperatury. Umożliwia ona ustalenie początku i końca każdej zachodzącej przemiany powiązanej ze spadkiem masy próbki.



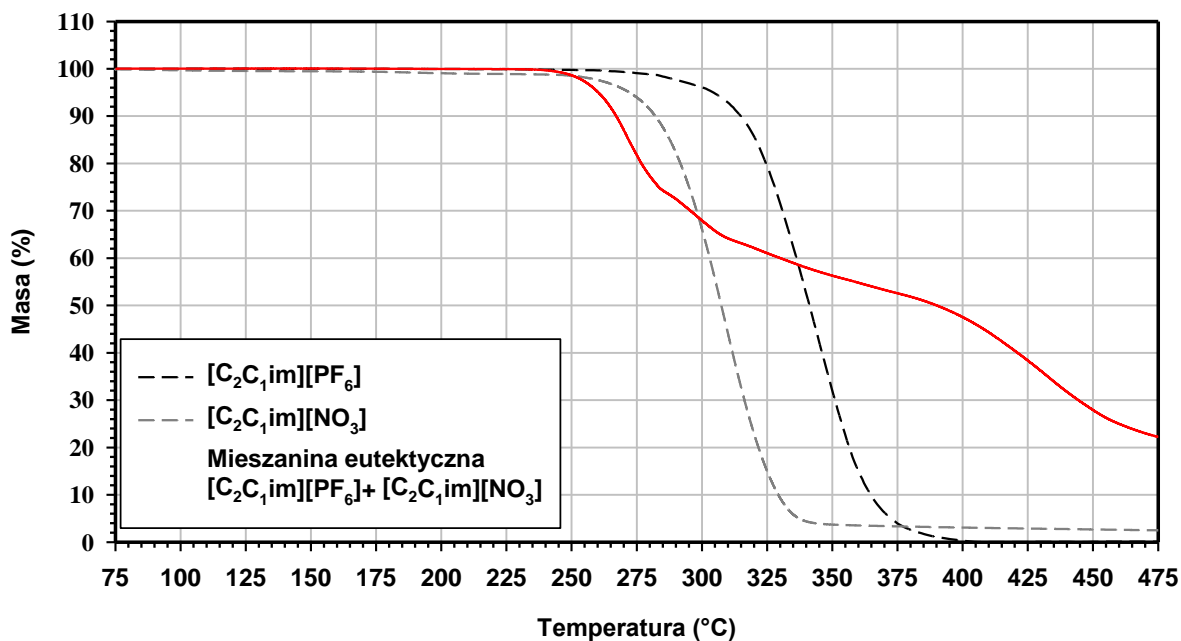
Rys. 74 Porównanie stabilności termicznej między mieszaniną eutektyczną i związkami macierzystymi w układzie [C₄C₁pyrr]Br + [C₄C₁pyrr][BF₄].



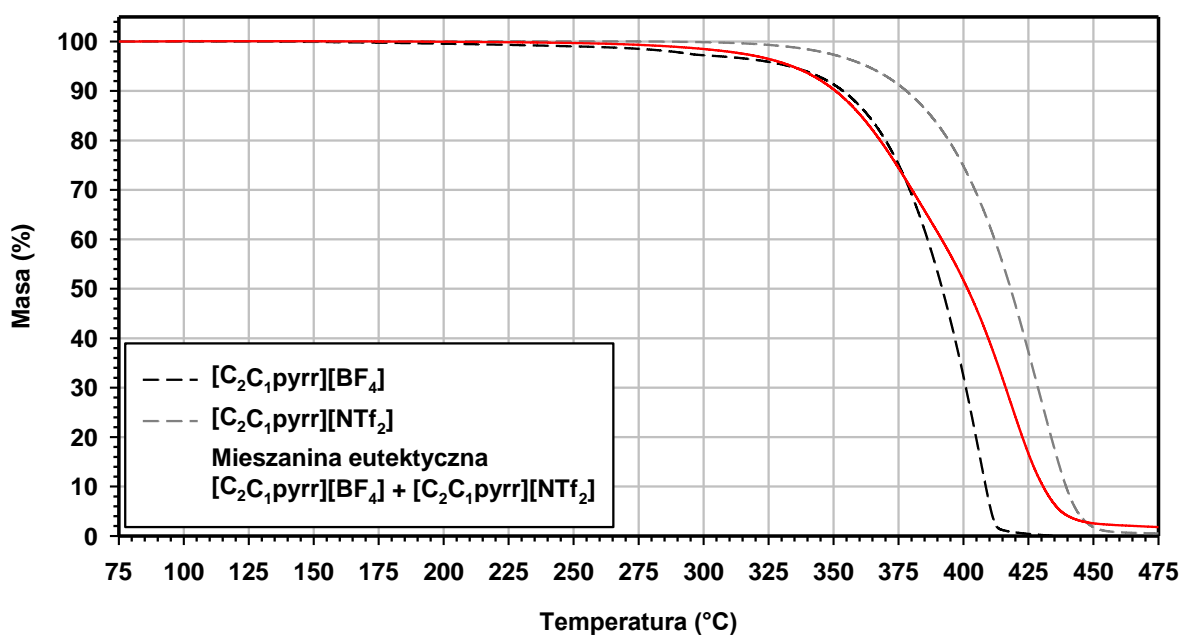
Rys. 75 Porównanie stabilności termicznej między mieszaniną eutektyczną i związkami macierzystymi w układzie $[C_4C_1pyrr]Cl + [C_4C_1pyrr][BF_4]$.



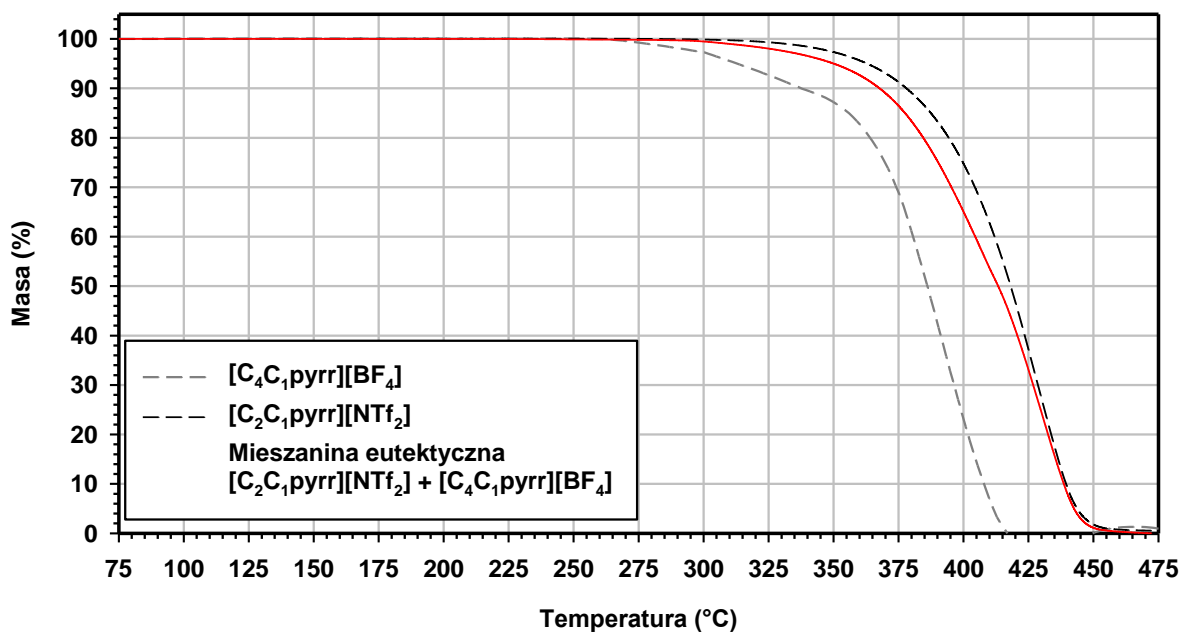
Rys. 76 Porównanie stabilności termicznej między mieszaniną eutektyczną i związkami macierzystymi w układzie $[C_2C_1im]Cl + [C_2C_1im][PF_6]$.



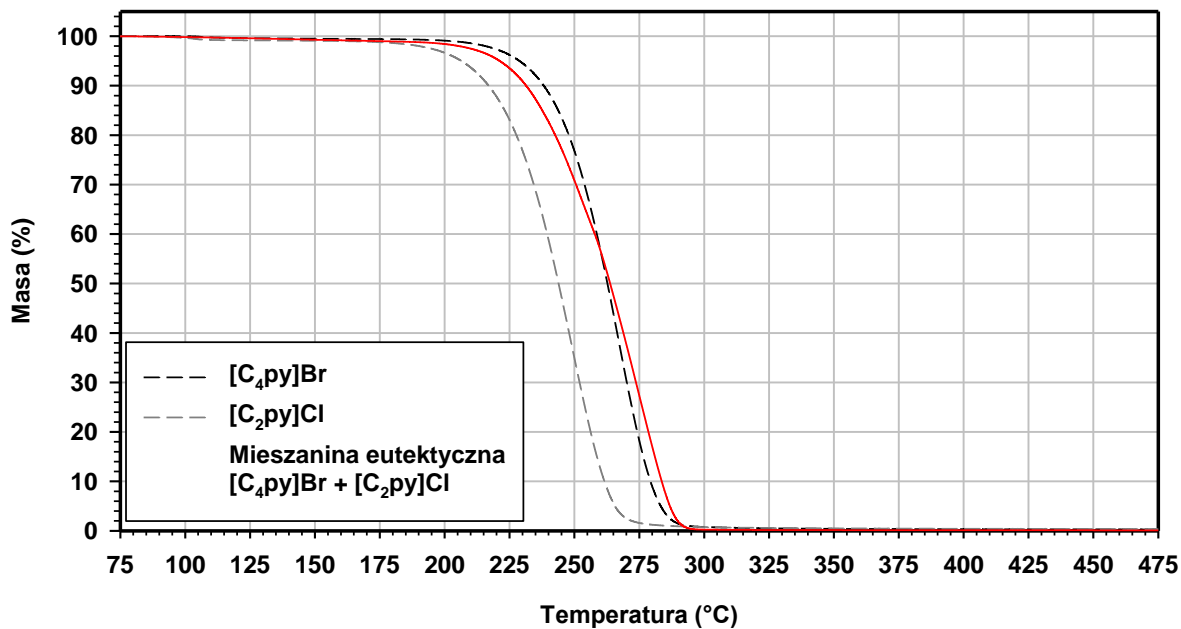
Rys. 77 Porównanie stabilności termicznej między mieszaniną eutektyczną i związkami macierzystymi w układzie $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{PF}_6] + [\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NO}_3]$.



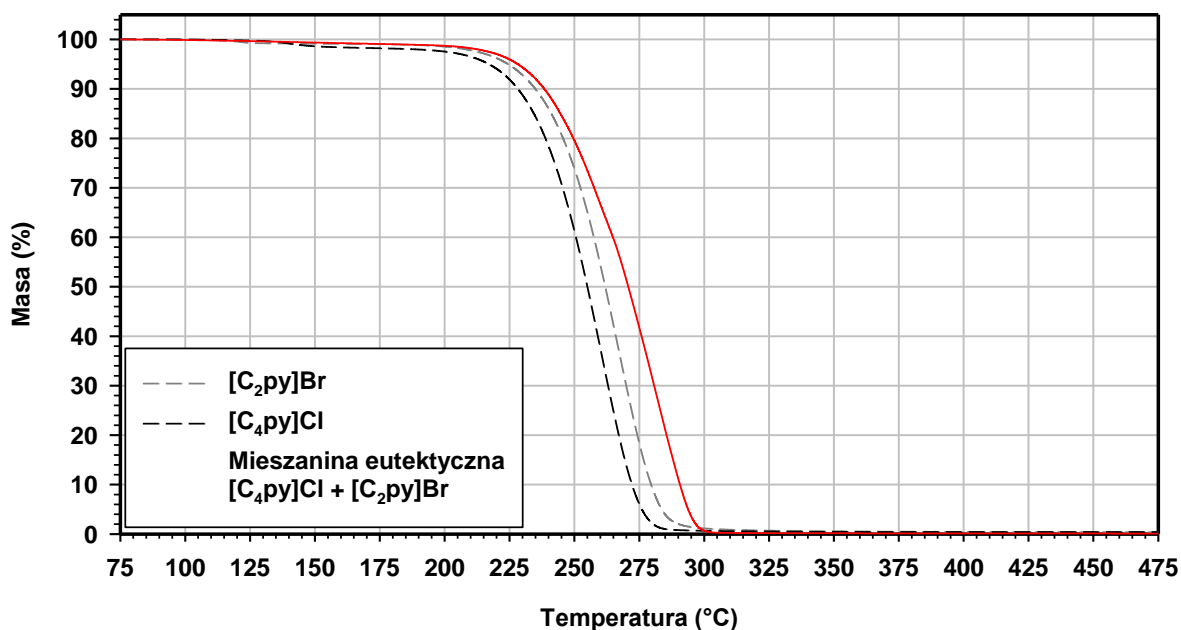
Rys. 78 Porównanie stabilności termicznej między mieszaniną eutektyczną i związkami macierzystymi w układzie $[\text{C}_2\text{C}_1\text{pyrr}][\text{BF}_4] + [\text{C}_2\text{C}_1\text{pyrr}][\text{NTf}_2]$.



Rys. 79 Porównanie stabilności termicznej między mieszaniną eutektyczną i związkami macierzystymi w układzie $[C_4C_1pyrr][BF_4] + [C_2C_1pyrr][NTf_2]$.

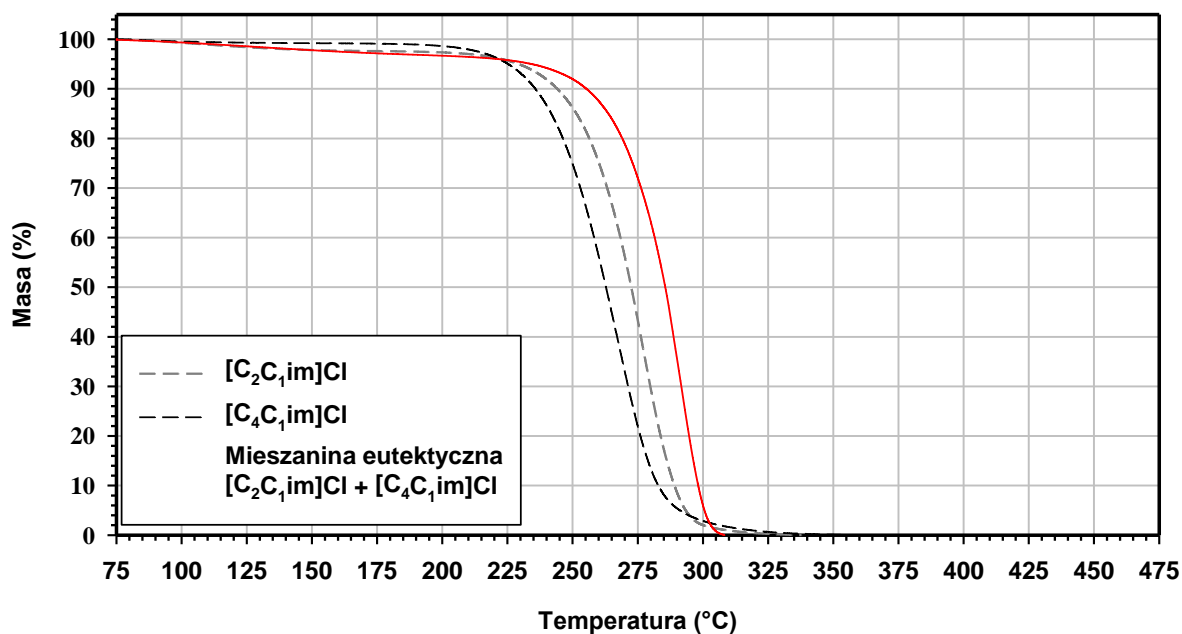


Rys. 80 Porównanie stabilności termicznej między mieszaniną eutektyczną i związkami macierzystymi w układzie $[C_4py]Br + [C_2py]Cl$.

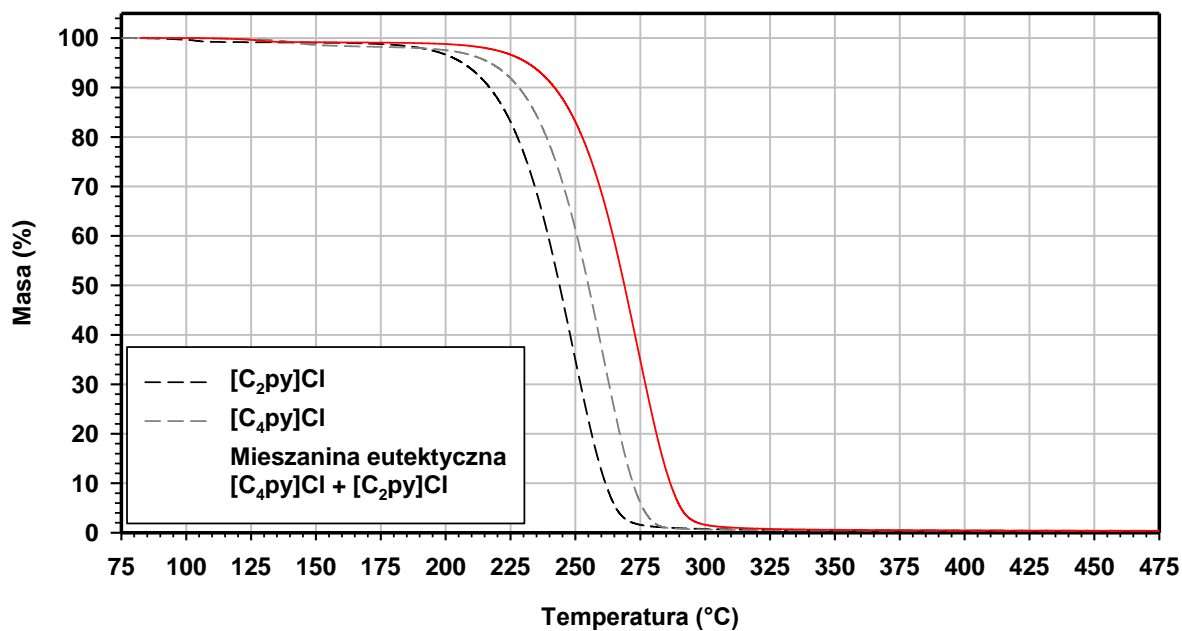


Rys. 81 Porównanie stabilności termicznej między mieszaniną eutektyczną i związkami macierzystymi w układzie [C₂py]Br + [C₄py]Cl.

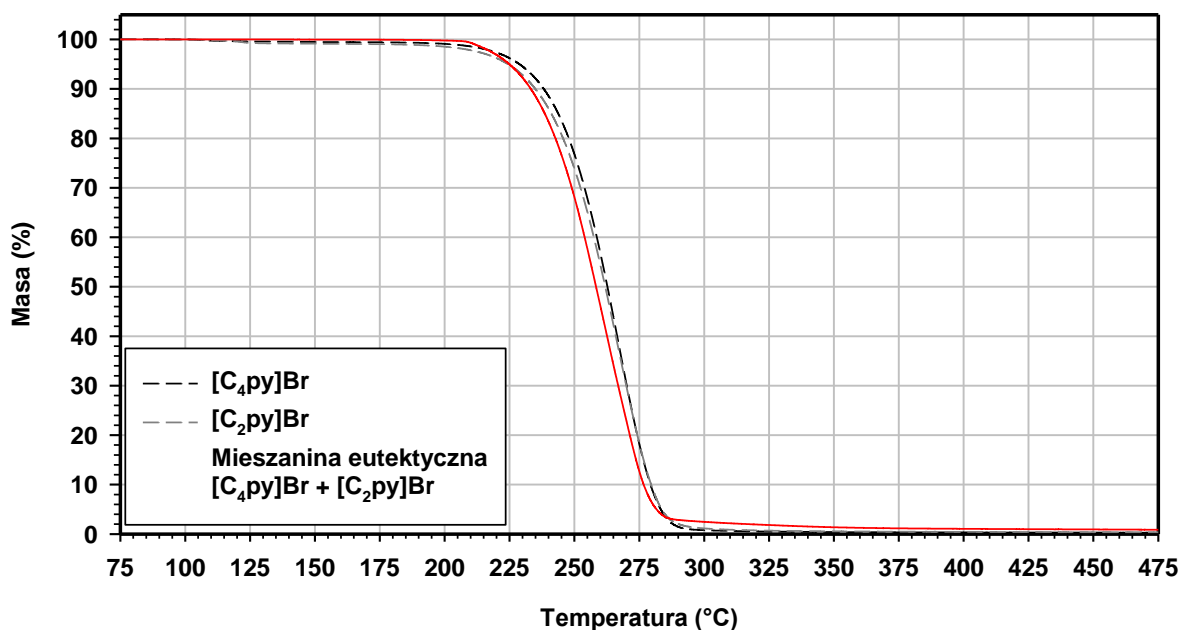
W układach, w których obecne były sole o takich samych anionach, różniące się długością podstawnika alkilowego w kationie, niezależnie od wielkości tej różnicy obserwujemy natomiast rozpad jednostopniowy (Rys. 82 – Rys. 87). Co ciekawe, w przypadku takich mieszanin w większości przypadków stabilność wyrażona jako temperatura początku rozpadu próbki, jak i temperatura początku rozpadu pierwszych 5% próbki była wyższa niż analogiczne temperatury wyznaczone dla czystych związków wchodzących w skład danych układów. Natomiast stabilność termiczna układów o takich samych kationach oraz mieszanin dwuskładnikowych – czterojonowych była nieznacznie niższa, bądź pośrednia pomiędzy stabilnościami termicznymi czystych związków obecnych w układzie.



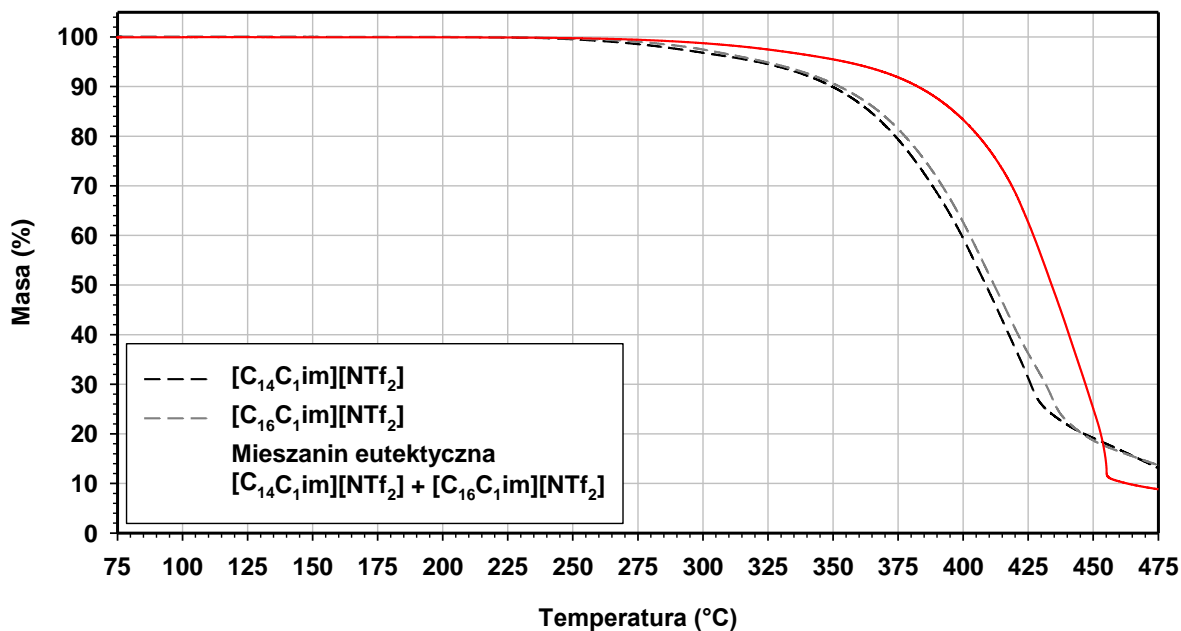
Rys. 82 Porównanie stabilności termicznej między mieszaniną eutektyczną i związkami macierzystymi w układzie [C₂C₁im]Cl + [C₄C₁im]Cl.



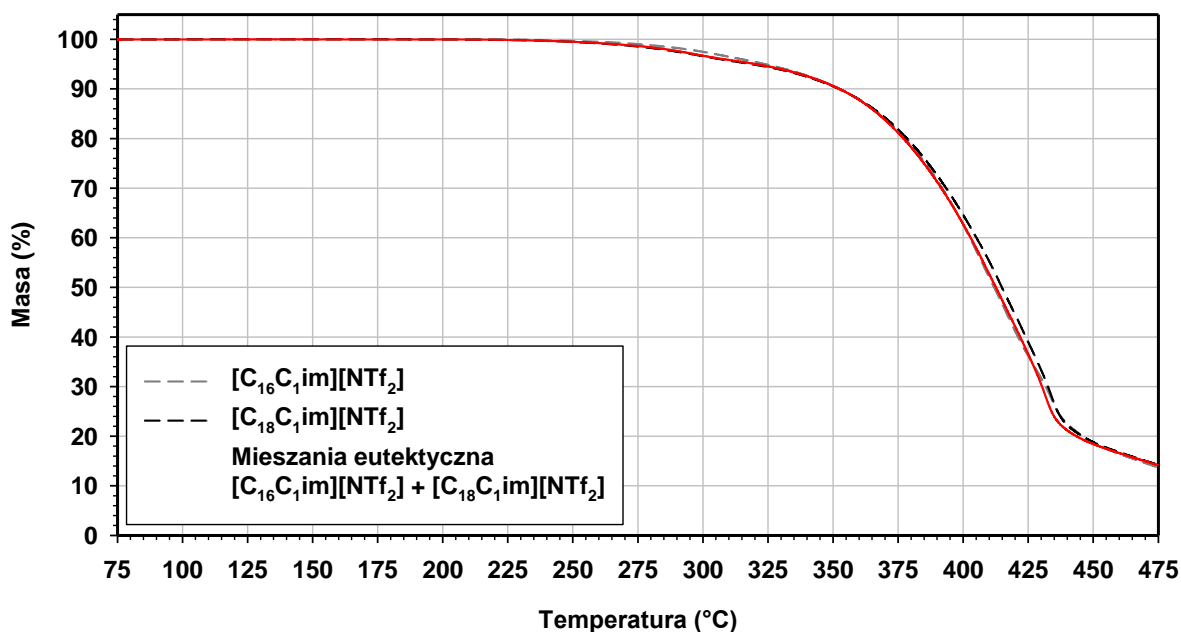
Rys. 83 Porównanie stabilności termicznej między mieszaniną eutektyczną i związkami macierzystymi w układzie [C₂py]Cl + [C₄py]Cl.



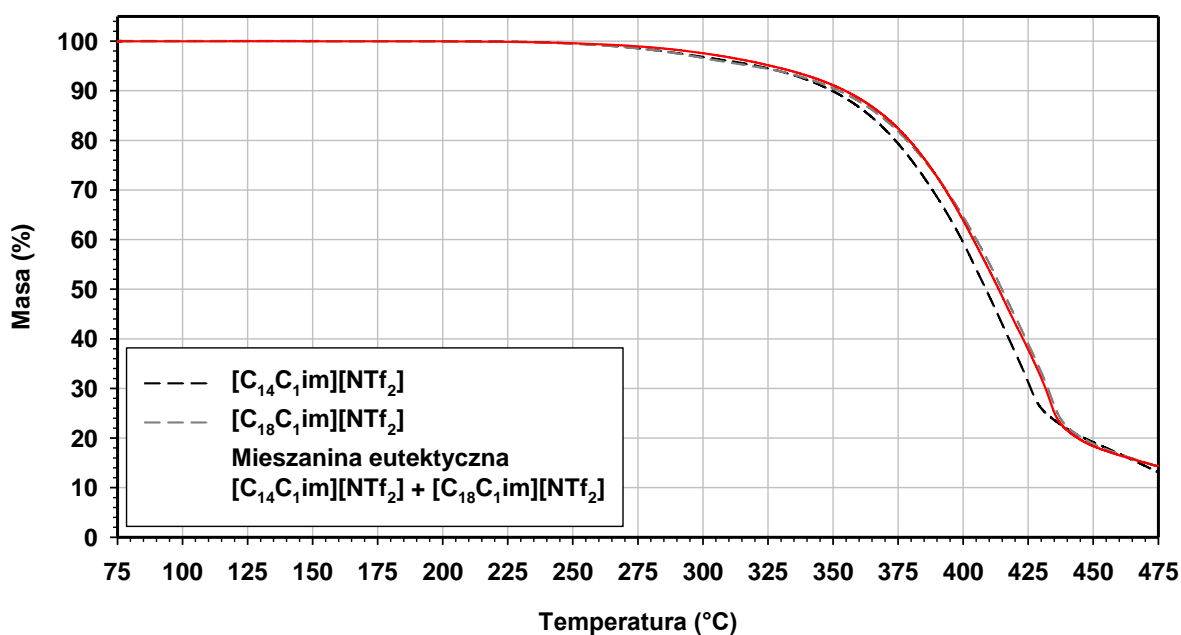
Rys. 84 Porównanie stabilności termicznej między mieszaniną eutektyczną i związkami macierzystymi w układzie [C₂py]Br + [C₄py]Br.



Rys. 85 Porównanie stabilności termicznej między mieszaniną eutektyczną i związkami macierzystymi w układzie [C₁₄C₁im][NTf₂] + [C₁₆C₁im][NTf₂].



Rys. 86 Porównanie stabilności termicznej między mieszaniną eutektyczną i związkami macierzystymi w układzie $[C_{16}C_1im][NTf_2] + [C_{18}C_1im][NTf_2]$.

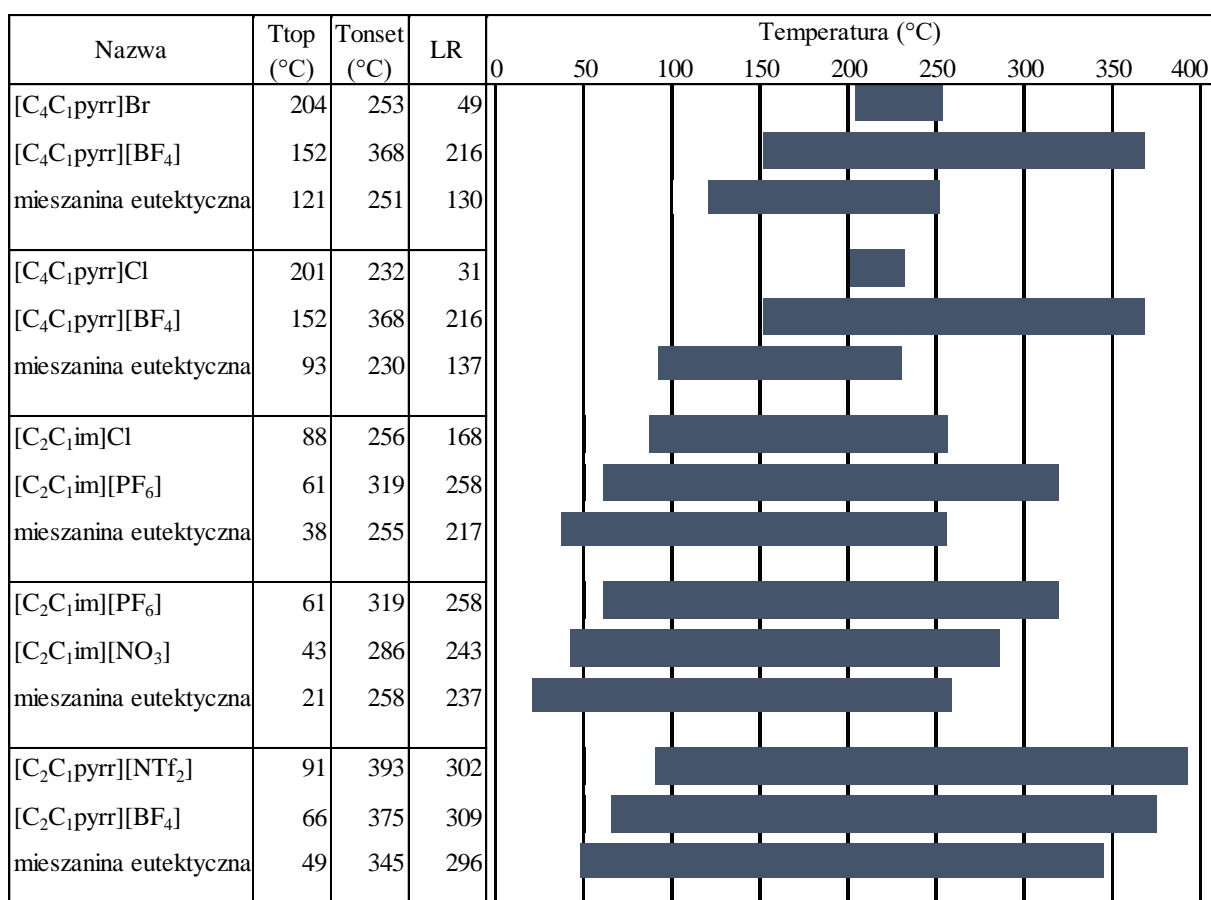


Rys. 87 Porównanie stabilności termicznej między mieszaniną eutektyczną i związkami macierzystymi w układzie $[C_{14}C_1im][NTf_2] + [C_{18}C_1im][NTf_2]$.

Zakres ciekłości (LR)

Przez zestawienie informacji o stabilności termicznej czystych związków i mieszanin z odpowiednimi danymi uzyskanymi z analiz DSC, można wyznaczyć zakres ciekłości dla każdej soli lub mieszaniny soli jako różnicę między temperaturą rozkładu

termicznego a temperaturą topnienia. Otrzymane zakresy ciekłości zostały przedstawione na poniższym rysunku (Rys. 88). Zakresy ciekłości dla otrzymanych mieszanin eutektycznych zostały zestawione z zakresami czystych związków wchodzących w ich skład. Po prawej stronie wykresu, odpowiadającej wyższym temperaturom, różnice pomiędzy położeniem końców wykresu (T_{onset}) czystych soli i ich mieszanin eutektycznych nie są zbyt duże, zostało to już omówione w poprzednim podrozdziale (Stabilność termiczna, str. 167). Znacznie większe różnice można zaobserwować po lewej stronie wykresu – w niższych temperaturach. Obniżenie temperatury topnienia poprzez wytworzenie mieszaniny eutektycznej powoduje w szerszej perspektywie, zwiększenie zakresu ciekłości względem czystych związków wchodzących w skład danej mieszaniny. Wpływ soli obecnych w mieszaninie na wielkość obserwowanego obniżenia temperatury topnienia wytworzonej mieszaniny eutektycznej został szczegółowo omówiony w podrozdziałach dotyczących mieszanin soli organicznych (1.1 Mieszaniny dwuskładnikowe; 1.2 Mieszaniny dwuskładnikowe – czterojonowe, str. 95-138). W niektórych zbadanych przypadkach obserwowany zwiększony zakres ciekłości wynosił ponad 370°C.



[C ₄ C ₁ im]Cl	65	242	177						
[C ₂ C ₁ im]Cl	88	256	168						
mieszanina eutektyczna	46	273	227						
[C ₂ py]Cl	117	245	128						
[C ₄ py]Cl	135	261	126						
mieszanina eutektyczna	78	270	192						
[C ₂ py]Br	122	268	146						
[C ₄ py]Br	107	266	159						
mieszanina eutektyczna	69	273	204						
[C ₁₄ C ₁ im][NTf ₂]	37	363	326						
[C ₁₆ C ₁ im][NTf ₂]	48	364	316						
mieszanina eutektyczna	28	403	375						
[C ₁₄ C ₁ im][NTf ₂]	37	363	326						
[C ₁₈ C ₁ im][NTf ₂]	56	369	313						
mieszanina eutektyczna	32	366	334						
[C ₁₆ C ₁ im][NTf ₂]	48	364	316						
[C ₁₈ C ₁ im][NTf ₂]	56	369	313						
mieszanina eutektyczna	38	365	327						
[C ₂ C ₁ pyrr][NTf ₂]	91	393	302						
[C ₄ C ₁ pyrr][BF ₄]	152	368	216						
mieszanina eutektyczna	1	371	370						
[C ₄ py]Cl	135	261	126						
[C ₂ py]Br	122	268	146						
mieszanina eutektyczna	72	257	185						
[C ₄ py]Br	107	266	159						
[C ₂ py]Cl	117	245	128						
mieszanina eutektyczna	77	250	173						

Rys. 88 Zakres ciekłości (LR) soli organicznych i ich mieszanin eutektycznych.

Właściwości fizyczne

Dla sześciu czystych związków wyjściowych oraz dziesięciu otrzymanych mieszanin eutektycznych, które charakteryzowały się temperaturami topnienia poniżej 100°C, zmierzono właściwości fizyczne, tj. gęstość, lepkość i napięcie powierzchniowe w funkcji zmieniającej się temperatury. Pomiarzy były prowadzone pod ciśnieniem atmosferycznym, w zakresach temperatur wybranych ze względu na zakres ciekłości danej soli lub mieszaniny, ograniczonych również możliwościami pomiarowymi danego aparatu. Zebrane wyniki wszystkich pomiarów przedstawiono w tabeli poniżej (Tabela 16).

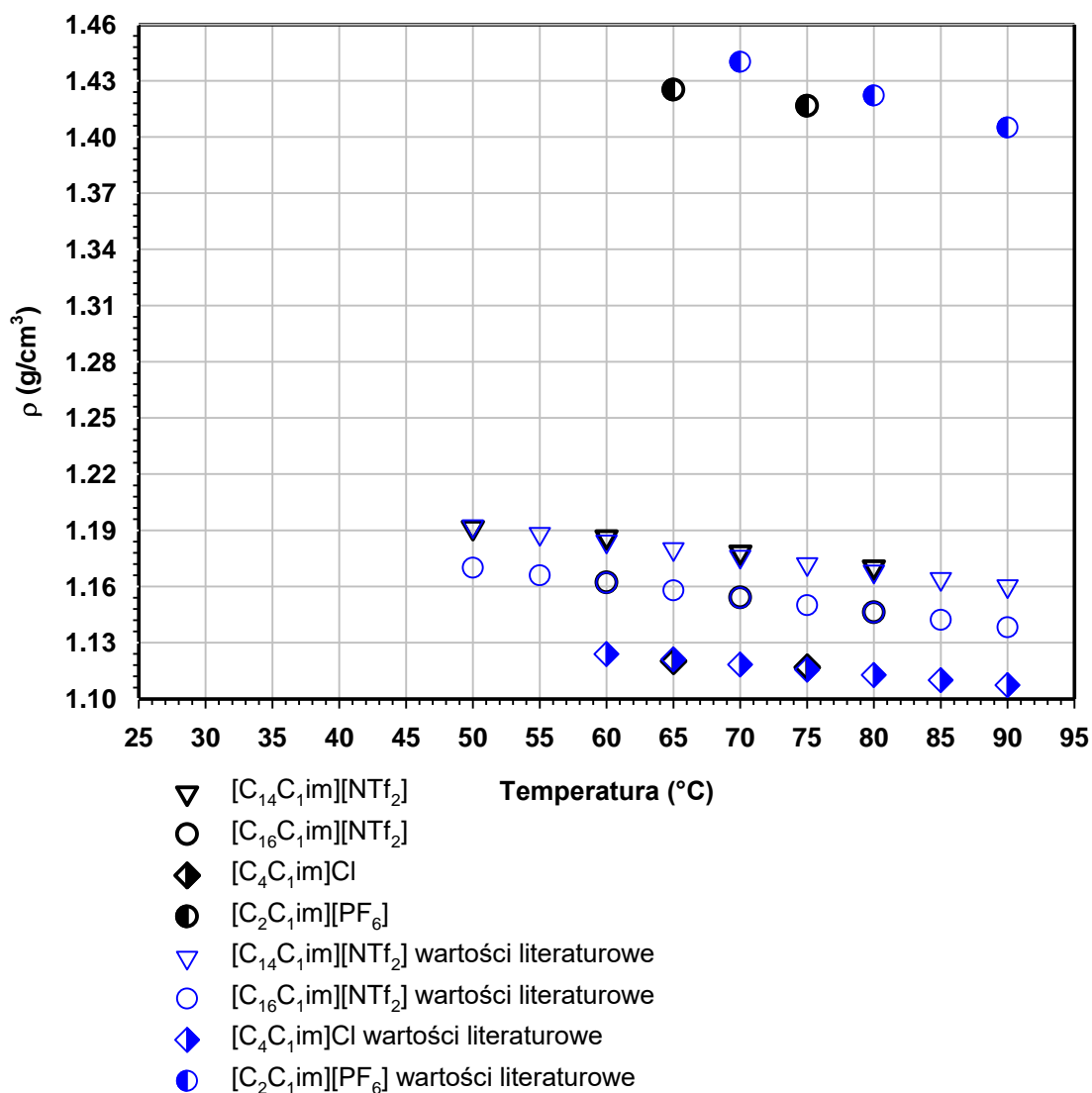
Tabela 16 Gęstość (ρ), lepkość (η) i napięcie powierzchniowe (σ) czystych soli organicznych i ich mieszanin eutektycznych w stanie ciekłym, w funkcji temperatury.

Sól organiczna lub mieszanina soli organicznych	T (°C)	ρ (g/cm ³)	σ (mN/m)	η (mPa·s)
Czyste sole wyjściowe				
[C ₂ C _{1im}][NO ₃]	45	1,21012	50,4	25,39
	55	1,20365	50,0	18,85
	65	1,19726	49,6	14,32
	75	1,19094	49,0	11,27
[C ₁₆ C _{1im}][NTf ₂]	60	1,16213	29,9	5,39
	70	1,15412	29,3	3,75
	80	1,14624	-	2,69
[C ₁₈ C _{1im}][NTf ₂]	65	1,13695	29,5	-
	70	1,13306	28,9	4,78
	80	1,12512	-	3,38
[C ₁₄ C _{1im}][NTf ₂]	50	1,19153	30,5	6,71
	60	1,18646	29,6	4,68
	70	1,17834	28,8	3,34
	80	1,17037	-	2,48
[C ₄ C _{1im}]Cl	65	1,12020	44,5	28,06
	75	1,11684	42,8	15,53
[C ₂ C _{1im}][PF ₆]	65	1,42515	48,3	28,06
	75	1,41656	48,0	20,97
Mieszaniny eutektyczne				
[C ₂ C _{1im}]Cl + [C ₂ C _{1im}][PF ₆]	45	1,35188	54,4	121,10
	55	1,34425	53,6	73,24
	65	1,33655	52,8	47,44
	75	1,32878	51,8	32,52
[C ₂ C _{1im}][PF ₆] + [C ₂ C _{1im}][NO ₃]	25	1,33222	53,0	83,15
	35	1,32462	52,9	52,69
	45	1,31707	52,3	35,79

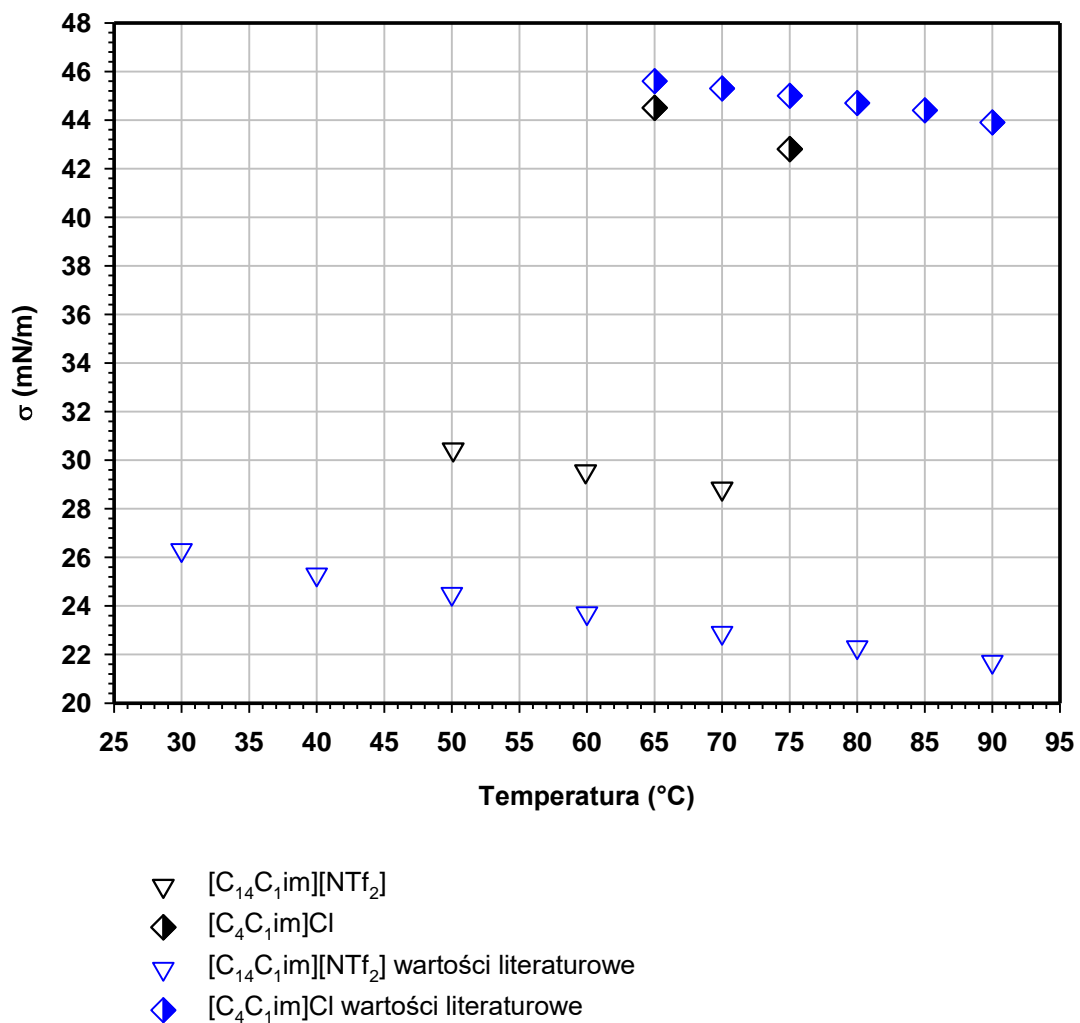
Prezentacja Wyników

	55	1,30958	52,2	25,37
	65	1,30215	51,9	18,88
	75	1,29479	51,7	14,52
[C ₂ C ₁ pyrr][NTf ₂] + [C ₂ C ₁ pyrr][BF ₄]	55	1,37421	37,4	33,98
	65	1,36590	37,3	22,43
	75	1,35765	37,1	18,18
[C ₂ C ₁ pyrr][NTf ₂] + [C ₄ C ₁ pyrr][BF ₄]	5	1,35482	38,2	351,04
	15	1,34656	37,8	195,19
	25	1,33856	37,5	118,76
	35	1,33056	36,9	77,32
	45	1,32260	36,5	53,41
	55	1,31468	36,3	37,69
	65	1,30682	35,8	27,69
	75	1,29900	35,5	21,14
[C ₄ py]Br + [C ₂ py]Cl	65	1,17905	52,3	101,98
	75	1,17324	52,1	71,89
[C ₄ C ₁ im]Cl + [C ₂ C ₁ im]Cl	55	1,09437	52,6	351,10
	65	1,08876	52,2	173,62
	75	1,08339	51,6	101,21
[C ₂ py]Br + [C ₄ py]Br	75	1,34114	53,5	85,85
[C ₁₄ C ₁ im][NTf ₂] + [C ₁₆ C ₁ im][NTf ₂]	40	1,19251	30,8	10,26
	50	1,18433	30,2	6,63
	60	1,17622	29,6	4,52
	70	1,16814	29,2	3,20
	80	1,16014	-	2,33
[C ₁₄ C ₁ im][NTf ₂] + [C ₁₈ C ₁ im][NTf ₂]	50	1,15791	30,4	-
	60	1,14992	30,0	4,96
	70	1,14191	29,2	3,48
	80	1,13408	-	2,54
[C ₁₆ C ₁ im][NTf ₂] + [C ₁₈ C ₁ im][NTf ₂]	50	-	30,6	8,95
	55	1,17807	-	-
	60	1,17419	30,1	5,93
	70	1,16591	29,7	4,11
	80	1,15792	-	2,96

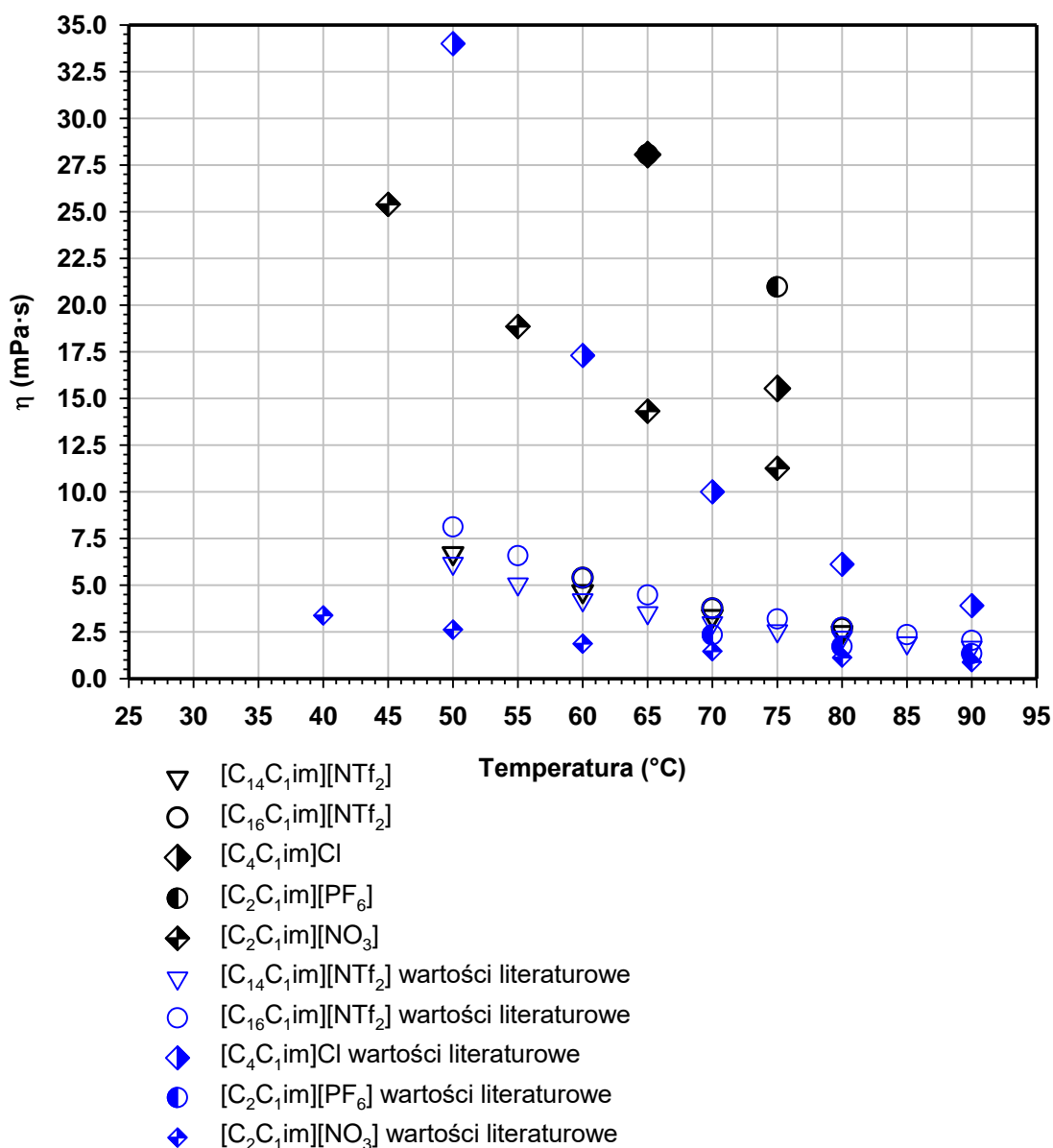
Wyznaczone eksperymentalnie właściwości czystych soli zostały porównane z wynikami analogicznych pomiarów dostępnymi w literaturze (Rys. 89 – Rys. 91). Biorąc pod uwagę niepewność pomiarów eksperymentalnych, różnice w procedurach syntezy i różne zawartości wody (która nawet przy niskich stężeniach może prowadzić do znacznych zmian właściwości fizycznych cieczy jonowych) dla wszystkich zbadanych związków zaobserwowano akceptowalny poziom zgodności między otrzymanymi wynikami, a wartościami literaturowymi.



Rys. 89 Porównanie wartości gęstości (ρ) soli organicznych zmierzonych w ramach prowadzonych badań z wartościami dostępnymi w literaturze. Źródło danych: [C₁₄C₁im][NTf₂], [C₁₆C₁im][NTf₂],³⁵⁰ [C₄C₁im]Cl,³⁵¹ [C₂C₁im][PF₆].¹⁷²



Rys. 90 Porównanie wartości napięcia powierzchniowego (σ) soli organicznych zmierzonych w ramach prowadzonych badań z wartościami dostępnymi w literaturze. Źródło danych: [C₁₄C₁im][NTf₂],³⁵² [C₄C₁im]Cl.³⁵³



Rys. 91 Porównanie wartości lepkości (η) soli organicznych zmierzonych w ramach prowadzonych badań z wartościami dostępnymi w literaturze. Źródło danych: [C₁₄C₁im][NTf₂], [C₁₆C₁im][NTf₂],³⁵⁰ [C₄C₁im]Cl, [C₂C₁im][PF₆], [C₂C₁im][NO₃].³⁵⁴

Tak jak się spodziewano, dla wszystkich zbadanych soli oraz mieszanin soli, gęstość (Rys. 92 – Rys. 95) i napięcie powierzchniowe (Rys. 96 – Rys. 99) malało wraz ze wzrostem temperatury w sposób liniowy. Lepkość badanych układów malała natomiast przy zwiększającej się temperaturze w sposób wykładniczy (Rys. 100 – Rys. 103). W przypadku kiedy sole macierzyste oraz wytworzona z nich mieszanina eutektyczna pozostawały cieczą w temperaturach +5°C do +80°C można było porównać otrzymane dla nich wyniki i zbadać wpływ tworzenia mieszanin soli organicznych na właściwości fizyczne tych związków. Dla

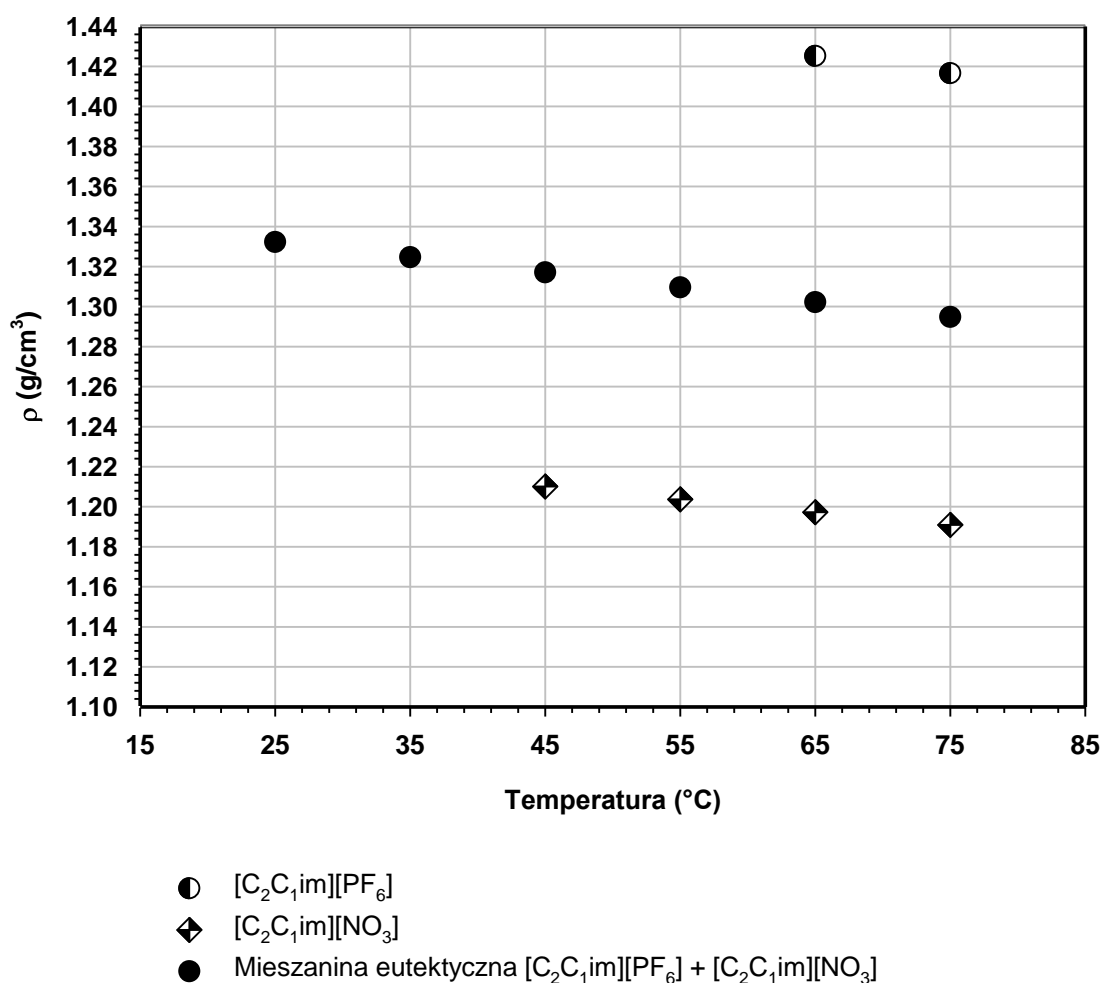
prawie wszystkich zbadanych mieszanin eutektycznych, dla których można było przeprowadzić porównanie pomiędzy właściwościami otrzymanych mieszanin eutektycznych, a właściwościami czystych składników danej mieszaniny stwierdzono, że zmierzone wartości właściwości odpowiadają wartościom pośrednim między wartościami zmierzonymi dla czystych składników obecnych w danym układzie. Na przykład gęstość mieszaniny eutektycznej $[C_2C_{1im}][PF_6] + [C_2C_{1im}][NO_3]$ odpowiada w przybliżeniu średniej równoważnej gęstości czystego $[C_2C_{1im}][PF_6]$ i czystego $[C_2C_{1im}][NO_3]$ we wszystkich zbadanych temperaturach (Rys. 92). Udział masowy składników omawianej mieszaniny eutektycznej to 0,503 $[C_2C_{1im}][NO_3]$ oraz 0,497 $[C_2C_{1im}][PF_6]$. Przyjmując w uproszczeniu, że

$$\rho \approx \omega_1 \cdot \rho_1 + \omega_2 \cdot \rho_2$$

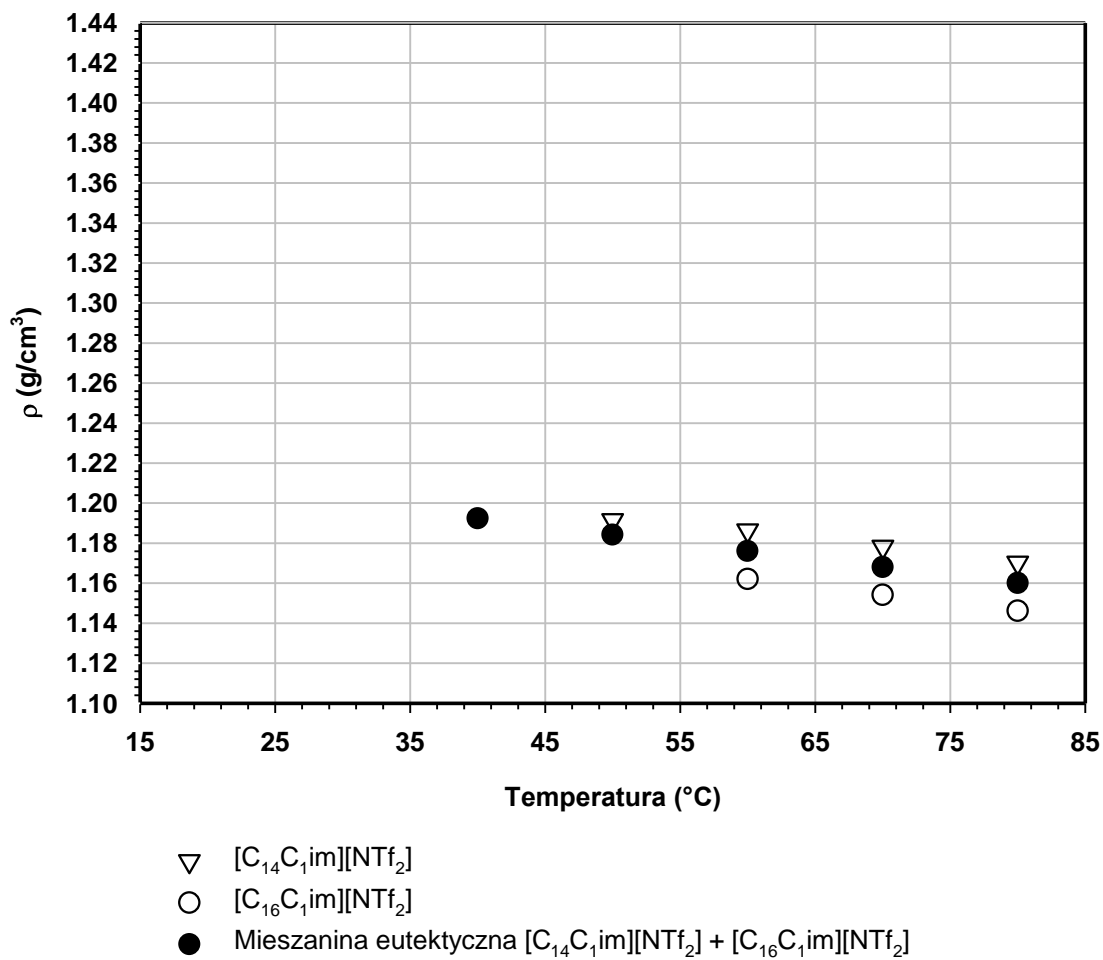
gdzie ω_i oznacza ułamek masowy, a ρ_i gęstość składnika mieszaniny w danej temperaturze. Stosując powyższy wzór obliczono, że wartość gęstości mieszaniny eutektycznej powinna wynosić 1,31052 g/cm³ w temperaturze 65°C (wartość zmierzona: 1,30215 g/cm³), a w temperaturze 75°C – 1,30307 g/cm³ (wartość zmierzona: 1,29479 g/cm³) (Tabela 16). W obu przypadkach błąd wynosi 0,6%. Oszacowanie gęstości z tak dużą dokładnością było jednak możliwe jedynie w przypadku omówionej mieszaniny eutektycznej oraz mieszaniny $[C_{14}C_{1im}][NTf_2] + [C_{16}C_{1im}][NTf_2]$, gdzie błąd był jeszcze niższy i wynosił zaledwie 0,1%. W dwóch pozostałych przypadkach, w których można było zastosować analogiczne obliczenia błąd wynosił 1,4% dla mieszaniny $[C_{16}C_{1im}][NTf_2] + [C_{18}C_{1im}][NTf_2]$ oraz 1,7% w przypadku mieszaniny $[C_{14}C_{1im}][NTf_2] + [C_{18}C_{1im}][NTf_2]$. Jak widać, przyjęcie takiego uproszczenia zaniedbuje nadmiar objętości molowej i można je stosować tylko jeśli wiemy, że dla danego układu wielkości nadmiarowe stanowią procentowo niewielką część całkowitej objętości molowej.

W kilku analizowanych przypadkach, zaobserwowano, że właściwości mieszaniny różniły się znacząco od właściwości soli macierzystych i nie odpowiadają wartościom pośrednim między wartościami zmierzonymi dla czystych soli w danym układzie. Zależność taką zaobserwowano w przypadku mieszaniny $[C_{16}C_{1im}][NTf_2] + [C_{18}C_{1im}][NTf_2]$, której gęstość oraz napięcie powierzchniowe były nieznacznie wyższe od tych parametrów wyznaczonych dla odpowiednich soli macierzystych (Rys. 94, Rys. 98); mieszaniny $[C_2C_{1im}][PF_6] + [C_2C_{1im}][NO_3]$ – w jej przypadku zaobserwowano znacząco wyższe wartości napięcia powierzchniowego mieszaniny eutektycznej niż soli macierzystych (Rys. 96) oraz mieszaniny $[C_{14}C_{1im}][NTf_2] + [C_{16}C_{1im}][NTf_2]$, której lepkość okazała się być niższa niż

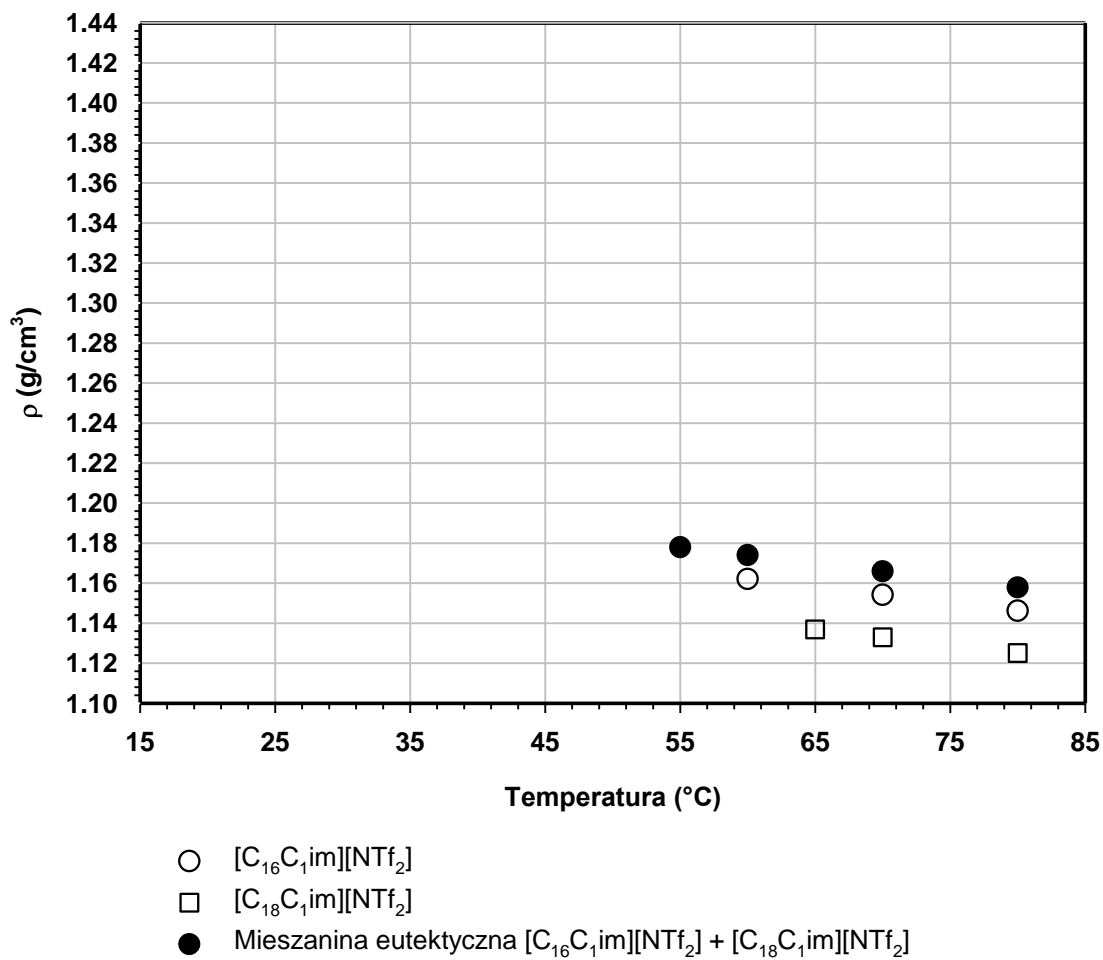
lepkość czystych soli $[C_{14}C_{1im}][NTf_2]$ i $[C_{16}C_{1im}][NTf_2]$ we wszystkich zbadanych temperaturach (Rys. 101). Należy zauważyć, że mieszanina ta wykazywała również znacząco wyższą stabilność termiczną niż obie macierzyste sole obecne w układzie (Rys. 85). Zwiększone napięcie powierzchniowe mieszaniny eutektycznej względem odpowiednich wartości dla czystych soli może być powiązane ze zwiększeniem ilości rodzajów jonów obecnych w układzie (w mieszaninie dwóch soli występują trzy lub cztery różne jony zamiast dwóch). Daje to dodatkowy stopień zróżnicowania dla preferencyjnego wzbogacania powierzchni cieczy niektórymi jonami obecnymi w roztworze, co może wpływać na nierównomierną dystrybucję jonów w układzie. Ponadto, różne orientacje przestrzenne, które mogą przyjmować na powierzchni cieczy jony asymetryczne, takie jak kation imidazoliowy, mogą znacząco wpływać na ostateczną wartość napięcia powierzchniowego.



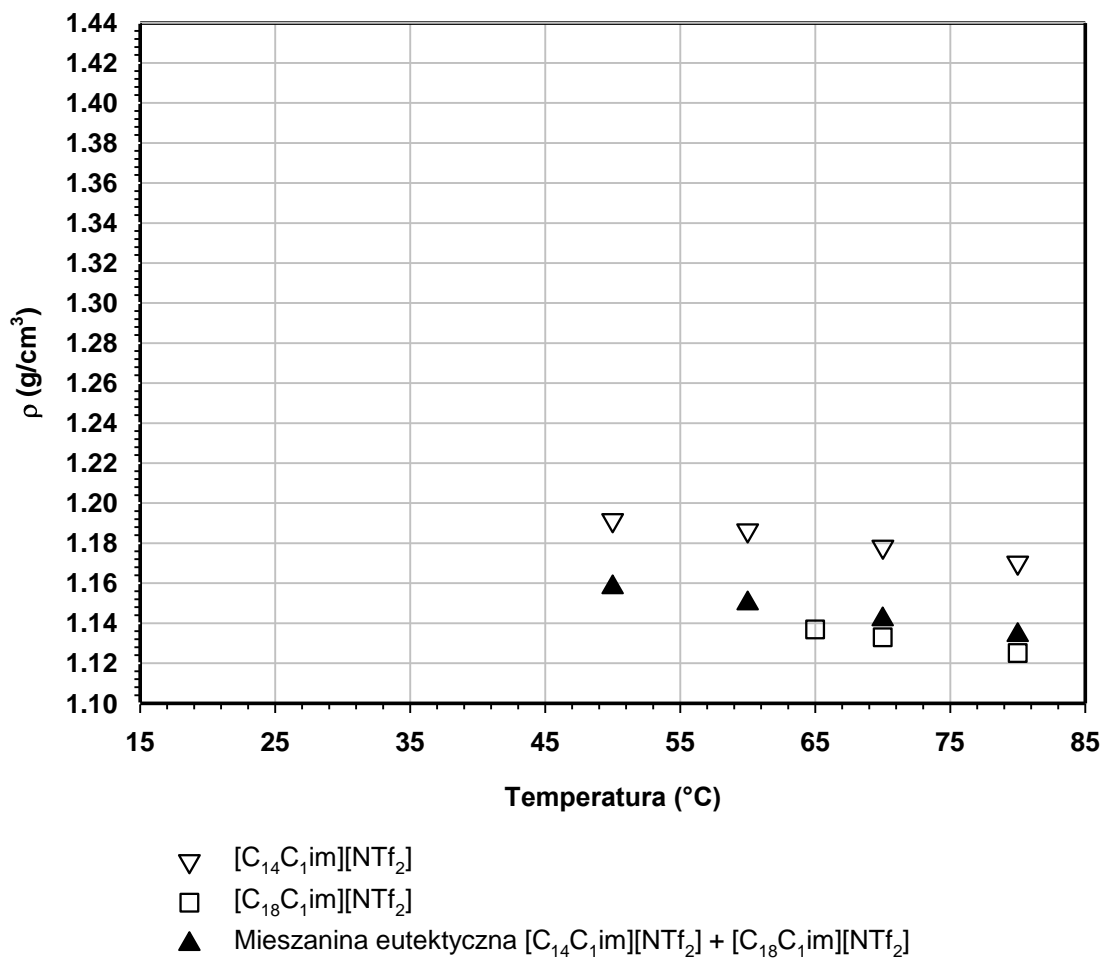
Rys. 92 Porównanie gęstości (ρ) soli organicznych $[C_2C_{1im}][PF_6]$, $[C_2C_{1im}][NO_3]$ i ich mieszaniny eutektycznej w stanie ciekłym, pod ciśnieniem atmosferycznym w warunkach zmieniającej się temperatury (T).



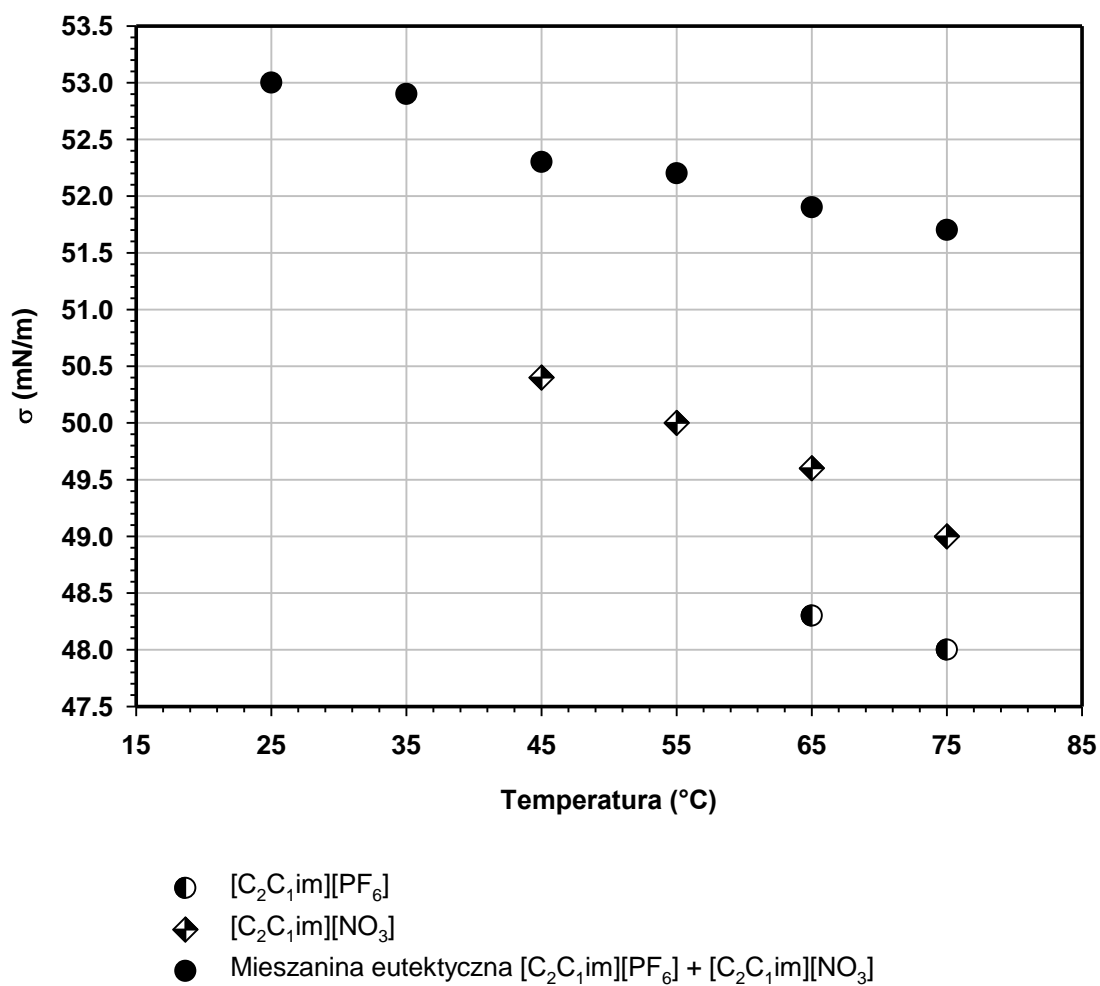
Rys. 93 Porównanie gęstości (ρ) soli organicznych $[C_{14}C_1im][NTf_2]$, $[C_{16}C_1im][NTf_2]$ i ich mieszaniny eutektycznej w stanie ciekłym, pod ciśnieniem atmosferycznym w warunkach zmieniającej się temperatury (T).



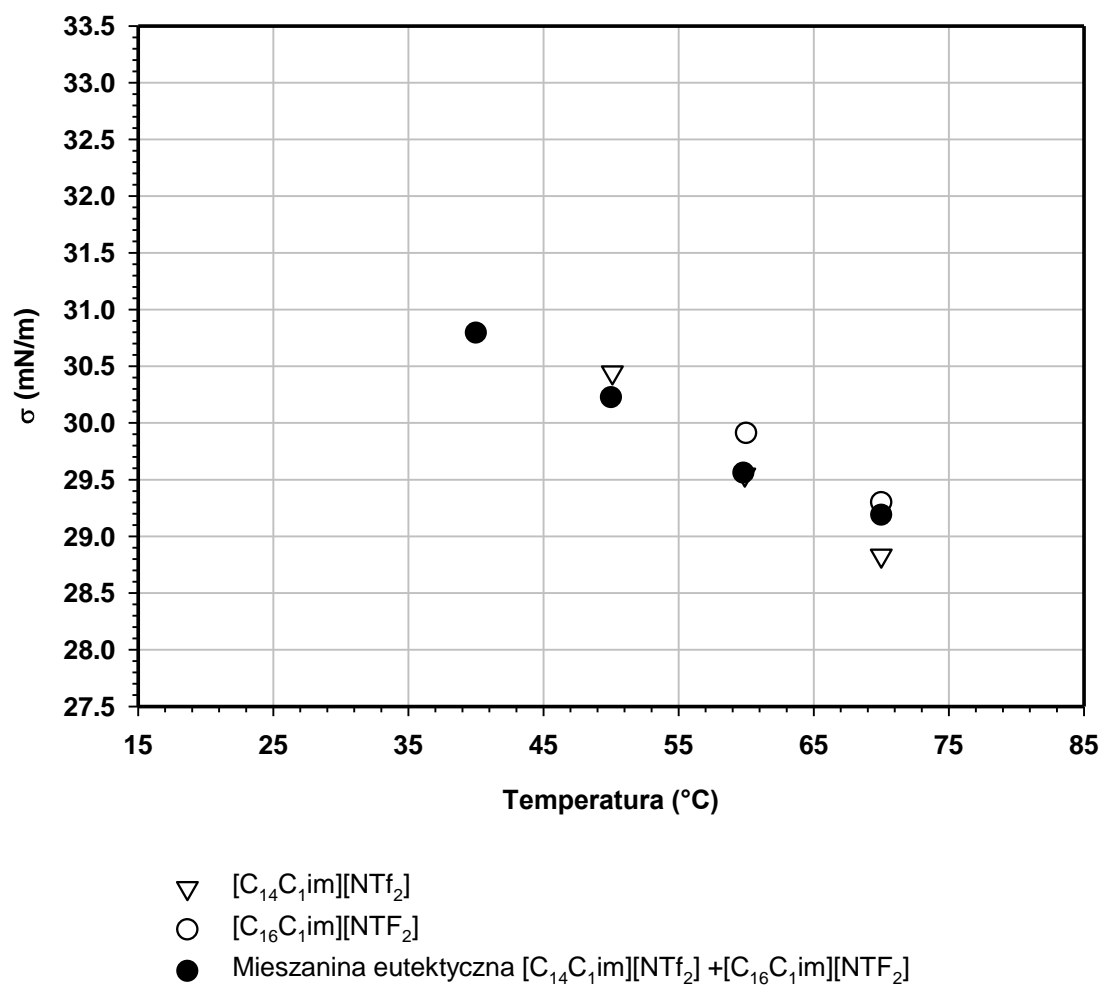
Rys. 94 Porównanie gęstości (ρ) soli organicznych $[C_{16}C_{1im}][NTf_2]$, $[C_{18}C_{1im}][NTf_2]$ i ich mieszaniny eutektycznej w stanie ciekłym, pod ciśnieniem atmosferycznym w warunkach zmieniającej się temperatury (T).



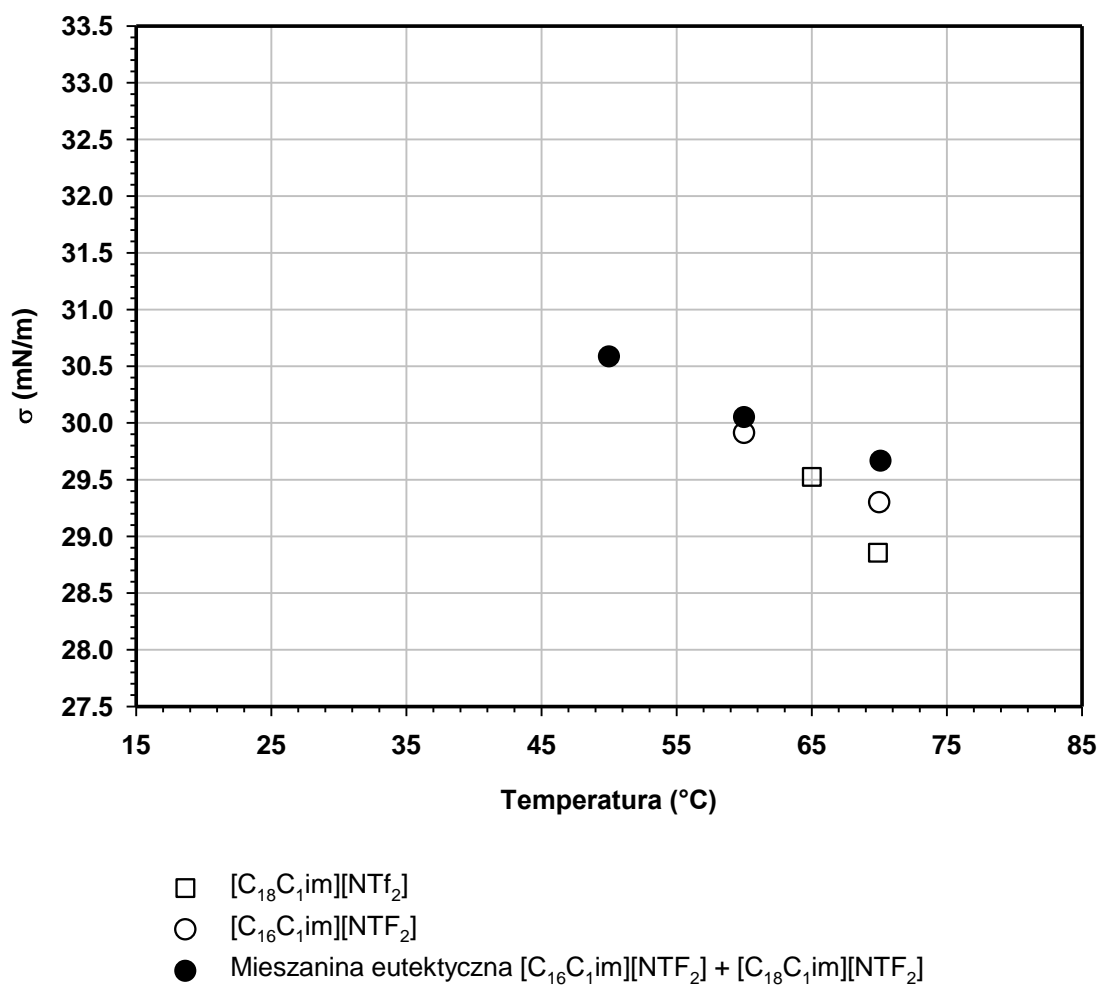
Rys. 95 Porównanie gęstości (ρ) soli organicznych [C₁₄C₁im][NTf₂], [C₁₈C₁im][NTf₂] i ich mieszaniny eutektycznej w stanie ciekłym, pod ciśnieniem atmosferycznym w warunkach zmieniającej się temperatury (T).



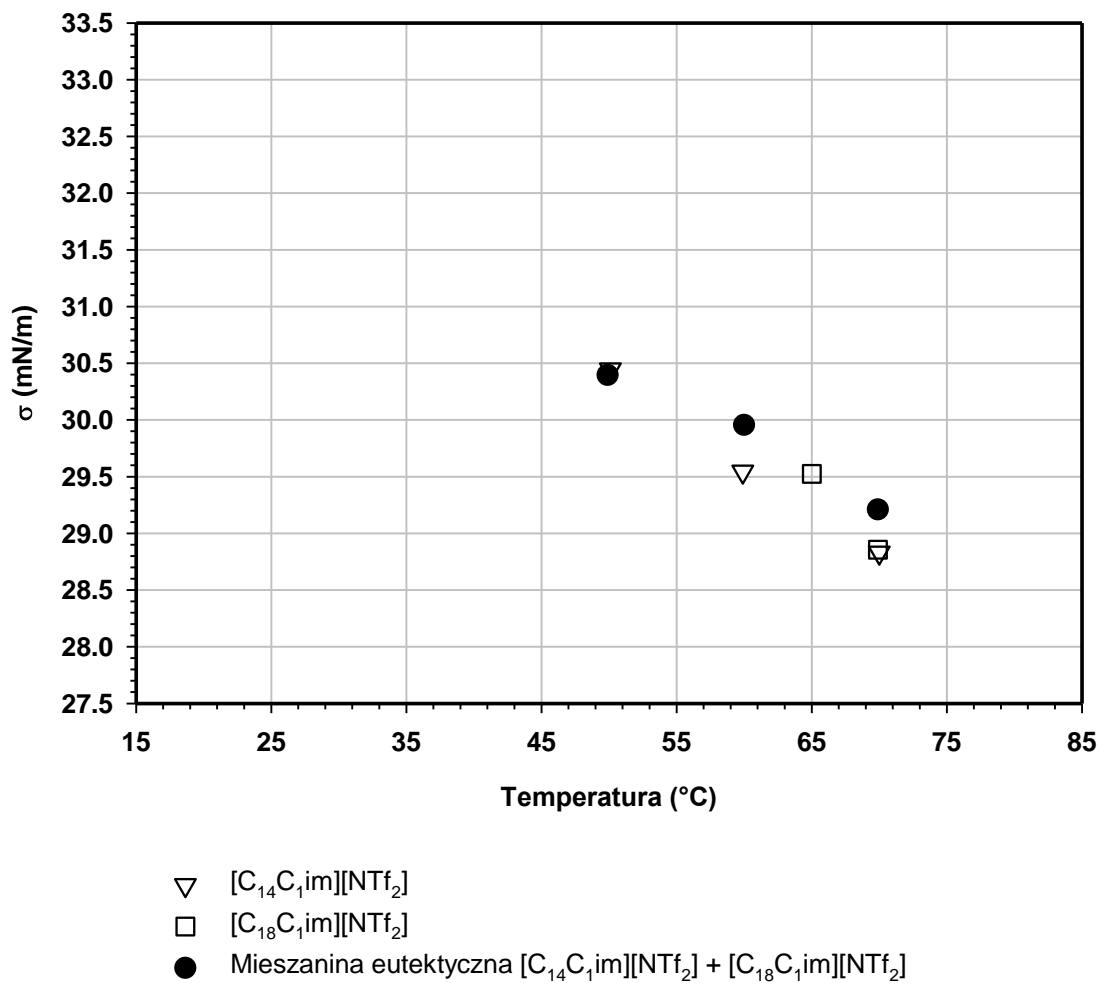
Rys. 96 Porównanie napięcia powierzchniowego (σ) soli organicznych [C₂C₁im][PF₆], [C₂C₁im][NO₃] i ich mieszaniny eutektycznej w stanie ciekłym, pod ciśnieniem atmosferycznym w warunkach zmieniającej się temperatury (T).



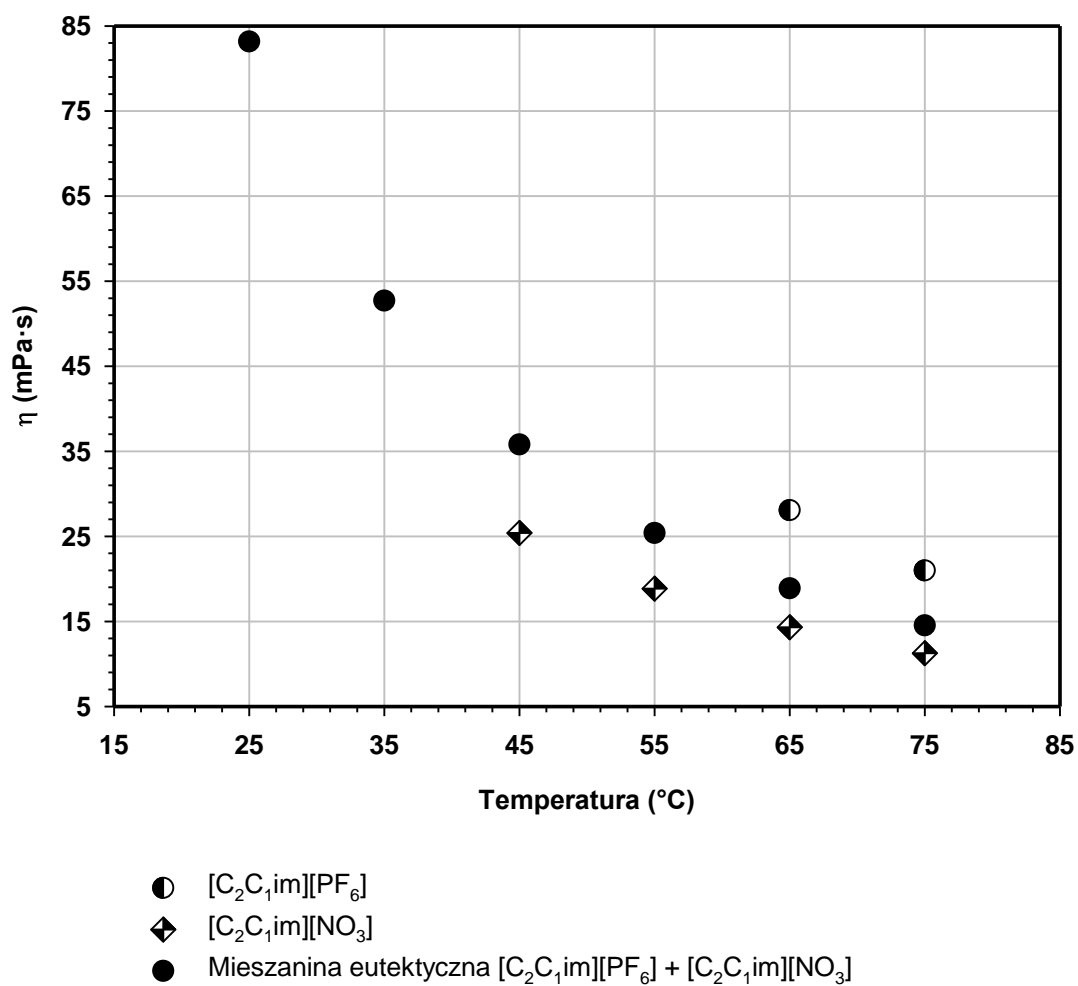
Rys. 97 Porównanie napięcia powierzchniowego (σ) soli organicznych $[C_{14}C_1im][NTf_2]$, $[C_{16}C_1im][NTf_2]$ i ich mieszaniny eutektycznej w stanie ciekłym, pod ciśnieniem atmosferycznym w warunkach zmieniającej się temperatury (T).



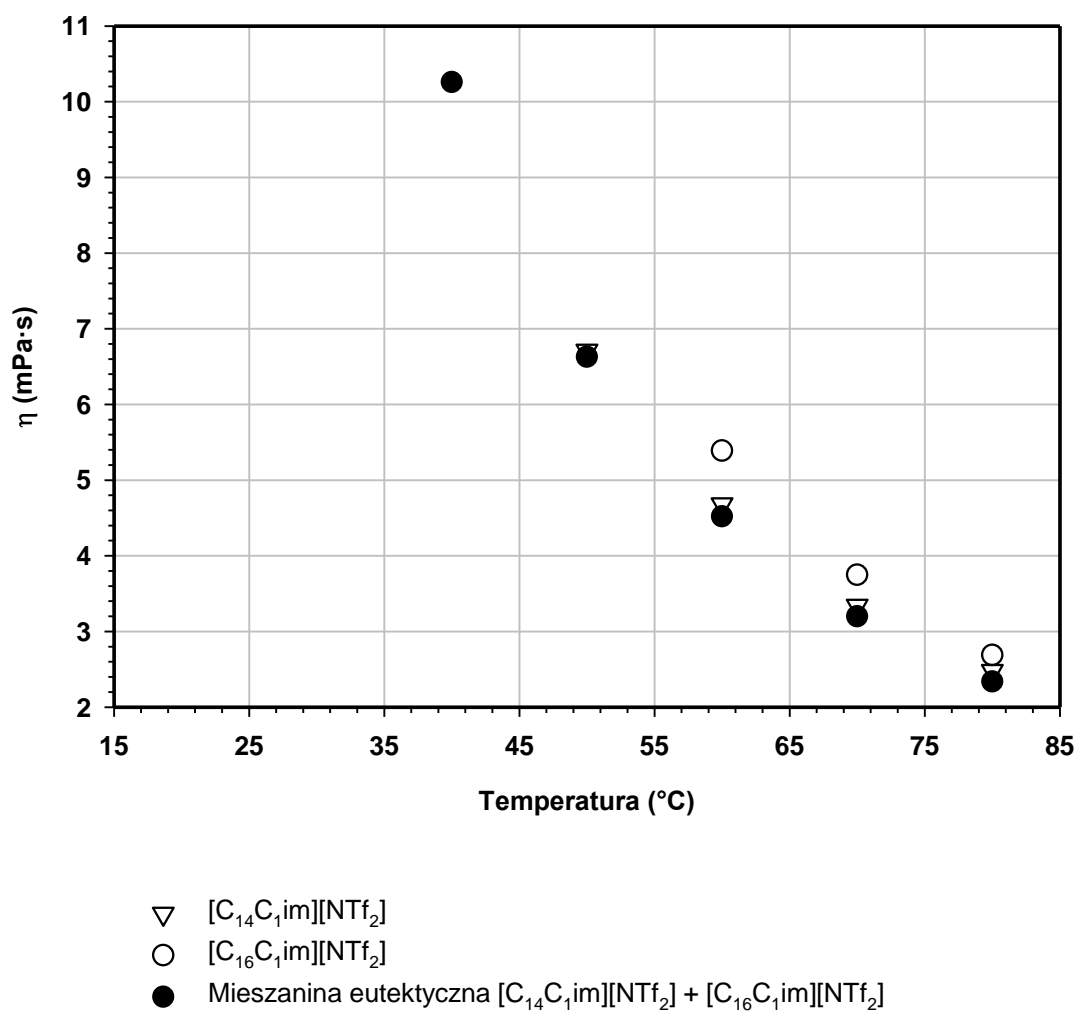
Rys. 98 Porównanie napięcia powierzchniowego (σ) soli organicznych $[C_{16}C_1im][NTF_2]$, $[C_{18}C_1im][NTf_2]$ i ich mieszaniny eutektycznej w stanie ciekłym, pod ciśnieniem atmosferycznym w warunkach zmieniającej się temperatury (T).



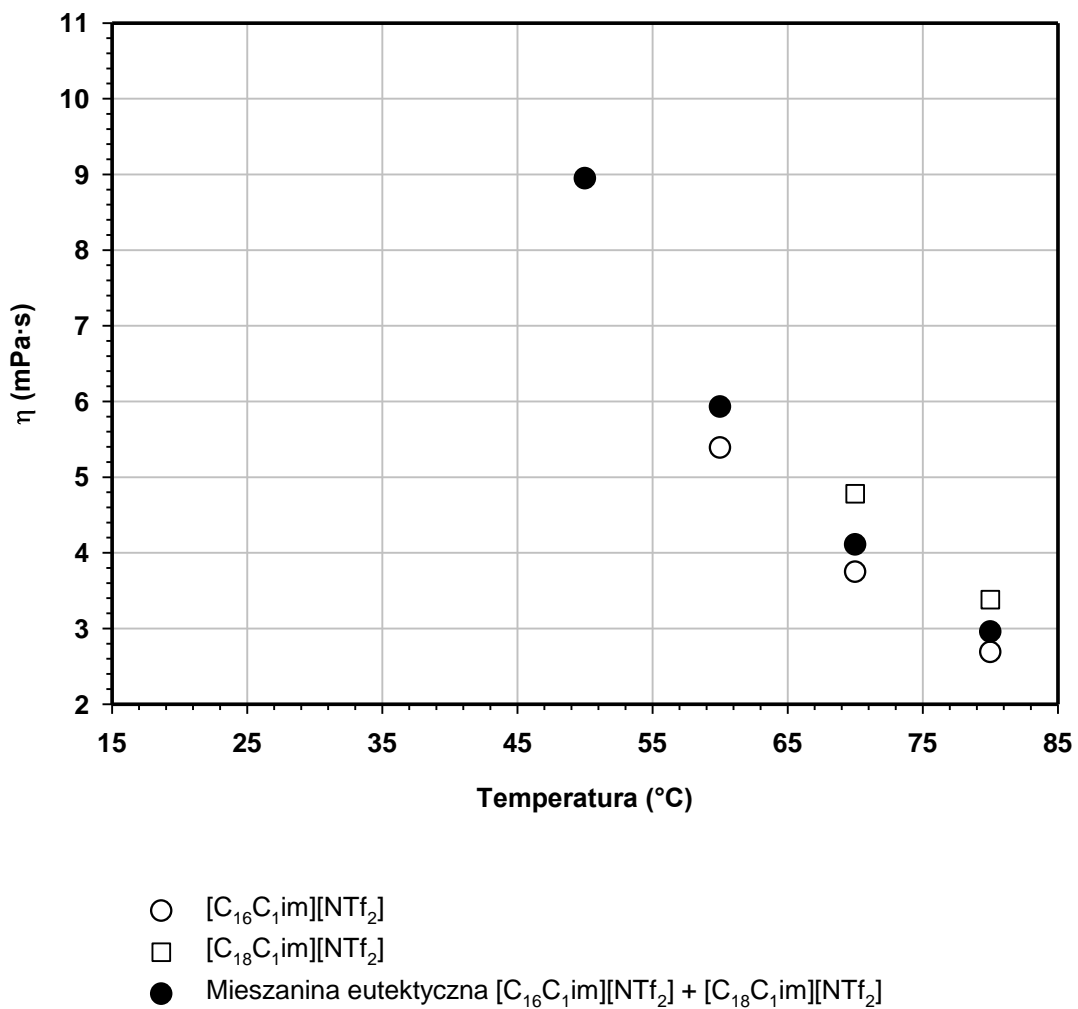
Rys. 99 Porównanie napięcia powierzchniowego (σ) soli organicznych [C₁₄C₁im][NTf₂], [C₁₈C₁im][NTf₂] i ich mieszaniny eutektycznej w stanie ciekłym, pod ciśnieniem atmosferycznym w warunkach zmieniającej się temperatury (T).



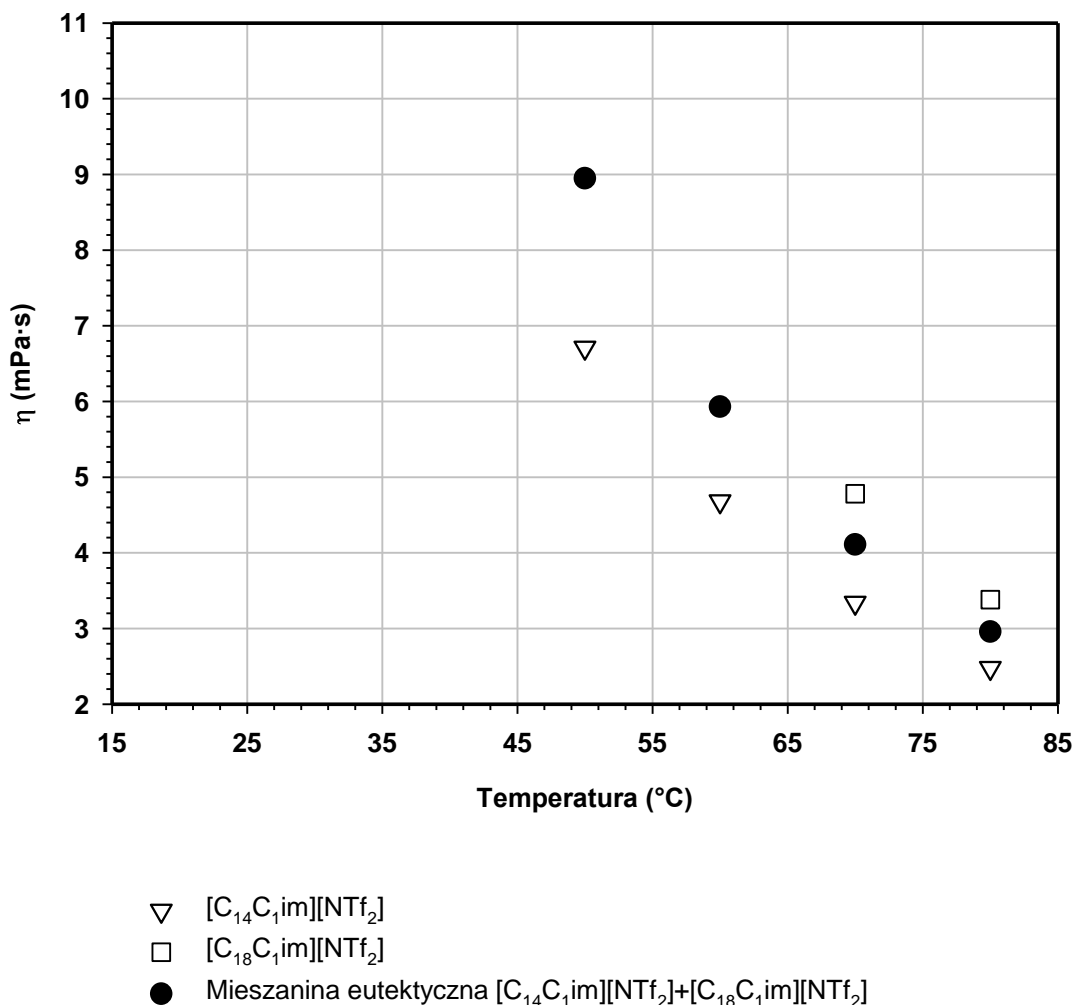
Rys. 100 Porównanie lepkości (η) soli organicznych [C₂C₁im][PF₆], [C₂C₁im][NO₃] i ich mieszaniny eutektycznej w stanie ciekłym, pod ciśnieniem atmosferycznym w warunkach zmieniającej się temperatury (T).



Rys. 101 Porównanie lepkości (η) soli organicznych $[C_{14}C_1im][NTf_2]$, $[C_{16}C_1im][NTf_2]$ i ich mieszaniny eutektycznej w stanie ciekłym, pod ciśnieniem atmosferycznym w warunkach zmieniającej się temperatury (T).



Rys. 102 Porównanie lepkości (η) soli organicznych $[C_{16}C_1im][NTf_2]$, $[C_{18}C_1im][NTf_2]$ i ich mieszaniny eutektycznej w stanie ciekłym, pod ciśnieniem atmosferycznym w warunkach zmieniającej się temperatury (T).



Rys. 103 Porównanie lepkości (η) soli organicznych $[C_{14}C_1im][NTf_2]$, $[C_{18}C_1im][NTf_2]$ i ich mieszaniny eutektycznej w stanie ciekłym, pod ciśnieniem atmosferycznym w warunkach zmieniającej się temperatury (T).

Nadmiarowa objętość mieszania

Nadmiarowa molowa objętość mieszanki jest wielkością opisującą zmianę objętości układu w warunkach stałej temperatury i ciśnienia. Odwrotnością gęstości jest tzw. objętość właściwa, czyli objętość jednostki masy roztworu. Na podstawie zmierzonych wartości gęstości, znając masy molowe poszczególnych związków będących składnikami mieszanin, możemy obliczyć objętość molową roztworu idealnego. Różnice pomiędzy tą wartością, a objętością molową mieszaniny wyznaczoną eksperymentalnie nazywamy nadmiarową objętością mieszanki.

$$V^E = \frac{n_1 \cdot M_1 + n_2 \cdot M_2}{\rho} - \left(\frac{n_1 \cdot M_1}{\rho_1} + \frac{n_2 \cdot M_2}{\rho_2} \right)$$

Sens i sposób wyprowadzenia powyższego równania zostały omówione we wcześniejszej części niniejszej pracy (2.5 Funkcje mieszania, funkcje nadmiarowe i funkcje objętościowe, str. 60). Nadmiarowa objętość molowa mieszaniny obrazuje odstępstwa danego układu od właściwości roztworu idealnego, czyli może być uważana za miarę doskonałości mieszaniny. Obliczone wartości V^E zostały przedstawione w tabeli poniżej (Tabela 17)

Tabela 17 Nadmiar objętości molowej (V^E) obliczony dla wybranych mieszanin eutektycznych soli organicznych, dla różnych temperatur pomiaru gęstości (T).

Mieszanina soli organicznych		Skład mieszaniny eutektycznej		Temperatura (°C)	V^E (cm ³ mol ⁻¹)
Składnik A	Składnik B	x_A	x_B		
[C ₂ C _{1im}][PF ₆]	[C ₂ C _{1im}][NO ₃]	0,401	0,599	65	-0,17
				75	-0,17
[C ₁₄ C _{1im}][NTf ₂]	[C ₁₆ C _{1im}][NTf ₂]	0,670	0,330	60	0,74
				70	0,76
				80	0,79
[C ₁₄ C _{1im}][NTf ₂]	[C ₁₈ C _{1im}][NTf ₂]	0,800	0,200	70	0,97
				80	1,00
[C ₁₆ C _{1im}][NTf ₂]	[C ₁₈ C _{1im}][NTf ₂]	0,565	0,435	70	1,23
				80	1,25

We wszystkich zbadanych przypadkach, obliczona nadmiarowa objętość molowa nie wynosiła więcej niż 1,25 cm³ mol⁻¹ dla składu odpowiadającego w każdym przypadku składowi mieszaniny eutektycznej. Dla mieszaniny [C₂C_{1im}][PF₆] + [C₂C_{1im}][NO₃] w obu temperaturach, dla których wykonywane były obliczenia, wartość nadmiarowej objętości mieszania przyjmowała wartości ujemne, w układzie zachodziła więc niewielka kontrakcja objętości. W tym przypadku oddziaływania przyciągające, występujące pomiędzy jonami w czystych solach są nieznacznie słabsze niż oddziaływania przyciągające pomiędzy cząsteczkami dwóch różnych soli.

W przypadku pozostałych mieszanin, dla których wyznaczono wartości nadmiarowej objętości mieszania, przyjmowała ona wartości dodatnie. Wzrost temperatury (malejąca gęstość) powodował wzrost objętości molowej, związany ze wzrostem energii kinetycznej cząsteczek obecnych w układzie. Jest to zrozumiałe w przypadku tak rozbudowanych jonów obecnych w roztworze. Ze względu na ich wielkość, odległości pomiędzy poszczególnymi cząsteczkami są większe niż między jednakowymi cząsteczkami. W szczególności obecność w mieszaninie anionu [NTf₂], w niektórych przypadkach może prowadzić do znaczących wartości objętości nadmiarowych.^{235,271} Pomiedzy poszczególnymi mieszaninami [C_xC_{1im}][NTf₂] + [C_yC_{1im}][NTf₂] wyraźnie widać, że nadmiarowa objętość

mieszania rośnie wraz ze wzrastającą sumaryczną liczbą atomów węgla w łańcuchach bocznych w kationach ($x + y$) obecnych w układzie. Podsumowując, nadmiarowa objętość molowa mieszaniny zależy od wielu czynników, między innymi od różnic w kształcie i wielkości indywiduów chemicznych tworzących mieszaninę, ale również od oddziaływań występujących pomiędzy cząsteczkami obecnymi w układzie, zarówno tego samego jak i różnego typu.

2. Zastosowania mieszanin soli organicznych

Wyniki opisane w poniższym rozdziale zostały częściowo opublikowane w języku angielskim w następującej pracy:

O. Stolarska, A. Pawłowska-Zygarowicz, A. Soto, H. Rodríguez, M. Smiglak, Mixtures of ionic liquids as more efficient media for cellulose dissolution, *Carbohydrate Polymers*, 2017, **178**, 277-285.

Drugim etapem badań nad mieszaninami soli organicznych było wytworzenie nowych układów, zaprojektowanych w taki sposób, aby mogły być one użyte do ściśle określonych zastosowań. W ramach wykonanej pracy wybrane i przetestowane zostały dwa przykładowe zastosowania – rozpuszczanie biomasy oraz wytwarzanie nowych elektrolitów. Przetestowano możliwość uzyskania realnych korzyści z zastosowania mieszanin oraz mieszanin eutektycznych, których właściwości starano się przewidywać i projektować tak, aby były jak najlepiej dostosowane do danego zastosowania.

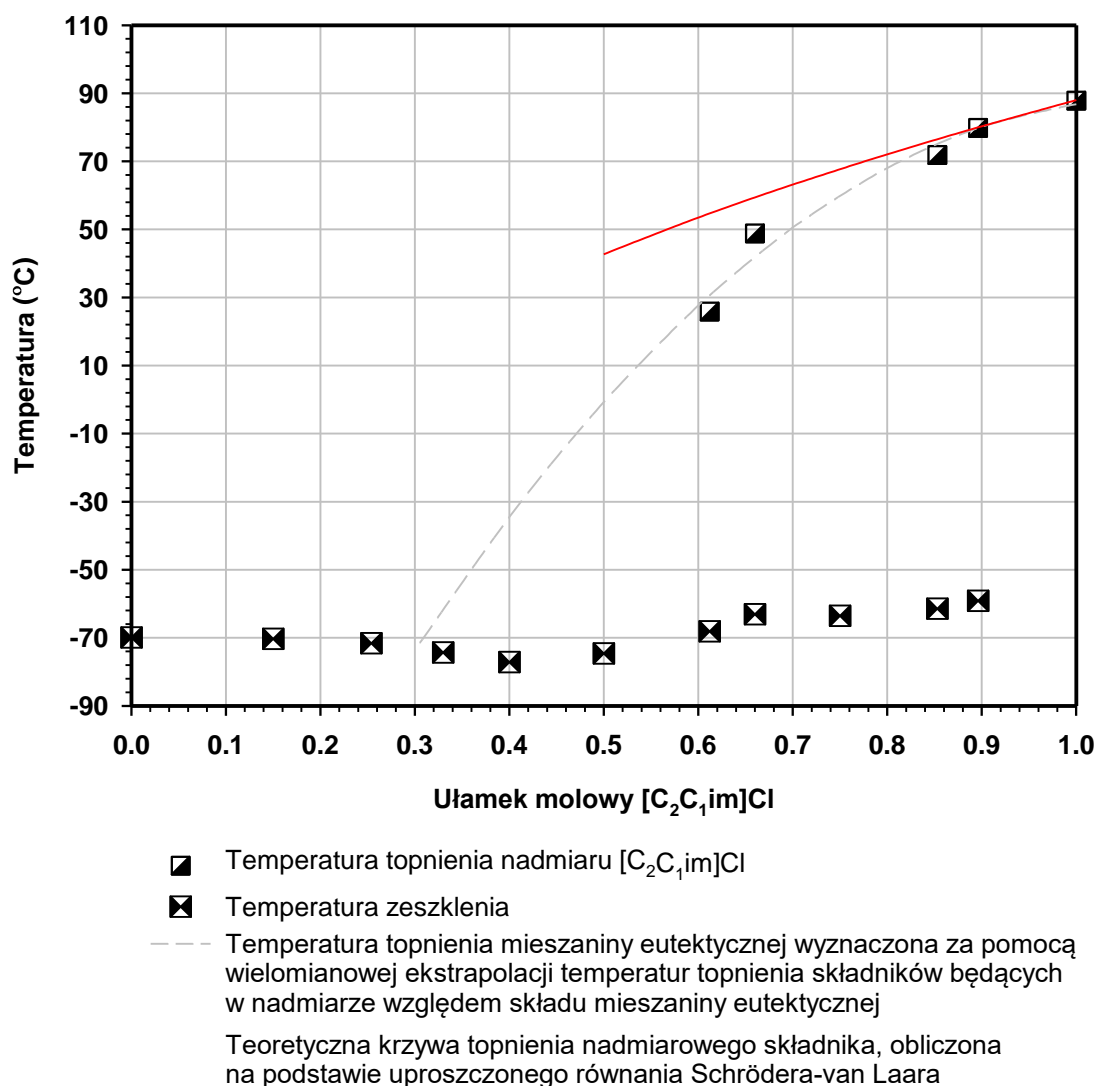
2.1 Rozpuszczanie biomasy na przykładzie celulozy

Pierwszym zastosowaniem soli organicznych, które wybrano w celu zbadania potencjalnych korzyści z zastosowania mieszanin zamiast pojedynczych, czystych związków było rozpuszczanie biomasy na modelowym przykładzie celulozy mikrokrystalicznej. Celem badań było znalezienie jak najkorzystniejszych warunków do prowadzenia procesu rozpuszczania w mieszaninach soli organicznych powszechnie znanych ze swojego potencjału do rozpuszczania celulozy. Najczęściej stosowanymi cieczmi jonowymi są sole imidazoliowe z anionem chlorkowym lub octanowym. Podstawową korzyścią płynącą z zastosowania mieszanin, zamiast pojedynczych związków, była możliwość prowadzenia procesu w temperaturach wcześniej niedostępnych ze względu na zbyt wysoką temperaturę topnienia niektórych związków wyjściowych.

W poniższym rozdziale przedstawiono wyniki rozpuszczania celulozy mikrokrystalicznej w dwóch, różnych mieszaninach soli organicznych o temperaturach topnienia poniżej 100°C, zaliczanych do cieczy jonowych. Związki wyjściowe wybrane do wytworzenia mieszanin wybrano spośród soli o znanym potencjale do rozpuszczania celulozy. Badane układy były mieszaninami dwuskładnikowymi, charakteryzującymi się występowaniem jednego wspólnego jonu. W przypadku pierwszej mieszaniny chlorku 1-etylo-3-metyloimidazoliowego z chlorkiem 1-butylo-3-metyloimidazoliowym (5,13:4,87 mol/mol) był to wspólny anion ($[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}]\text{Cl} + [\text{C}_4\text{C}_{2\text{im}}]\text{Cl}$). Mieszanina ta została wytworzona w ramach badań nad właściwościami mieszanin eutektycznych soli organicznych opisanych w poprzednich rozdziałach. Ze względu na obecność w układzie anionu chlorkowego została ona wybrana do przetestowania pod kątem jej potencjału do rozpuszczania celulozy. Drugą mieszaniną był układ o wspólnym kationie, złożony z chlorku 1-etylo-3-metyloimidazoliowego oraz octanu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego (3,00:7,00 mol/mol; $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}]\text{Cl} + [\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{OAc}]$). Konkretny skład każdej mieszaniny, dla którego prowadzone były dalsze eksperymenty rozpuszczania, został wybrany na podstawie diagramów fazowych skonstruowanych dla każdej z mieszanin. Dla każdej mieszaniny przeprowadzono badania w temperaturach 50, 75 i 100°C, o ile mieszanina w danej temperaturze pozostawała w stanie ciekłym. Oprócz wyników badań nad procesem rozpuszczania celulozy, dla nowej mieszaniny cieczy jonowych, niescharakteryzowanej w poprzednich rozdziałach, przeprowadzono również podstawowe badania lepkości w funkcji zmieniającej się temperatury jako że, lepkość danego układu ma kluczowe znaczenie dla wydajności procesu rozpuszczania celulozy. Celuloza rozpuszczona i zregenerowana z proponowanych mieszanin została poddana szczegółowej charakterystyce obejmującej badania jej stabilności termicznej, strukturę i stopień polimeryzacji. Otrzymane wyniki zostały porównane z analogicznymi, otrzymanymi dla wyjściowego materiału, w celu określenia wpływu procesu rozpuszczania i regeneracji w zaproponowanych układach na badany rodzaj celulozy.

W przypadku nowej mieszaniny soli organicznej, skład mieszaniny wybranej do badań nad rozpuszczalnością wybrano na podstawie skonstruowanego dla tego układu izobarycznego diagramu fazowego (Rys. 104). W tym celu, zgodnie z wcześniej opisaną procedurą, wykonano szereg eksperymentów DSC dla próbek o składzie zmieniającym się od czystego $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{OAc}]$ do czystego $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}]\text{Cl}$. Jak widać na wykresie fazowym tego układu, w przypadku próbek bogatych w sól chlorkową, obserwujemy klasyczne obniżanie się temperatury topnienia tego składnika, wraz ze zwiększającym się udziałem soli octanowej

w układzie. Niestety, sygnał ten można było zaobserwować jedynie w przypadku pięciu zbadanych próbek, o zawartości $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}$ wyrażonej w ułamkach molowych wynoszącej odpowiednio 0,61; 0,66; 0,85 i 0,90 oraz dla czystej soli. Wynika to najprawdopodobniej z zaobserwowanej już wcześniej dla tego związku silnej tendencji do tworzenia cieczy przechłodzonych.²⁴⁹ W przypadku soli octanowej, na jej termogramach nie obserwujemy żadnego sygnału, który można by przypisać do topnienia związku, a jedynie sygnał pochodzący od zeszklenia w temperaturze około -70°C .³⁵⁵ Z tego względu na wykresie fazowym, w regionie mieszanin o składzie bogatym w $[\text{C}_2\text{mim}][\text{OAc}]$, również obserwujemy jedynie sygnały pochodzące od zeszklenia mieszaniny w podobnym zakresie temperatur (od -80 do -60°C). Zeszklenie występuje w nieco wyższych temperaturach w przypadku próbek mieszanin bogatych w sól chlorkową. Biorąc pod uwagę wyniki przeprowadzonych eksperymentów, do procesu rozpuszczania celulozy wybrano mieszaninę o takim składzie, który pozwoliłby uniknąć obecności potencjalnego piku krystalizacji $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}$ jako soli pozostającej w nadmiarze w mieszaninie. Z tego względu wybrano punkt, w którym ekstrapolowana linia wyznaczona przez obniżającą się temperaturę topnienia $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}$ przecinała linię temperatur zeszklenia próbek. Oszacowany punkt przecięcia odpowiadał w przybliżeniu składowi 30 mol% $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}$ i 70 mol% $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OAc}]$ i taki skład mieszaniny zastosowano w dalszych eksperymentach.



Rys. 104 Izobaryczny diagram fazowy mieszanki $[C_2C_1im]Cl + [C_2C_1im][OAc]$ z naniesioną krzywą teoretyczną, obliczoną na podstawie równania Schrödera-van Laara.

Lepkość

Ogrzewanie i chłodzenie układu towarzyszy większości procesów, w tym obróbce celulozy, dlatego wiedza o tym, jak zmieniają się właściwości danego układu w zależności od temperatury ma kluczowe znaczenie przy projektowaniu danego procesu. W przypadku rozpuszczania celulozy w stopionych solach oraz ich mieszaninach kluczową właściwością, mającą znaczny wpływ na wydajność rozpuszczania jest lepkość układu. Zbyt wysoka lepkość uniemożliwia skuteczne mieszanie i równomierną dystrybucję rozpuszczanej celulozy w całej objętości rozpuszczalnika. Dane dotyczące lepkości mieszanki $[C_2C_1im]Cl + [C_4C_2im]Cl$ przedstawiono powyżej, we wcześniejszych rozdziałach niniejszej rozprawy (Tabela 16, str. 180). Wyniki uzyskane dla mieszanki $[C_2C_1im]Cl + [C_2C_2im][OAc]$ oraz dla czystej soli

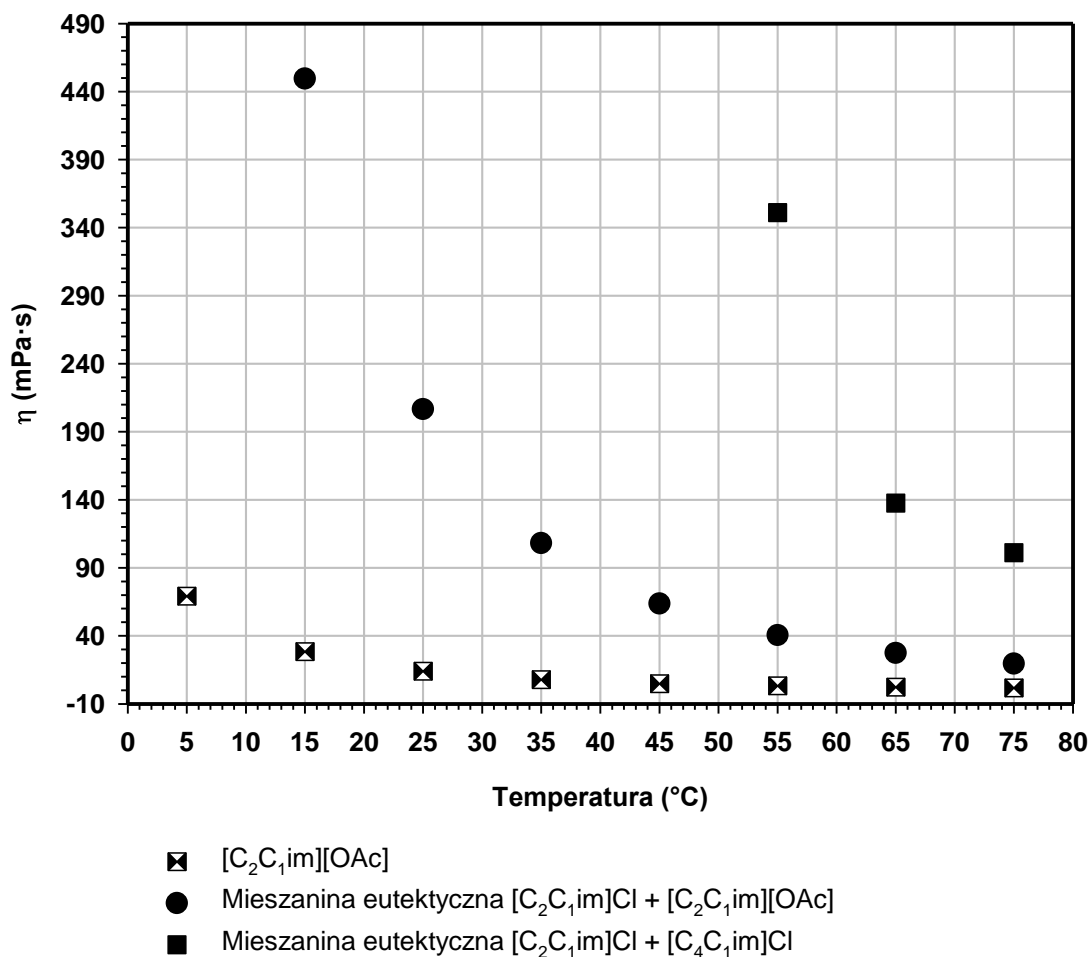
octanowej, wchodzącej w skład tego układu przedstawiono poniżej (Tabela 18, Rys. 105). Rys. 105 przedstawia również dane mieszaniny eutektycznej $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{Cl} + [\text{C}_4\text{C}_2\text{im}]\text{Cl}$, które zostały już omówione we wcześniejszych rozdziałach, gdzie zauważono, że mieszanina ta ma niższą lepkość niż czysta sól $[\text{C}_4\text{C}_2\text{im}]\text{Cl}$. Porównanie wartości lepkości pomiędzy mieszaninami eutektycznymi, a czystą solą $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}$ w tych samych warunkach temperaturowych jest niestety niemożliwe, ze względu na zbyt wysoką temperaturę topnienia tego związku.

Jak widać na Rys. 105, dodanie $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}$ do $[\text{C}_2\text{C}_2\text{im}][\text{OAc}]$ powoduje wzrost lepkości, szczególnie widoczny w niższych badanych temperaturach. Różnica pomiędzy lepkością czystej soli, a lepkością mieszaniny zmniejsza się jednak wraz ze wzrostem temperatury. Powyżej 50°C jej wartość wynosi poniżej $40 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ i jej wpływ na eksperymenty rozpuszczania celulozy może być praktycznie pominięty. Warto zauważyć, że mieszanina $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{Cl} + [\text{C}_2\text{C}_2\text{im}][\text{OAc}]$ ma znacznie większy zakres ciekłości niż druga testowana mieszanina eutektyczna i pozostaje w stanie ciekłym w temperaturach poniżej jej temperatury topnienia (46°C). Pozwala to na scharakteryzowanie jej właściwości oraz prowadzenie procesu rozpuszczania celulozy w znacznie szerszym zakresie temperatur. Pod względem zmierzonej lepkości, wszystkie zbadane związki i mieszaniny prezentują przewidywany trend lepkości obniżającej się w sposób wykładniczy wraz ze wzrostem temperatury. Lepkości czystego $[\text{C}_2\text{C}_2\text{im}][\text{OAc}]$ oraz mieszaniny $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{Cl} + [\text{C}_2\text{C}_2\text{im}][\text{OAc}]$ są zauważalnie niższe niż lepkość drugiej badanej mieszaniny soli organicznych we wszystkich zbadanych temperaturach.

Tabela 18 Lepkość (η) czystego $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OAc}]$ oraz mieszaniny eutektycznej $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{Cl} + [\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OAc}]$ w stanie ciekłym, w funkcji temperatury.

Sól organiczna lub mieszanina soli organicznych	Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Lepkość η ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OAc}]$	5	69,03
	15	28,38
	25	13,90
	35	7,73
	45	4,74
	55	3,13
	65	2,19
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{Cl} + [\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OAc}]$	15	449,49
	25	206,59
	35	108,04
	45	63,66

	55	40,40
	67	27,30
	75	19,47



Rys. 105 Porównanie lepkości (η) mieszanin eutektycznych $[C_2C_1im]Cl + [C_2C_1im][OAc]$ i $[C_2C_1im]Cl + [C_4C_1im]Cl$ oraz czystej soli $[C_2C_1im][OAc]$ w stanie ciekłym, pod ciśnieniem atmosferycznym w warunkach zmieniającej się temperatury (T).

Rozpuszczanie celulozy

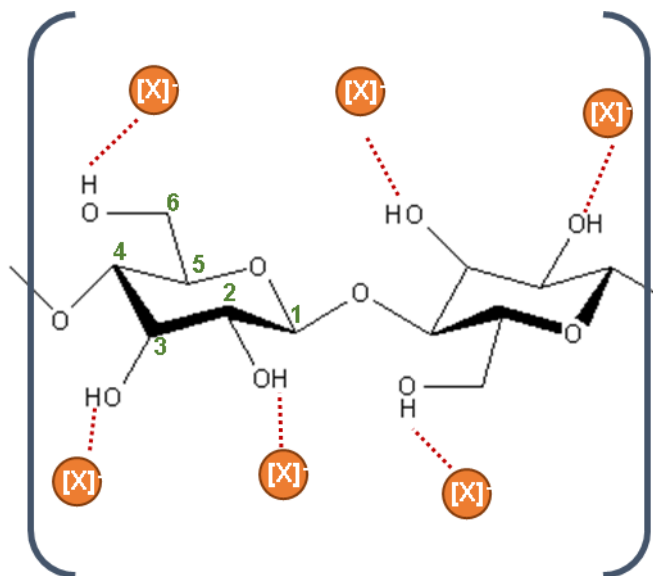
Rozpuszczanie celulozy wymaga zerwania międzycząsteczkowych wiązań łączących łańcuchy celulozy. Ilość mikrokrystalicznej celulozy, którą udało się rozpuścić w wybranych mieszaninach soli organicznych oraz w czystych solach wchodzących w ich skład w trzech badanych temperaturach podsumowano w poniższej tabeli (Tabela 19).

Tabela 19 Maksymalna rozpuszczalność celulozy mikrokrystalicznej w czystych solach organicznych oraz mieszaninach soli organicznych, pod ciśnieniem atmosferycznym, w różnych temperaturach (T), wyrażone jako: ilość rozpuszczonej celulozy w przeliczeniu na 100 g rozpuszczalnika (R_1); ilość rozpuszczonej celulozy w przeliczeniu na 1 mol rozpuszczalnika (R_2); ilość moli rozpuszczalnika w przeliczeniu na 1 mol jednostek ogniwa strukturalnego D-anhydroglukopiranozy (R_3).

Rozpuszczalnik	Rozpuszczalność		
	R_1 (g/100g)	R_2 (g/mol)	R_3 (mol/mol)
T = 50°C			
[C ₂ C _{1im}]Cl + [C ₂ C _{1im}][OAc], 3,00:7,00 mol/mol	15	24	6,6
[C ₂ C _{1im}]Cl + [C ₄ C _{1im}]Cl 5,13:4,87 mol/mol	10	16	10
[C ₂ C _{1im}]Cl	-	-	-
[C ₄ C _{1im}]Cl	-	-	-
[C ₂ C _{1im}][OAc]	11	19	8,7
T = 75°C			
[C ₂ C _{1im}]Cl + [C ₂ C _{1im}][OAc], 3,00:7,00 mol/mol	35	57	2,8
[C ₂ C _{1im}]Cl + [C ₄ C _{1im}]Cl 5,13:4,87 mol/mol	22	35	4,6
[C ₂ C _{1im}]Cl	-	-	-
[C ₄ C _{1im}]Cl	-	-	-
[C ₂ C _{1im}][OAc]	11	19	8,7
T = 100°C			
[C ₂ C _{1im}]Cl + [C ₂ C _{1im}][OAc], 3,00:7,00 mol/mol	40	65	2,5
[C ₂ C _{1im}]Cl + [C ₄ C _{1im}]Cl 5,13:4,87 mol/mol	35	56	2,9
[C ₂ C _{1im}]Cl	12	18	9
[C ₄ C _{1im}]Cl	29	51	3,2
[C ₂ C _{1im}][OAc]	11	19	8,7

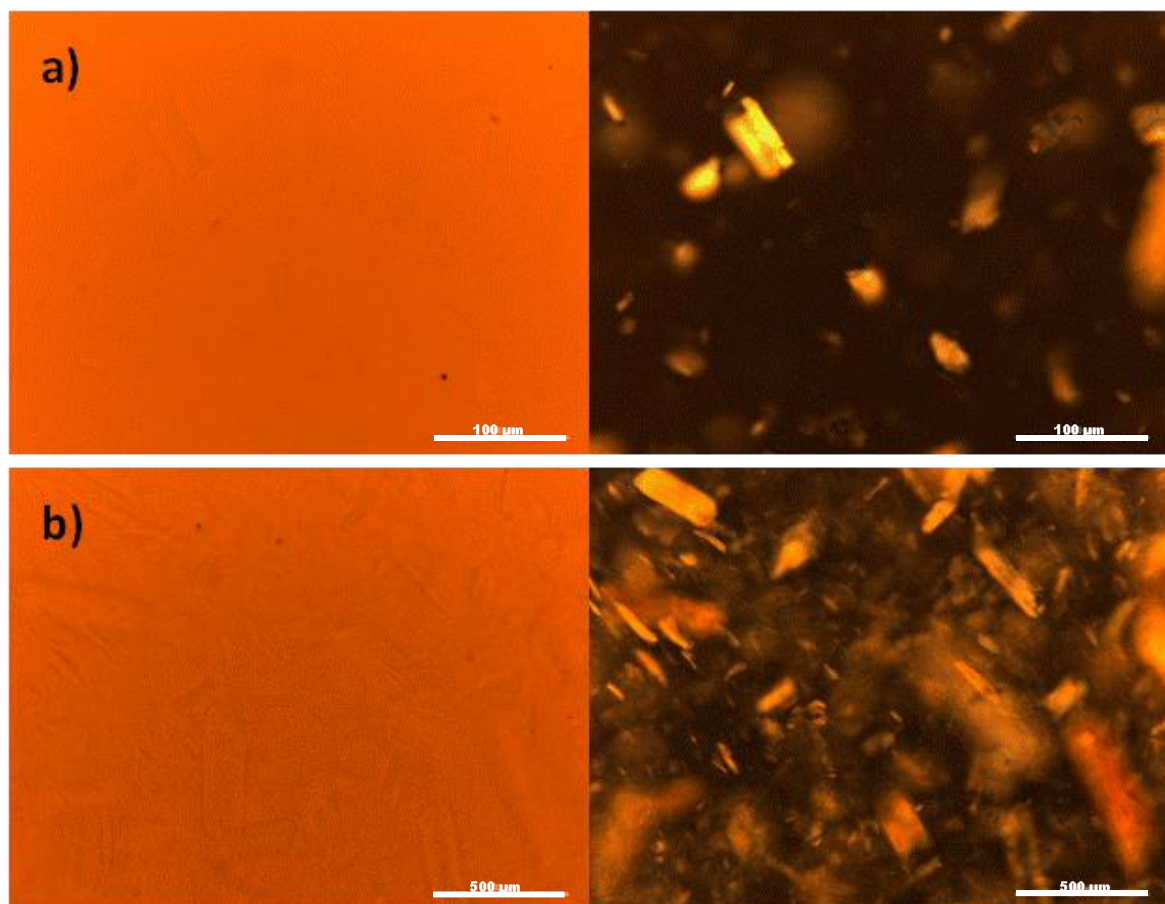
Jak widać, obie badane mieszaniny wykazują bardzo dobre wyniki jako medium do rozpuszczania celulozy, nawet w najniższej analizowanej temperaturze (50°C). Warto zauważyć, że w tej temperaturze obie sole macierzyste układu [C₂C_{1im}]Cl + [C₄C_{1im}]Cl byłyby ciałami stałymi, jednakże ich mieszanina eutektyczna pozostaje już w stanie ciekłym i pozwala na rozpuszczenie w tych warunkach do 10 g celulozy na 100 g mieszaniny eutektycznej. Niemniej jednak lepsze wyniki rozpuszczalności uzyskano dla drugiej badanej mieszaniny ([C₂C_{1im}]Cl + [C₂C_{1im}][OAc]). W tym przypadku najwyższa rozpuszczalność celulozy była obserwowana w temperaturze 100°C i wynosiła ona 40 g celulozy mikrokrystalicznej na 100 g mieszaniny (co w przeliczeniu odpowiada stężeniu 28,6%). Co ciekawe, wartość ta odpowiada stosunkowi molowemu 2,5:1 anionów rozpuszczalnika (rozumianych jako suma anionów Cl⁻ oraz [OAc]⁻) do monomerów strukturalnych celulozy, czyli cząsteczek D-anhydroglukopiranozy. Jest to wartość nieco niższa niż graniczna wartość 3:1, czyli stosunek monomerów D-anhydroglukopiranozy do anionów rozpuszczalnika jonowego przyjęty w

powszechnie akceptowanym mechanizmie rozpuszczania celulozy w cieczach jonowych (Rys. 106). Przyjęta wartość graniczna obejmuje tworzenie wiązań wodorowych pomiędzy trzema protonami z grup hydroksylowych (przy węglach C₂, C₃ i C₆) w D-anhydroglukopiranozie i anionem rozpuszczalnika co prowadzi do zrywania wiązań intramolekularnych pomiędzy łańcuchami celulozy i skutkuje jej rozpuszczaniem.²⁹⁸



Rys. 106 Tworzenie wiązań wodorowych pomiędzy anionami pochodzącymi z rozpuszczalnika jonowego, a cząsteczką D-anhydroglukopiranozy.

Ze względu na uzyskany eksperymentalnie nietypowy stosunek molowy ilości anionów rozpuszczalnika do monomerów strukturalnych celulozy, przeprowadzono kolejne eksperymenty nad rozpuszczaniem celulozy mikrokrystalicznej, używając tym razem mikroskopu świetlnego w celu obserwacji i oceny procesu rozpuszczania celulozy. Obserwacje mikroskopowe prowadzono w jasnym polu widzenia i w świetle spolaryzowanym. Stwierdzono, że podczas gdy obserwacje w jasnym polu widzenia były zgodne z wizualnie ocenianą rozpuszczalnością, obserwacja w świetle spolaryzowanym ujawniła, zgodnie z przewidywaniami na podstawie przyjętego mechanizmu rozpuszczania celulozy, tworzenie się w badanej próbce roztworu anizotropowego (Rys. 107). Podobne obserwacje przeprowadzono dla innych stosowanych rozpuszczalników celulozy, takich jak mieszanina amoniaku z tiocyjanianem amonu²⁹⁹ czy rozpuszczalników stosowanych w procesie Lyocel.²⁸⁸



Rys. 107 Zdjęcia próbek celulozy mikrokrystalicznej rozpuszczonej w : a) mieszaninie $[C_2C_{1im}]Cl + [C_2C_{1im}][OAc]$ (3,0:7,0 mol/mol) w ilości 40 g celulozy na 100 g rozpuszczalnika, b) równomolowej mieszaninie DMSO i stosowanej mieszaniny $[C_2C_{1im}]Cl + [C_2C_{1im}][OAc]$ (5,0:1,5:3,5 mol/mol/mol) w ilości 43 g celulozy na 100 g rozpuszczalnika. Obserwacji dokonano przy pomocy mikroskopu konfokalnego, zdjęcia po lewej odpowiadają obserwacjom w jasnym polu widzenia, a zdjęcia po prawej obserwacjom w świetle spolaryzowanym.

Z tego względu wartości rozpuszczalności podane w Tabeli 17 należy interpretować jako rozpuszczalność wizualną. Aby potwierdzić te obserwacje, wykonano dodatkowe eksperymenty, w których w mieszaninie $[C_2C_{1im}]Cl + [C_2C_{1im}][OAc]$ rozpuszczono ilości celulozy mikrokrystalicznej odpowiadające ilości 30 g na 100 g rozpuszczalnika. Była to ilość nieco mniejsza niż 33 g na 100 g, odpowiadająca dokładnie stosunkowi molowemu anionów rozpuszczalnika do monomeru D-glukozy (3:1). W przypadku tak przygotowanych próbek rozpuszczonej celulozy uzyskano roztwory, których obserwacja mikroskopowa w jasnym polu widzenia oraz w świetle spolaryzowanym potwierdziła ich charakter izotropowy.

W przypadku wszystkich zbadanych rozpuszczalników, zarówno mieszanin soli organicznych oraz czystej soli octanowej, ilość rozpuszczanej celulozy w wyraźny sposób rosła wraz ze wzrostem temperatury. Na podstawie dodatkowych eksperymentów stwierdzono, że dotyczy to również czystych soli chlorkowych $[C_2C_{1im}]Cl$ i $[C_4C_{1im}]Cl$. Przeprowadzone dla

nich analogiczne eksperymenty rozpuszczania celulozy w temperaturze nieco powyżej temperatury topnienia $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}]\text{Cl}$ (90°C) dały wartości wizualnej rozpuszczalności odpowiadające w przeliczeniu 8 g celulozy na 100 g $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}]\text{Cl}$ i 7 g celulozy na 100 g $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}]\text{Cl}$. Z dostępnej literatury wiemy jednak, że procesy rozpuszczania w przypadku tego typu soli jest procesem termodynamicznie egzotermicznym.³⁵⁶ Dlatego też wnioskuje się, że zwiększona rozpuszczalność wynika w tych przypadkach przede wszystkim ze zmieniającej się wraz ze wzrostem temperatury lepkości rozpuszczalnika. Wraz ze wzrostem temperatury lepkość rozpuszczalnika maleje, umożliwiając w ten sposób szybsze rozpuszczanie większych ilości celulozy³⁰⁵ w wyniku zmniejszenia ograniczeń przenoszenia masy w układzie.³⁵⁶

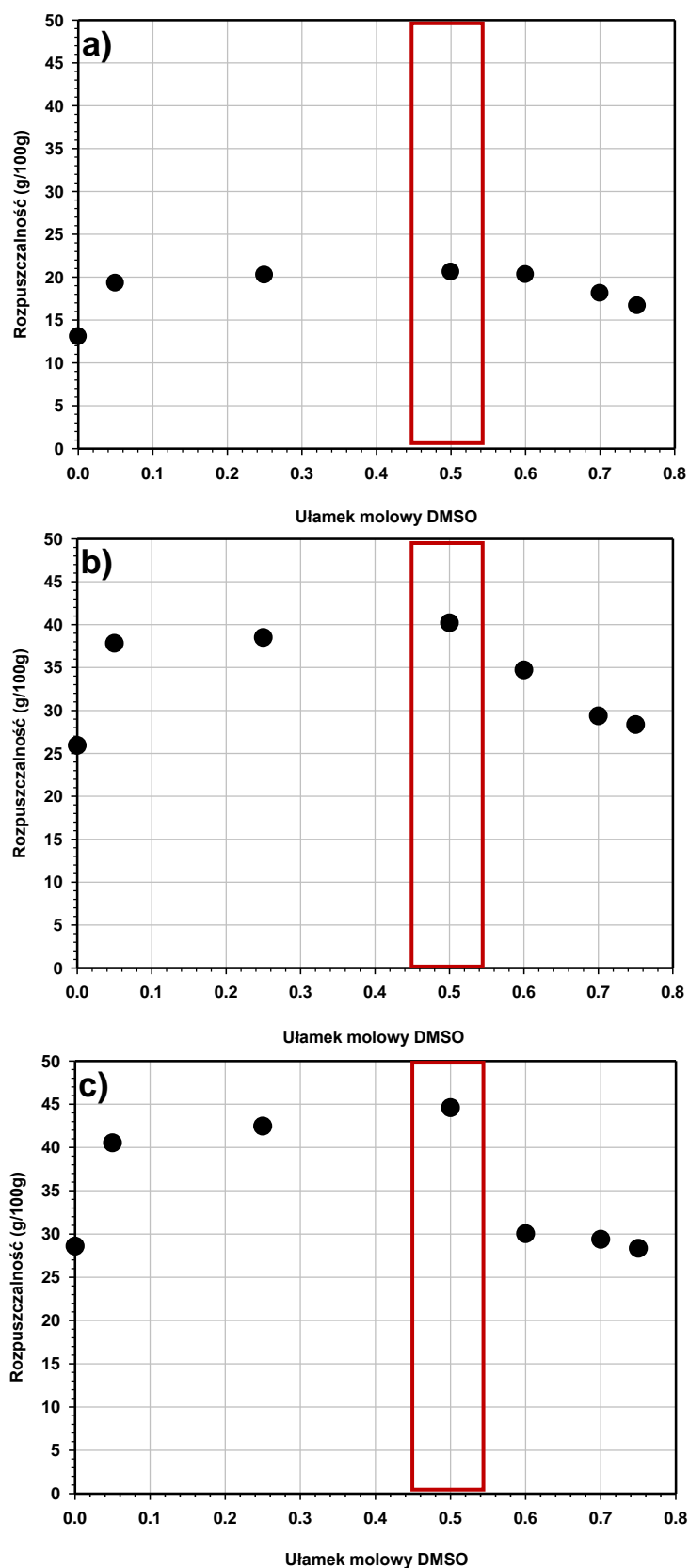
Biorąc pod uwagę, że lepkość ze względów kinetycznych mogła być czynnikiem limitującym we wszystkich przeprowadzonych eksperymentach rozpuszczania celulozy, wszystkie testowane układy wzbogacono dodatkiem dimetylosulfotlenku (DMSO) i dla takich, nowych mieszanin przeprowadzono nowe eksperymenty rozpuszczania. DMSO jest niepolarnym, protycznym rozpuszczalnikiem, w pełni mieszalnym z układami soli organicznych testowanymi w tej pracy. Jednocześnie sam w sobie nie rozpuszcza celulozy ani nie wykazuje istotnego wpływu na interakcje zachodzące między jonami soli będącej rozpuszczalnikiem a rozpuszczonymi łańcuchami polimerowymi celulozy.³⁵⁶ Z tego względu mógł być stosowany jako ko-rozpuszczalnik, który sam z siebie nie zwiększał wartości uzyskanej rozpuszczalności i jego jedyną rolą było zmniejszenie lepkości układu.³⁵⁷ Do przeprowadzenia eksperymentów z ko-rozpuszczalnikiem wybrano mieszaninę $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}]\text{Cl} + [\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{OAc}]$, ponieważ we wcześniejszych badaniach uzyskano dla niej najlepsze wyniki. Badania nad rozpuszczalnością celulozy w układzie zawierającym tę mieszaninę z różnymi molowymi dodatkami DMSO prowadzono ponownie w trzech różnych temperaturach. Obserwowane wizualnie wartości rozpuszczalności wyrażone jako masa rozpuszczonej celulozy na masę całkowitą roztworu (procenty masowe) przedstawiono na rysunku poniżej (Rys. 108). Dla wszystkich zbadanych temperatur zaobserwowano podobny przebieg zależności rozpuszczalności od składu rozpuszczalnika. Początkowo zdolność rozpuszczania celulozy rosła wraz ze wzrastającą ilością DMSO obecnego w układzie, aż do osiągnięcia ułamka molowego DMSO 0,50 (równo molowa mieszanina DMSO i mieszanina soli organicznych, tj. układ o ogólnym składzie 5,0:1,5:3,5 mol/mol/mol DMSO/ $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}]\text{Cl}/[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{OAc}]$) (Rys. 108). Dalszy dodatek DMSO do rozpuszczalnika powoduje zmniejszenie ilości celulozy, która może zostać rozpuszczona przez dany układ. W niektórych przypadkach poniżej rozpuszczalności osiągananej dla czystej mieszaniny w tej

samej temperaturze. Taki przebieg wynika z dwóch czynników. Początkowy wzrost rozpuszczalności celulozy spowodowany jest znacznym obniżeniem lepkości przez mieszanie z rozpuszczalnikiem organicznym. Lepkość czystego DMSO w 50, 75 i 100°C wynosi odpowiednio 1,286; 0,916 i 0,691 mPa·s, jest więc znacznie niższa niż odpowiednie wartości wyznaczone dla mieszaniny [C₂C₁im]Cl + [C₂C₁im][OAc]. Różnica ta jest największa w niższych temperaturach i stopniowo zmniejsza się wraz ze wzrostem temperatury: w 50°C wynosi ponad 45 mPa·s, podczas gdy w 75°C (najwyższej temperaturze dla której dokonano pomiarów dla mieszaniny soli) różnica pomiędzy lepkościami mieszaniny a DMSO wynosi niewiele ponad 18,5 mPa·s. Po przekroczeniu pewnej krytycznej wartości, korzystny wpływ obniżania lepkości układu poprzez dodatek ko-rozpuszczalnika jest jednak zastępowany drugim czynnikiem, a mianowicie brakiem rozpuszczalności celulozy w DMSO. Jako, że rozpuszczalnik ten nie ma wpływu na zrywanie wiązań wodorowych w łańcuchach polimerowych celulozy, zbyt duży jego dodatek powoduje zmniejszenie rozpuszczalności ze względu na obniżenie stężenia związków rozpuszczających celulożę w układzie rozpuszczalników. Podsumowując, dla wszystkich trzech temperatur wartością optymalną DMSO, która dodana do układu wpływa najkorzystniej na rozpuszczalność celulozy równoważąc dwa opisane powyżej czynniki jest ułamek molowy DMSO w mieszaninie równy 0,50. Jest to wartość zgodna z dostępnymi danymi literaturowymi. Podobną zależność rozpuszczalności celulozy w rozpuszczalnikach składających się z różnych proporcji cieczy jonowych i DMSO zaobserwowali Ohira i in.³⁰⁵ Uzyskane maksymalne wartości w badanych układach wynosiły odpowiednio 21% (24 g/100 g) w 50°C; 29% (39 g/100 g) w 75°C oraz 31% (43 g/100 g) w 100°C. Szczegółowe wyniki, wyrażone również jako ilość rozpuszczonej celulozy w przeliczeniu na 1 mol rozpuszczalnika oraz ilość moli rozpuszczalnika w przeliczeniu na 1 mol jednostek monomeru D-glukozy zebrane zostały w tabeli poniżej (Tabela 20). Otrzymane ilości odpowiadają wzrostowi zdolności do rozpuszczania celulozy przez układ z ilością DMSO odpowiadającą ułaskowi molowemu DMSO 0,50 o 58% (T = 50°C), 11% (T = 75°C) i 8% (T = 100°C), w odniesieniu do czystej mieszaniny soli organicznych bez DMSO. Wzrost ilości rozpuszczonej celulozy spowodowany dodatkiem DMSO do układu jest znaczący, zwłaszcza w przypadku najniższej testowanej temperatury rozpuszczania, w której lepkość mieszaniny soli bez ko-rozpuszczalnika jest znacznie wyższa. Ponadto, rozpuszczalność celulozy obserwowana w 100°C w równo molowej mieszaninie DMSO i układu 3,0:7,0 mol/mol [C₂C₁im]Cl + [C₂C₁im][OAc], odpowiadająca ilości 43 g na 100 g rozpuszczalnika, jest najwyższą jak dotąd raportowaną w literaturze rozpuszczalnością

uzyskaną dla celulozy w systemach rozpuszczalników opartych na solach organicznych czy cieczech jonowych. Trzeba jednak zaznaczyć, że w tym przypadku również charakter powstałego roztworu jest w rzeczywistości anizotropowy, co ujawniono w obserwacjach mikroskopowych w świetle spolaryzowanym (Rys. 107).

Tabela 20 Maksymalna rozpuszczalność celulozy mikrokrystalicznej w mieszaninie soli organicznych i DMSO, pod ciśnieniem atmosferycznym, w różnych temperaturach (T), wyrażone jako: ilość rozpuszczonej celulozy w przeliczeniu na 100 g rozpuszczalnika (R_1); ilość rozpuszczonej celulozy w przeliczeniu na 1 mol rozpuszczalnika (R_2); ilość moli rozpuszczalnika w przeliczeniu na 1 mol jednostek ogniwa strukturalnego D- anhydroglukopiranozy (R_3).

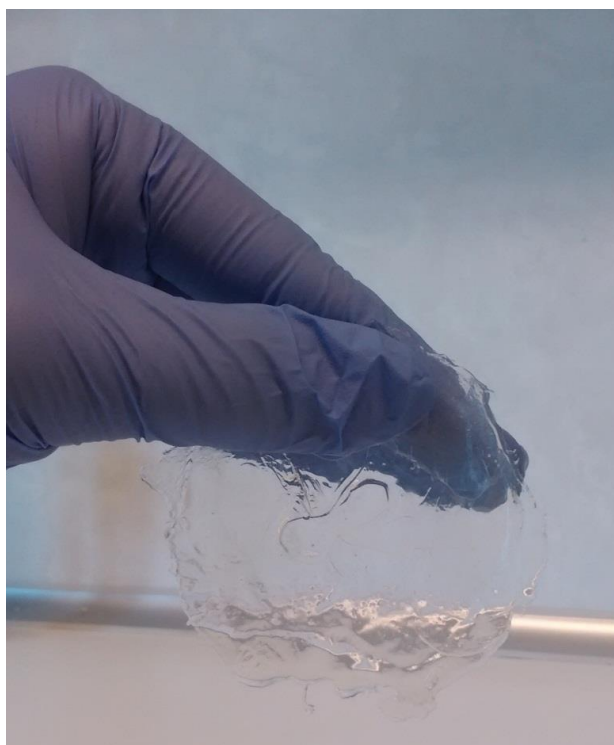
Rozpuszczalnik	Rozpuszczalność		
	R_1 (g/100g)	R_2 (g/mol)	R_3 (mol/mol)
T = 50°C			
DMSO + [C ₂ mim]Cl + [C ₂ mim][OAc], 5,0:1,5:3,5 mol/mol/mol	35	58	2,8
T = 75°C			
DMSO + [C ₂ mim]Cl + [C ₂ mim][OAc], 5,0:1,5:3,5 mol/mol/mol	35	57	2,8
T = 100°C			
DMSO + [C ₂ mim]Cl + [C ₂ mim][OAc], 5,0:1,5:3,5 mol/mol/mol	40	65	2,5



Rys. 108 Zależność rozpuszczalności celulozy (wyrażona jako procent masowy) w mieszaninie $[C_2C_{1im}]Cl + [C_2C_{1im}][OAc]$ (3,0:7,0 mol/mol) z dodatkiem DMSO od ilości dodanego DMSO w trzech różnych temperaturach: a) 50°C, b) 75°C oraz c) 100°C. Na wykresach oznaczono czerwoną ramką stężenie, dla którego osiągnięto maksymalną rozpuszczalność.

Regeneracja i ocena zregenerowanej celulozy

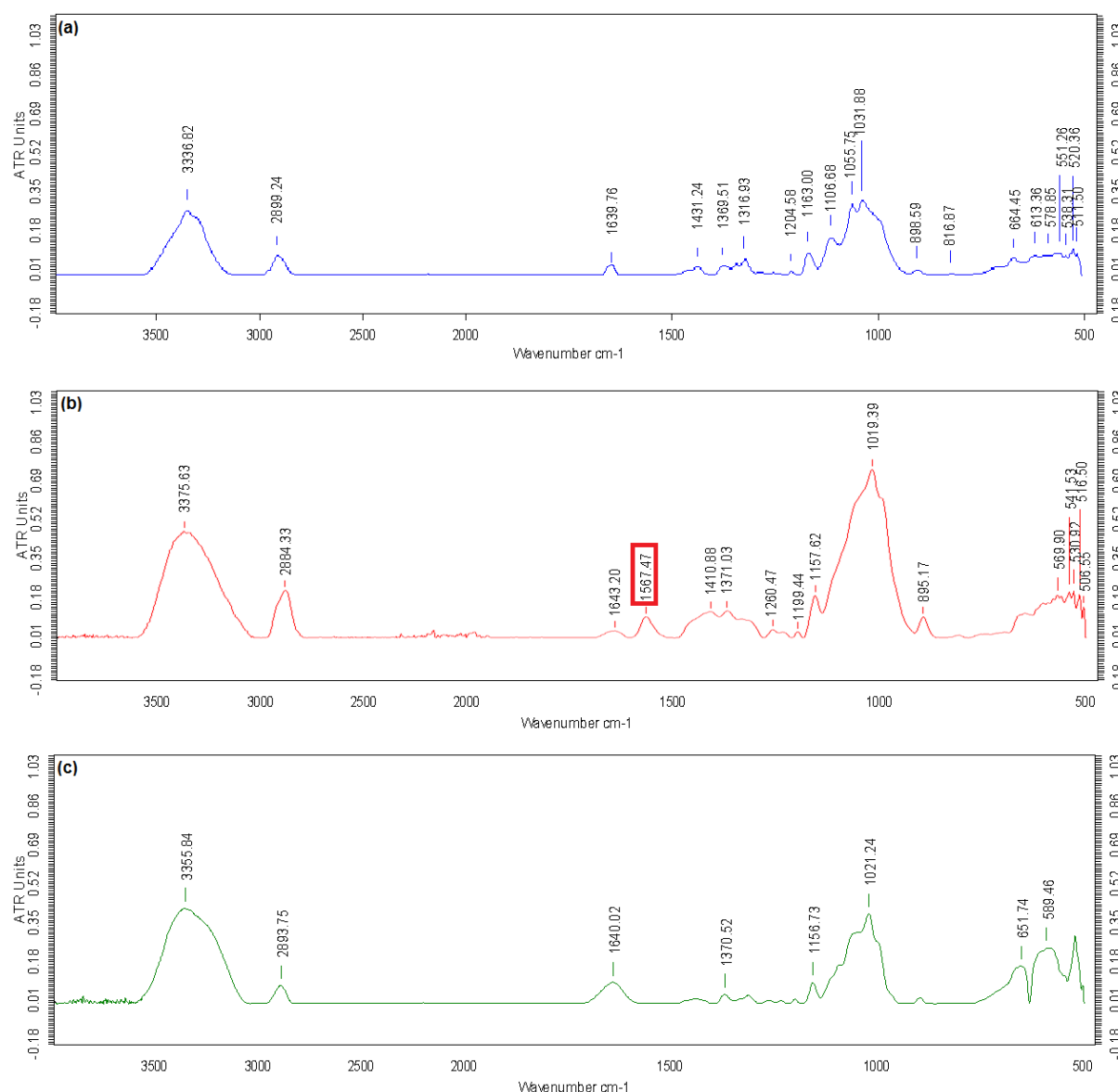
W celu dodatkowej charakterystyki wpływu sposobu prowadzenia procesu rozpuszczania na właściwości materiału celulozowego, rozpuszczana celuloza była poddawana regeneracji przez wytrącanie odpowiednim antyrozpuszczalnikiem. W zależności od obróbki której poddawano roztwór z rozpuszczoną celulozą, mogła być ona regenerowana w postaci proszku, bardzo podobnego wizualnie do materiału wyjściowego lub jak pokazano poniżej, w postaci cienkich i elastycznych błon (Rys. 109). Oprócz znaczących wizualnych różnic, oba materiały charakteryzowały się takimi samymi właściwościami.



Rys. 109 Celuloza zregenerowana poprzez dodatek wody do układu $[C_2C_{1im}]Cl + [C_2C_{1im}][OAc]$ + celuloza rozprowadzonego w cienkiej warstwy, a następnie przemywanie wytworzonego filmu wodą i dichlorometanem.

Proces regeneracji i przemywania zregenerowanej celulozy prowadzony był do całkowitego usunięcia śladów soli organicznych używanych do rozpuszczania. Stopień wymycia soli był oceniany na podstawie widm FT-IR. Przemywanie kontynuowano aż do całkowitego zaniku charakterystycznego pasma absorpcji przy 1568 cm^{-1} pochodzącego od soli organicznych i nie występującego w próbkach czystej celulozy (Rys. 110). Sygnał ten był więc traktowany jako wskaźnik czystości regenerowanego materiału. Otrzymane widma FT-IR celulozy są porównywalne z dostępnymi w literaturze dla biopolimeru po procesie rozpuszczania i regeneracji z mieszanin soli organicznych (cieczy jonowych). Pasma absorpcji w obszarze $3000\text{ do }3600\text{ cm}^{-1}$ mogą być przypisane drganiom rozciągającym $-OH$. Na widmie zarejestrowanym dla wyjściowej próbki celulozy, przed rozpuszczaniem i regeneracją, pasmo

przypisane drganiom rozciągającym C-H znajduje się przy 2898 cm^{-1} . To samo pasmo w przypadku celulozy regenerowanej jest natomiast przesunięte do 2885 cm^{-1} . W próbkach regenerowanej celulozy znacznemu zmniejszeniu uległa również intensywność pasma przy 1430 cm^{-1} , które zostało przypisane symetrycznym drganiom zginającym $-\text{CH}_2$. Kolejnym charakterystycznym pasmem, które uległo nieznacznemu przesunięciu w wyniku obróbki badanego materiału jest to pochodzące od drgań rozciągających wiązania $\beta(1-4)$ glikozydowego C-O-C. W przypadku celulozy regenerowanej znajduje się ono przy 896 cm^{-1} , podczas gdy dla materiału wyjściowego było to 900 cm^{-1} .

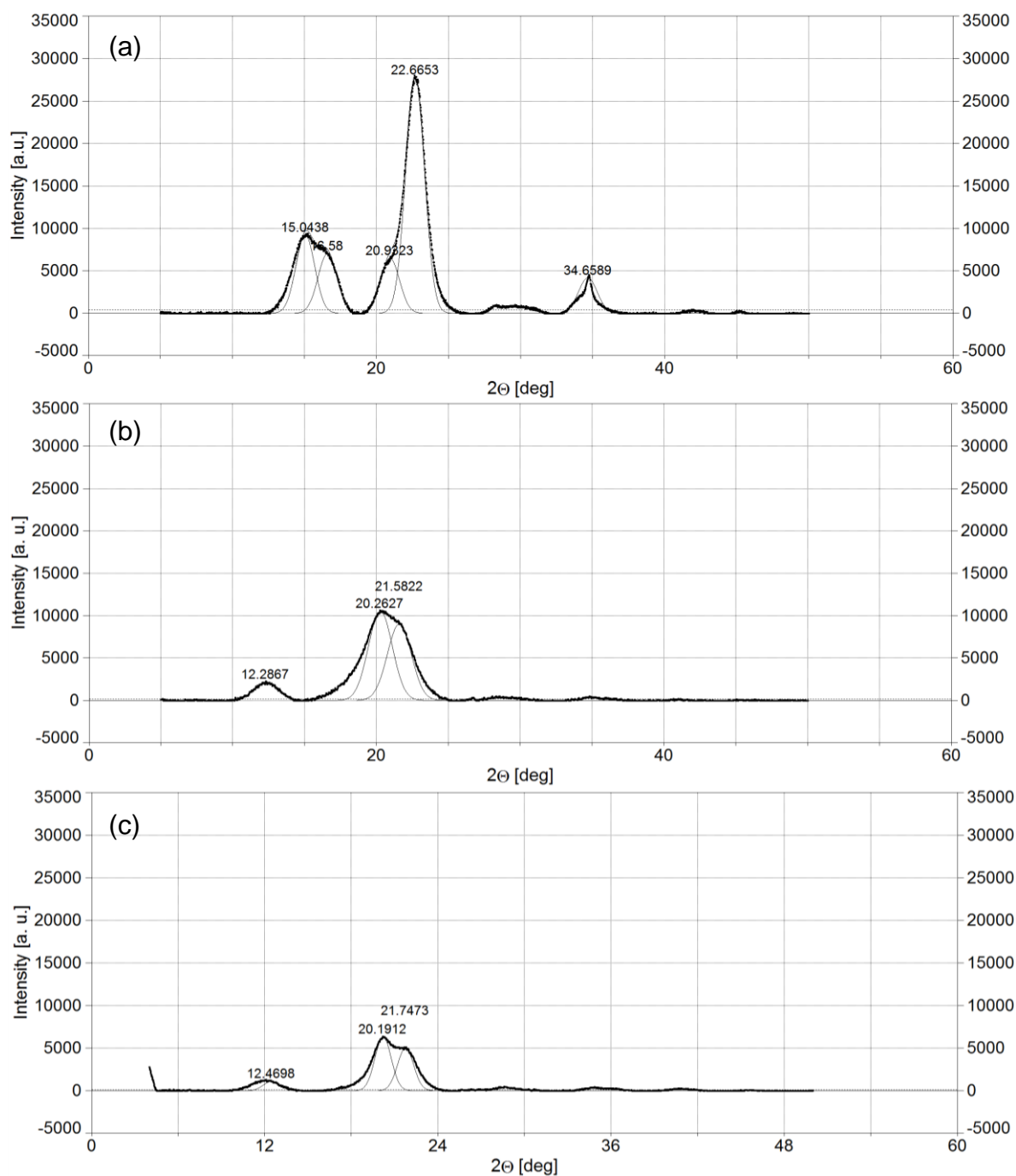


Rys. 110 Widma FT-IR: a) celulozy mikrokrystalicznej przed obróbką; b) celulozy regenerowanej z roztworu $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{Cl} + [\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OAc}]$ (3,0:7,0 mol/mol) po pierwszym przemyciu antyrozpuszczalnikiem – widoczne pasmo od soli organicznych; c) celulozy regenerowanej z roztworu $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{Cl} + [\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OAc}]$ (3,0:7,0 mol/mol) po dokładnym przemyciu antyrozpuszczalnikiem.

Drugą metodą oceny celulozy poddanej procesowi rozpuszczania i regeneracji była rentgenowska dyfraktometria proszkowa (pXRD). Celuloza charakteryzuje się budową mikrokrystaliczną, w której jej elementy ułożone są we włóknie w sposób uporządkowany. Poniżej zaprezentowano obrazy dyfrakcyjne zarejestrowane dla próbki wyjściowej celulozy mikrokrystalicznej oraz dla celulozy poddanej rozpuszczaniu i regeneracji w mieszaninie $[C_2C_{1im}]Cl + [C_2C_{1im}][OAc]$ (3,0:7,0 mol/mol) lub $[C_2C_{1im}]Cl + [C_2C_{1im}][OAc]$ (3,0:7,0 mol/mol) (Rys. 111). Widzimy na nim wyraźną różnicę pomiędzy strukturą krystaliczną celulozy przed i po obróbce polegającej na rozpuszczeniu i regeneracji. Poszczególne odmiany krystalograficzne celulozy różnią się od siebie przede wszystkim rodzajem sieci krystalicznej, układem wiązań wodorowych oraz równoległą lub antyrównoległą orientacją łańcuchów w sieci.³⁵⁸ Wyjściowy materiał charakteryzuje się strukturą krystaliczną typu I, która jest w rzeczywistości mieszaniną dwóch faz krystalicznych Ia i Ib.³⁵⁹ Jest to najczęściej występująca odmiana celulozy. W jej strukturze obserwujemy równoległe ułożenie łańcuchów, których poszczególne warstwy są utrzymywane razem poprzez silne oddziaływania van der Waalsa.³⁵⁸ Dekonwolucja dyfraktogramu celulozy wyjściowej pozwala na identyfikację refleksów charakterystycznych dla celulozy typu I: 15.1° , 16.6° (oba odpowiadają płaszczyźnie krystalograficznej 001) i 22.7° (odpowiadającej płaszczyźnie krystalograficznej 002). Natomiast dla wartości kąta 2Θ wynoszącej 34.7° obserwuje się dwa słabsze refleksy (płaszczyzna krystalograficzna 004). Stopień krystaliczności wyjściowego materiału celulozowego wynosił 76%.

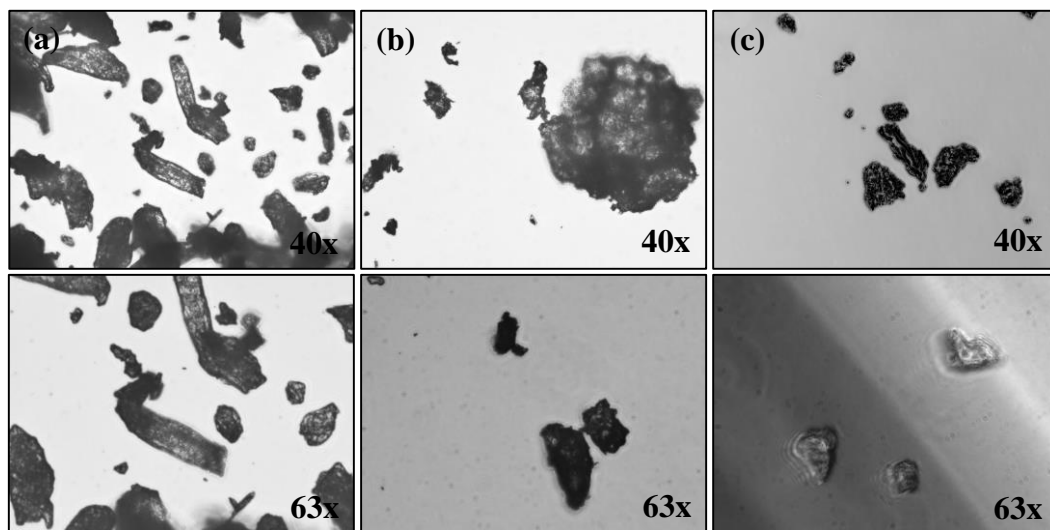
Obie próbki, które zostały poddane procesowi rozpuszczania i regeneracji prezentowały dyfraktogramy charakterystyczne dla celulozy II, z charakterystycznymi refleksami przy 12.3° and 20.3° . Główną różnicą pomiędzy celulozą I i II jest wzajemna orientacja sąsiadujących łańcuchów w jej strukturze. W przeciwieństwie do celulozy I, w celulozie II są one ułożone w sposób antyrównoległy. Celuloza II jest odmianą najstabilniejszą termodynamicznie, ale ma o wiele mniejszą wytrzymałość mechaniczną niż celuloza I. Przejście pomiędzy tymi dwiema odmianami na skutek procesu rozpuszczania i regeneracji jest znanym zjawiskiem,^{324,360,361,362} chociaż może wystąpić również na skutek procesu, w którym nie osiąga się prawdziwego rozpuszczenia celulozy, na przykład procesu merceryzacji.^{363,364,365} Obserwowana transformacja struktury krystalicznej celulozy nie musi zachodzić jedynie w przypadku całkowitego rozpuszczania badanego materiału, ale może zachodzić również w przypadku tworzenia się roztworów anizotropowych dla najwyższych stężeń celulozy w wizualnie klarownych mieszaninach (Rys. 112).

Dodatek DMSO do mieszaniny soli organicznych działających jako rozpuszczalnik, nawet w ilościach odpowiadających 50 mol% (DMSO + [C₂C₁im]Cl + [C₂C₁im][OAc] 5,0:1,5:3,5 mol/mol/mol), nie wpływa w znaczący sposób na wygląd otrzymywanych dyfraktogramów regenerowanej celulozy. Nie zmienia się odmiana krystalograficzna ani stopień krystaliczności, który dla próbek zregenerowanych z układów nie zawierających DMSO wyniósł 54%, a dla układów z DMSO 56%.



Rys. 111 Dyfraktogramy zarejestrowane metodą pXRD dla: a) celulozy mikrokrystalicznej przed obróbką; b) celulozy regenerowanej z roztworu [C₂C₁im]Cl + [C₂C₁im][OAc] (3,0:7,0 mol/mol); c)) celulozy regenerowanej z roztworu DMSO + [C₂C₁im]Cl + [C₂C₁im][OAc] (5,0:1,5:3,5 mol/mol/mol).

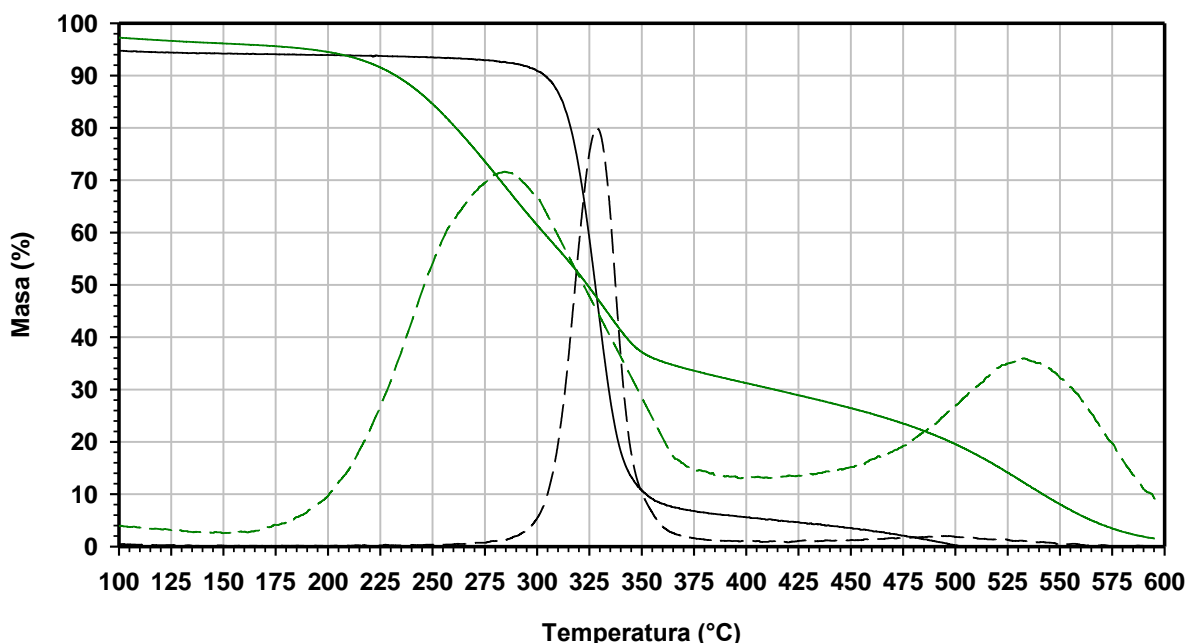
Podobnie, obserwacje przeprowadzone za pomocą mikroskopu optycznego (Rys. 112) wskazują, że struktura regenerowanej celulozy wykazuje zupełnie inną morfologię w porównaniu z wyjściową celulozą. Po regeneracji z roztworów opartych na solach organicznych, materiał celulozowy wygląda bardziej jednorodnie. Porównując zarówno zdjęcia wykonane w 40x, jak i w 63x powiększeniu widzimy, że uwidocznione struktury sugerują utratę specyficznej struktury ściany komórkowej natywnych włókien po rozpuszczeniu i regeneracji.



Rys. 112 Obrazy z mikroskopu optycznego (zarejestrowane przy powiększeniu 40x i 63x): a) celulozy mikrokrystalicznej przed obróbką; b) celulozy regenerowanej z roztworu $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{Cl} + [\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OAc}]$ (3,0:7,0 mol/mol); c) celulozy regenerowanej z roztworu $\text{DMSO} + [\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{Cl} + [\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OAc}]$ (5,0:1,5:3,5 mol/mol/mol).

Kolejną analizą przeprowadzoną w celu porównania właściwości celulozy mikrokrystalicznej przed obróbką oraz po procesie rozpuszczania i regeneracji było badanie stabilności termicznej metodą analizy termogravimetrycznej (TGA). Uzyskane termogramy oraz ich pochodne zostały przedstawione na poniższym wykresie zależności masy próbki od temperatury (Rys. 113). Po początkowym odparowaniu wilgoci i resztkowych zanieczyszczeń lotnymi rozpuszczalnikami, obecnych w próbkach, zachodzącym w temperaturach poniżej 100°C , obie próbki wykazują złożony profil rozkładu. Różnica w kształtach obu krzywych wskazuje na różne struktury morfologiczne celulozy w badanych próbkach. Kształt obu krzywych sugeruje dwustopniowy profil rozkładu,³⁰⁶ przy czym termogram wyjściowej celulozy, nie poddanej procesom rozpuszczania i regeneracji wykazuje wyraźnie bardziej strome nachylenie dla pierwszego etapu rozkładu. Temperatura początku rozpadu próbki dla każdego etapu rozpadu wynosiła 328 i 474°C dla wyjściowej celulozy i 231 i 512°C dla próbki po procesie rozpuszczania i regeneracji. Proces rozpuszczania i regeneracji celulozy

w mieszaninach soli organicznych zmniejsza zatem do pewnego stopnia jej stabilność termiczną, a rozpad materiału zaczyna się w niższej temperaturze niż ma to miejsce w przypadku związku wyjściowego. W przypadku temperatur początku rozpadu pierwszych 5% próbki, $T_{5\% \text{onset}}$ dla celulozy wyjściowej wynosi 297°C , a dla celulozy regenerowanej 201°C . Próbkę rozpada się jednak wolniej, drugi etap rozkładu zachodzi w nieco wyższej temperaturze. Ponadto w temperaturze około 560°C , w której rozkładowi uległo 100% próbki celulozy pierwotnej, masa celulozy regenerowanej wynosi ciągle ponad 5% masy początkowej próbki.



Rys. 113 Porównanie stabilności termicznej między celulozą mikrokrystaliczną przed obróbką (kolor czarny) i celulożą regenerowaną z roztworu $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{Cl} + [\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{OAc}]$ (3,0:7,0 mol/mol) (kolor zielony). Linie ciągłe prezentują ubytek masy, natomiast linie przerywane pierwszą pochodną po masie w funkcji temperatury.

Ostatnim parametrem wyznaczonym w celu określenia wpływu procesu rozpuszczania celulozy mikrokrystalicznej w mieszaninach soli organicznych był stopień polimeryzacji (DP). Stopień polimeryzacji celulozy wywiera wpływ na wytrzymałość materiałów celulozowych i zależy głównie od źródła celulozy i od obróbki, której została wcześniej poddana. Jest to również ważna cecha w kontekście rozpuszczania celulozy, ponieważ im wyższa wartość DP celulozy, tym trudniejsza jest ona do rozpuszczenia ze względu na wyższą wytworzoną entropię rozpuszczania.³²⁴ Wartości DP wyznaczone dla wyjściowej celulozy zastosowanej w niniejszych badaniach wynosił 124. Wartości wyznaczone dla celulozy regenerowanej po rozpuszczeniu w różnych solach organicznych oraz ich mieszaninach, w różnych temperaturach, zostały przedstawione w poniższej tabeli (Tabela 21).

Tabela 21 Średni stopień polimeryzacji celulozy (o pierwotnym stopniu polimeryzacji 124) po rozpuszczeniu i regeneracji przy użyciu różnych soli organicznych lub ich mieszanin, jako rozpuszczalników i w różnych temperaturach (T).

Ciecz jonowa/ mieszanina cieczy jonowych użyta do rozpuszczania celulozy	Stopień polimeryzacji materiału rozpuszczonego w temperaturze T		
	T = 323 K	T = 348 K	T = 373 K
[C ₂ mim]Cl + [C ₂ mim][OAc], 30:70 mol/mol	116	104	77
[C ₂ mim]Cl + [C ₄ mim]Cl 51:49 mol/mol	111	86	74
[C ₂ mim]Cl	-	-	74
[C ₄ mim]Cl	-	-	74
[C ₂ mim][OAc]	114	105	77

We wszystkich zbadanych przypadkach, wzrost temperatury rozpuszczania prowadzi do zmniejszenia stopnia polimeryzacji regenerowanej celulozy. Zależność tą potwierdzono również dla czystych soli [C₂C₁im]Cl i [C₄C₁im]Cl po przeprowadzeniu eksperymentów rozpuszczania w 90°C, po których zregenerowana celuloza wykazywała stopień polimeryzacji odpowiednio 87 i 85. Wartości DP uzyskane dla próbek rozpuszczanych w najniższej testowanej temperaturze (50°C) są bardzo zbliżone do wartości wyjściowej (DP = 124) oznaczonej dla celulozy mikrokrystalicznej nie poddawanej procesowi rozpuszczania. Warto zauważyć, że wartości DP po rozpuszczaniu w mieszaninie [C₂C₁im]Cl + [C₂C₁im][OAc] (3,0:7,0 mol/mol) są zbieżne z wartościami uzyskanymi dla próbek rozpuszczanych w czystej soli [C₂C₁im][OAc], we wszystkich badanych temperaturach. W przypadku obróbki za pomocą mieszaniny soli zawierających wyłącznie anion chlorkowy (tj. czysty [C₂C₁im]Cl, [C₄C₁im]Cl oraz ich mieszanina eutektyczna), spadek DP jest wyraźnie wyższy niż w przypadku układów zawierających anion octanowy. Uzyskane dane potwierdzają, że rodzaj rozpuszczalnika oraz temperatura prowadzenia procesu mają kluczowy wpływ na zmianę stopnia polimeryzacji materiału, który otrzymujemy po rozpuszczaniu i regeneracji danego materiału.³²⁴

2.2 Elektrolity w barwnikowych ogniwach słonecznych

Drugim wybranym zastosowaniem soli organicznych, dla którego przetestowano potencjalne korzyści płynące z zastosowania mieszanin zamiast pojedynczych, czystych związków było tworzenie elektrolitów do barwnikowych ogniw słonecznych (DSSC). Ciecze jonowe, czyli sole organiczne charakteryzujące się temperaturą topnienia poniżej 100°C, znane są jako stabilne elektrolity w ogniwach barwnikowych od wielu lat, głównie ze względu na swoją stabilność elektrochemiczną oraz nietożność wynikającą z ich niskiej prężności par.

Najwydajniejsze z dotychczas uzyskiwanych ogniw otrzymywane są z użyciem cieczy jonowych charakteryzujących się umiarkowaną stabilnością elektrochemiczną, małymi rozmiarami jonów, niską lepkością i wynikającą z niej wysoką przewodnością.³¹⁸ Celem tej części prowadzonych badań było otrzymanie nowych mieszanin soli organicznych, pozostających w stanie ciekłym w temperaturze pokojowej, o zaplanowanych wartościach stabilności termicznej, stabilności elektrochemicznej oraz lepkości, które mogłyby spełniać funkcję nowych, niepalnych, nietlonych oraz stabilnych termicznie elektrolitów w barwnikowych ogniwach słonecznych DSSC.

W poniższym rozdziale przedstawiono wyniki analizy istotnych właściwości zsyntetyzowanych czystych soli organicznych oraz wytworzonych z nich mieszanin. Zaprezentowano również podstawowe rezultaty charakterystyki prądowo-napięciowej oraz testów przyspieszonego starzenia barwnikowych ogniw fotowoltaicznych skonstruowanych z wykorzystaniem mieszanin nowych soli organicznych. Sole zostały wybrane ze względu na temperaturę topnienia poniżej temperatury pokojowej, stosunkowo niską lepkość, a także swoją wysoką stabilność termiczną i elektrochemiczną. Związki wyjściowe wybrane do wytworzenia mieszanin były zupełnie nowymi solami, nie testowanymi dotychczas w ogniwach DSSC, charakteryzowały się obecnością w cząsteczce anionu cyjanodifluoro(trifluorometylo)boranowego $[\text{CF}_3\text{BF}_2(\text{CN})]^-$. Został on wybrany ze względu na wprowadzanie do soli pożądanymi właściwościami, takimi jak hydrofobowość, stabilność elektrochemiczna oraz obniżanie temperatury topnienia i lepkości.¹⁹² Oprócz soli zawierających anion obniżający lepkość, w mieszaninach stosowane były również sole imidazoliowe z anionem jodkowym, ze względu na fakt, że wysokie stężenie jodków korzystnie wpływa na przenoszenie ładunków przez parę redoks (I/I_3^-) w elektrolicie. W poniższej tabeli przedstawiono najważniejsze właściwości czystych soli używanych do wytworzenia mieszanin do zastosowania jako składniki elektrolitów w DSSC (Tabela 22).

Tabela 22 Temperatura topnienia (T_{top}), stabilność termiczna, wyrażona jako procentowy ubytek masy podczas 10h wygrzewania w temperaturze 85°C (Δm) oraz lepkość w temperaturze 23°C zmierzone dla czystych soli organicznych używanych do przygotowywania elektrolitów.

	[C ₁ C _{1im}]I	[C ₂ C _{1im}]I	[C ₂ C _{1im}] [B(CN) ₄]	[C ₂ C _{1im}] [CF ₃ BF ₂ (CN)]	[C ₁ C _{3im}] [CF ₃ BF ₂ (CN)]	[C ₄ C _{1im}] [CF ₃ BF ₂ (CN)]	[C ₂ C ₁ C _{1im}] [CF ₃ BF ₂ (CN)]
Stan skupienia, T = 20°C	Ciało stałe	Ciało stałe	Ciecz	Ciecz	Ciecz	Ciecz	Ciecz
T_{top} (°C)	81	83	10	n.o.	n.o.	n.o.	-37
Δm (%)	0,8%	0,5%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%	0,0%
η , T = 20°C (mPa s)	-	-	19,78	16,74	16,93	17,31	16,80

n.o. – związki ciekłe w temperaturze pokojowej, temperatura topnienia nieobserwowana w zakresie od -80 do 50°C.

Oprócz soli z anionem jodkowym, wszystkie pozostałe były cieczami w temperaturze pokojowej, charakteryzującymi się bardzo niską jak na te grupę związków lepkością. Sole jodkowe były ciałami stałymi w temperaturze pokojowej, ich temperatura topnienia była bardzo zbliżona, zwiększała się jedynie nieznacznie wraz ze wzrostem długości łańcucha bocznego w kationie. W temperaturze pokojowej lepkość soli w stanie ciekłym, w każdym przypadku była niższa niż 20 mPa·s. Lepkość soli z anionem cyjanodifluoro-(trifluorometylo)boranowym wzrasta przy zwiększającej się długości łańcucha alkilowego w kationie, tak jak oczekiwano ze względu na wzrost oddziaływań Van der Waalsa oraz zmniejszonej swobodnej rotacji większych kationów. Wysoka lepkość soli organicznych używanych jako rozpuszczalnik w elektrolitach w barwnikowych ogniach słonecznych spowalnia proces regeneracji barwnika, co prowadzi do mniej wydajnych urządzeń. Niska lepkość jest bardzo pożądana w przypadku związków wchodzących w skład elektrolitów.

Zsyntetyzowane i scharakteryzowane sole organiczne zastosowano następnie do wytworzenia nowych mieszanin. Badane układy były mieszaninami dwu- i trójskładnikowymi czterojonowymi oraz z pięcioma różnymi jonami w układzie. Każda mieszanina zawierała co najmniej jedną sól z anionem jodkowym oraz jedną sól z anionem cyjanodifluoro-(trifluorometylo)boranowym lub w przypadku referencyjnego elektrolitu anion tetracyjanoboranowy. Początkowo do testów wybrano mieszaniny zawierające, oprócz soli obniżającej lepkość układu, dwie różne sole z anionem jodkowym (E1-E4). Wyboru składu mieszanin dokonano ze względu na skład elektrolitu stosowanego jako referencyjny (REF). Ze względu na większe

obniżenie lepkości, drugą zbadaną serią elektrolitów były mieszaniny dwuskładnikowe – czterojonowe, zawierające tylko jeden rodzaj soli z anionem jodkowym (E5-E8). Szczegółowy skład mieszanin wybranych do wytworzenia elektrolitów przedstawiono w poniższej tabeli (Tabela 23).

Tabela 23 Szczegółowy skład mieszanin soli organicznych wybranych do wytworzenia elektrolitów.

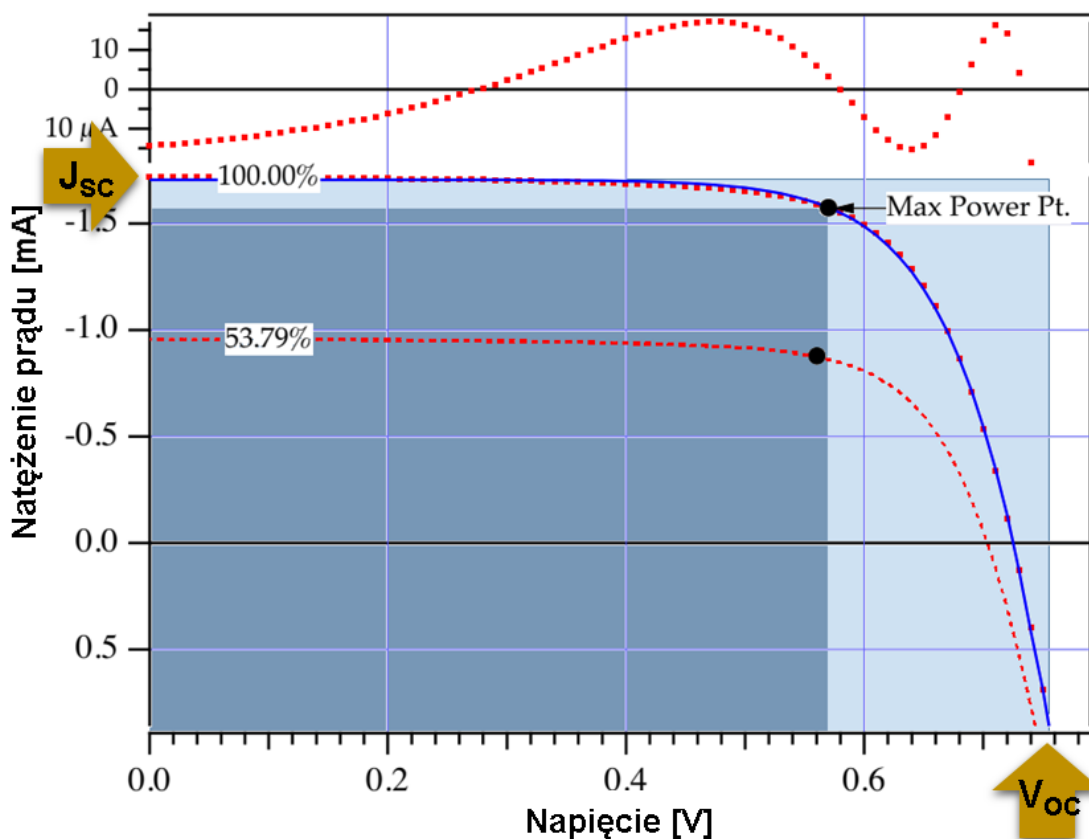
Elektrolit	Sól 1	Sól 2	Sól 3	Stosunek molowy sól1:sól2:sól3 (mol/mol/mol)
REF	[C ₂ C ₁ im][B(CN) ₄]	[C ₁ C ₁ im]I	[C ₂ C ₁ im]I	4:3:3
E1	[C ₂ C ₁ im][CF ₃ BF ₂ (CN)]	[C ₁ C ₁ im]I	[C ₂ C ₁ im]I	4:3:3
E2	[C ₁ C ₃ im][CF ₃ BF ₂ (CN)]	[C ₁ C ₁ im]I	[C ₂ C ₁ im]I	4:3:3
E3	[C ₄ C ₁ im][CF ₃ BF ₂ (CN)]	[C ₁ C ₁ im]I	[C ₂ C ₁ im]I	4:3:3
E4	[C ₂ C ₁ C ₁ im][CF ₃ BF ₂ (CN)]	[C ₁ C ₁ im]I	[C ₂ C ₁ im]I	4:3:3
E5	[C ₂ C ₁ im][CF ₃ BF ₂ (CN)]	[C ₁ C ₁ im]I	-	1:1:0
E6	[C ₁ C ₃ im][CF ₃ BF ₂ (CN)]	[C ₁ C ₁ im]I	-	1:1:0
E7	[C ₄ C ₁ im][CF ₃ BF ₂ (CN)]	[C ₁ C ₁ im]I	-	1:1:0
E8	[C ₂ C ₁ C ₁ im][CF ₃ BF ₂ (CN)]	[C ₁ C ₁ im]I	-	1:1:0

W celu wytworzenia ostatecznych elektrolitów, które były testowane w przygotowanych ogniwach, w każdej mieszaninie soli organicznych rozpuszczono dodatki takie jak jod (I₂), N-butylobezimidazol (NBB) oraz tiocyjanian guanidyny (GuSCN) w ilościach odpowiadających ułomkom molowym, odpowiednio 0,04; 0,08 i 0,01. Ogniwa DSSC wykorzystujące te elektrolity (kodowane tak, jak opisano powyżej) wraz z dwoma barwnikami organicznymi, powszechnie stosowanymi w ogniwach DSSC (XY1 i Y123) wytworzono zgodnie z opisem przedstawionym w rozdziale poświęconym metodyce badań (3.3 Przygotowanie barwnikowego ogniwa słonecznego, str. 86). Dla każdego skonstruowanego urządzenia przeprowadzono charakterystykę prądowo-napięciową (I-V), w temperaturze 25°C i w oświetleniu o natężeniu 100 mW·cm⁻² lub 54 mW·cm⁻², o rozkładzie widmowym energii AM 1.5. Uzyskane parametry fotowoltaiczne zostały przedstawione w tabeli poniżej (Tabela 24).

Tabela 24 Natężenie prądu zwarcia (J_{SC}), napięcie obwodu otwartego (V_{OC}), współczynnik wypełnienia (FF) oraz wydajność fotokonwersji (PCE) wyznaczone dla DSSC z elektrolitami opartymi o mieszaniny soli organicznych, dla dwóch różnych barwników i dwóch intensywności światła.

Elektrolit	Barwnik	Intensywność światła (%)	J_{SC} ($\text{mA} \cdot \text{cm}^{-3}$)	V_{OC} (V)	FF	PCE (%)
REF	Y123	100	10,33	0,692	0,73	5,19
		54	5,84	0,687	0,75	5,51
	XY1	100	10,53	0,701	0,73	5,38
		54	6,01	0,695	0,75	5,79
E1	Y123	100	10,58	0,727	0,70	5,37
		54	5,91	0,715	0,72	5,58
	XY1	100	10,76	0,725	0,72	5,59
		54	5,98	0,713	0,73	5,70
E2	Y123	100	9,96	0,748	0,69	5,00
		54	5,51	0,739	0,72	5,36
	XY1	100	10,16	0,741	0,71	5,34
		54	5,76	0,730	0,72	5,60
E3	Y123	100	9,87	0,718	0,66	4,67
		54	5,52	0,714	0,69	5,03
	XY1	100	9,74	0,703	0,66	4,53
		54	5,45	0,698	0,70	4,88
E4	Y123	100	10,13	0,724	0,73	5,20
		54	5,71	0,715	0,74	5,40
	XY1	100	10,53	0,710	0,73	5,42
		54	6,01	0,705	0,75	5,79
E5	Y123	100	11,89	0,678	0,71	5,57
		54	5,97	0,675	0,77	5,68
	XY1	100	12,68	0,684	0,72	6,20
		54	6,77	0,673	0,76	6,39
E6	Y123	100	12,55	0,703	0,67	5,91
		54	6,31	0,694	0,75	6,06
	XY1	100	12,82	0,691	0,71	6,27
		54	6,70	0,683	0,80	6,74
E7	Y123	100	9,84	0,697	0,73	4,99
		54	5,80	0,691	0,74	5,42
	XY1	100	10,13	0,686	0,71	4,91
		54	5,98	0,678	0,74	5,54
E8	Y123	100	12,16	0,683	0,72	5,97
		54	6,45	0,687	0,81	6,63
	XY1	100	13,57	0,671	0,74	6,73
		54	6,96	0,668	0,82	7,04

Z charakterystyki prądowo-napięciowej można odczytać wartość napięcia obwodu otwartego (V_{OC}) oraz gęstość prądu zwarcia (J_{SC}) (Rys. 114). Standardowy potencjał redoks elektrolitu jest wartością stałą, dlatego wartość uzyskiwanego napięcia obwodu otwartego dla danego elektrolitu również powinna być wartością stałą. W przypadku zbadanych elektrolitów wyznaczone wartości V_{OC} różnią się od siebie nieznacznie w zależności od zastosowanego barwnika i natężenie światła dla którego prowadzono pomiar, jednak różnice te nie są większe niż 20 mV.



Rys. 114 Przykładowa charakterystyka prądowo-napięciowa naświetlanego ogniwa DSSC o powierzchni aktywnej $0,16 \text{ cm}^2$ z elektrolitem E1 i barwnikiem XY1.

Kolejnym wyznaczanym parametrem, była gęstość prądu zwarcia (J_{SC}). Definiuje się ją jako prąd, który został wygenerowany po przyłożeniu do ogniwa napięcia o wartości 0 V, w przeliczeniu na jednostkę powierzchni aktywnej tego ogniwa. W przypadku idealnego ogniwa jest to maksymalna wartość prądu wytworzonego przez dane ogniwo podczas oświetlania. Wartość gęstości prądu zwarcia jest ściśle związana z lepkością stosowanego elektrolitu, ponieważ zależy od wydajności procesu przenoszenia elektronów, który w nim zachodzi. W przypadku tego parametru widzimy wyraźnie, że wyższa lepkość elektrolitów zawierających dwie sole z anionem jodkowym spowodowała obniżenie się wartości J_{SC} dla

elektrolitów E1-E4, względem analogicznych elektrolitów E5-E8 zawierających tylko jedną sól jodkową (Tabela 24).

Jednym z najważniejszych parametrów wyznaczanych dla badanego ogniwa jest współczynnik wypełnienia (FF). Jest on definiowany jako stosunek maksymalnej wygenerowanej w ogniwie mocy (P_{MAX}) do maksymalnej mocy teoretycznej. Teoretyczną moc ogniwa można wyznaczyć jako iloczyn napięcia prądu otwartego oraz natężenia prądu zwarcia danego ogniwa:

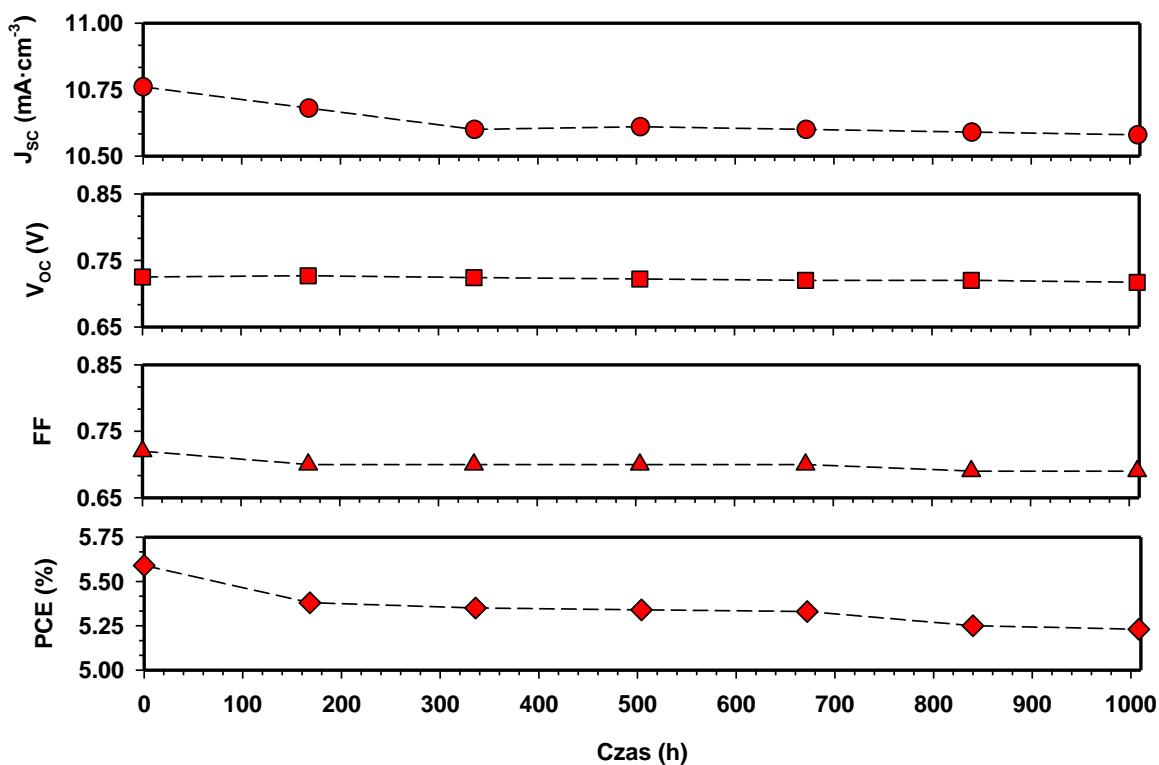
$$FF = \frac{P_{MAX}}{J_{SC} \cdot V_{OC}}$$

Wartość współczynnika napełnienia charakteryzuje kształt wykresu zależności mocy ogniwa od przyłożonego napięcia (Rys. 114). Wyższe wartości FF wskazują na bardziej zbliżony do prostokąta kształt charakterystyki prądowo-napięciowej. W przypadku badanych ogniw, wartość współczynnika napełnienia wahała się od 0,66 dla elektrolitu E3 w ogniwie z barwnikiem XY1 do 0,74 dla elektrolitu E8 również w ogniwie z barwnikiem XY1. Wartości FF były zawsze wyższe w przypadku charakterystyki prowadzonej w warunkach częściowego nasłonecznienia i przy natężeniu światła $50 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ dla ogniwa E8 i barwnika XY1 uzyskano wartość FF wynoszącą 0,82.

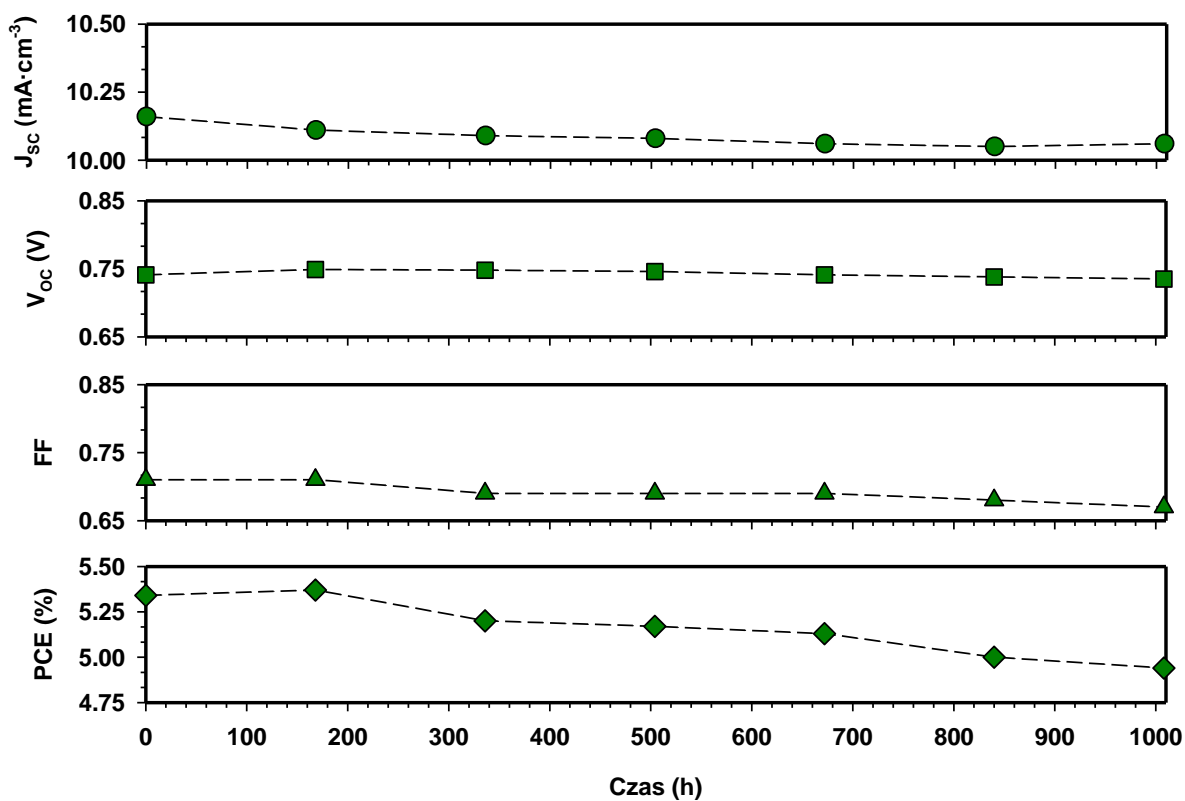
Analizując wyniki otrzymane dla wszystkich zbadanych ogniw widzimy, że rodzaj kationu obecnego w elektrolicie nie ma dużego wpływu na wydajność urządzenia. Wszystkie sole użyte do wytworzenia badanych elektrolitów charakteryzowały się zbliżoną lepkością. We wszystkich zbadanych przypadkach, barwnik XY1 dawał nieznacznie lepsze wyniki niż zbliżony strukturalnie barwnik Y123. Wydajności ogniw E1-E4 były zbliżone do wyznaczonych wydajności elektrolitu referencyjnego (Tabela 24). W ich przypadku, najwyższa wydajność fotokonwersji przy natężeniu światła $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, dla barwnika Y123 wynosiła 5,37% (wartość dla elektrolitu referencyjnego: 5,19%), a dla barwnika XY1 – 5,59% (wartość dla elektrolitu referencyjnego: 5,38%). Najwyższe wydajności w obu przypadkach uzyskano dla ogniw z elektrolitem E1. Zmniejszając ilość soli z anionem jodkowym obecnych w elektrolicie, zmniejszyła się ilość jonów obecnych w roztworze oraz lepkość elektrolitu. Z tego względu w przypadku elektrolitów E5-E8 uzyskane wartości gęstości prądu zwarcia oraz wydajności fotokonwersji były wyższe niż dla analogicznych elektrolitów E1-E4 (Tabela 24). W tym przypadku, najwyższą wydajność fotokonwersji, przy natężeniu światła $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$, uzyskano dla elektrolitu E8. Dla barwnika Y123 wynosiła ona 5,97% (wartość dla

analogicznego elektrolitu z dwoma solami jodkowymi E4: 5,35%), a dla barwnika XY1 aż 6,73% (wartość dla elektrolitu z dwoma solami jodkowymi: 5,42%). Spośród wszystkich przetestowanych elektrolitów, najniższą wydajność fotokonwersji w swoich grupach wykazywały elektrolity E3 i E7 zawierające jako sól obniżającą lepkość związek z najdłuższym łańcuchem bocznym w kationie, zawierającym 4 atomy węgla.

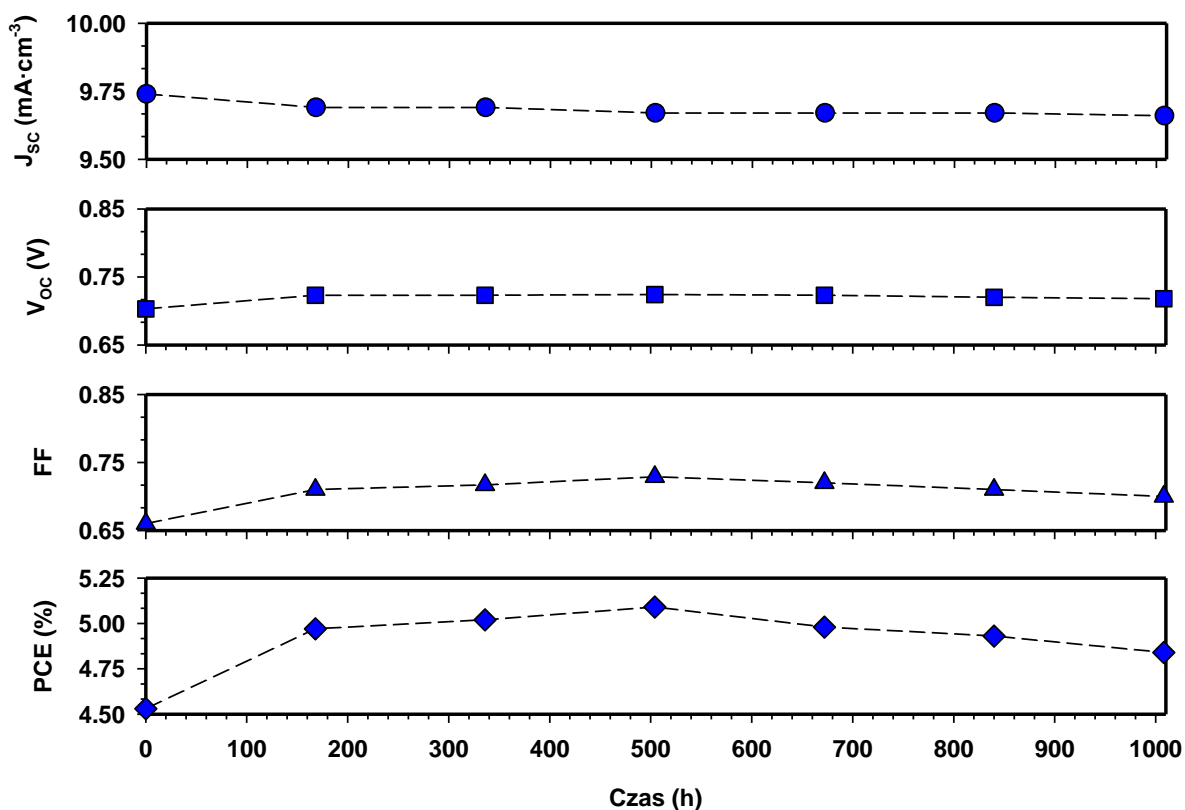
Dodatkowo, w celu zbadania długoterminowej stabilności ogniw z elektrolitami wytworzonymi na bazie zsyntetyzowanych nowych soli organicznych, zostały one poddane testom przyspieszonego starzenia. Przygotowane w tym celu ogniwa zawierające elektrolity E1-E8 oraz barwnik XY1 były przechowywane pod stałym oświetleniem o rozkładzie widmowym energii AM 1.5G i natężeniu $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ przez 1000 godzin. Okresowo przeprowadzana charakterystyka prądowo-napięciowa każdego badanego ogniwa wykazała ich bardzo dobrą stabilność, co zostało pokazane na poniższych wykresach (Rys. 115 – Rys. 122). W badanym okresie wartość J_{SC} badanych ogniw praktycznie nie uległa zmianie, zaobserwowano natomiast niewielkie pogorszenie zarówno V_{OC} (obniżenie o co najwyżej 20 mV) oraz współczynnika napełnienia. Pomimo, że zmiany te były niewielkie, spowodowały one zmniejszenie wydajności badanych ogniw w stosunku do wartości wyjściowych. Obniżenia te nie były jednak większe niż do około 92% wyjściowej wydajności po ponad 1000 h prowadzenia testów starzeniowych. Udowodniono więc, że elektrolity na bazie soli z anionem cyjanodifluoro(trifluorometylo)boranowym $[\text{CF}_3\text{BF}_2(\text{CN})]^-$ pozwalają na skonstruowanie bardzo stabilnych barwnikowych ogniw słonecznych. Wyniki dla najstabilniejszego elektrolitu (E4), świadczą o zachowaniu przez niego niemalże 96% pierwotnej wydajności po 1000h testu starzeniowego. Wynik ten jest wyższy niż najlepszy uzyskany dotychczas dla elektrolitu wytworzonego na bazie soli organicznych, który w podobnym czasie i warunkach zachował około 93% swojej wyjściowej wydajności.³²⁰



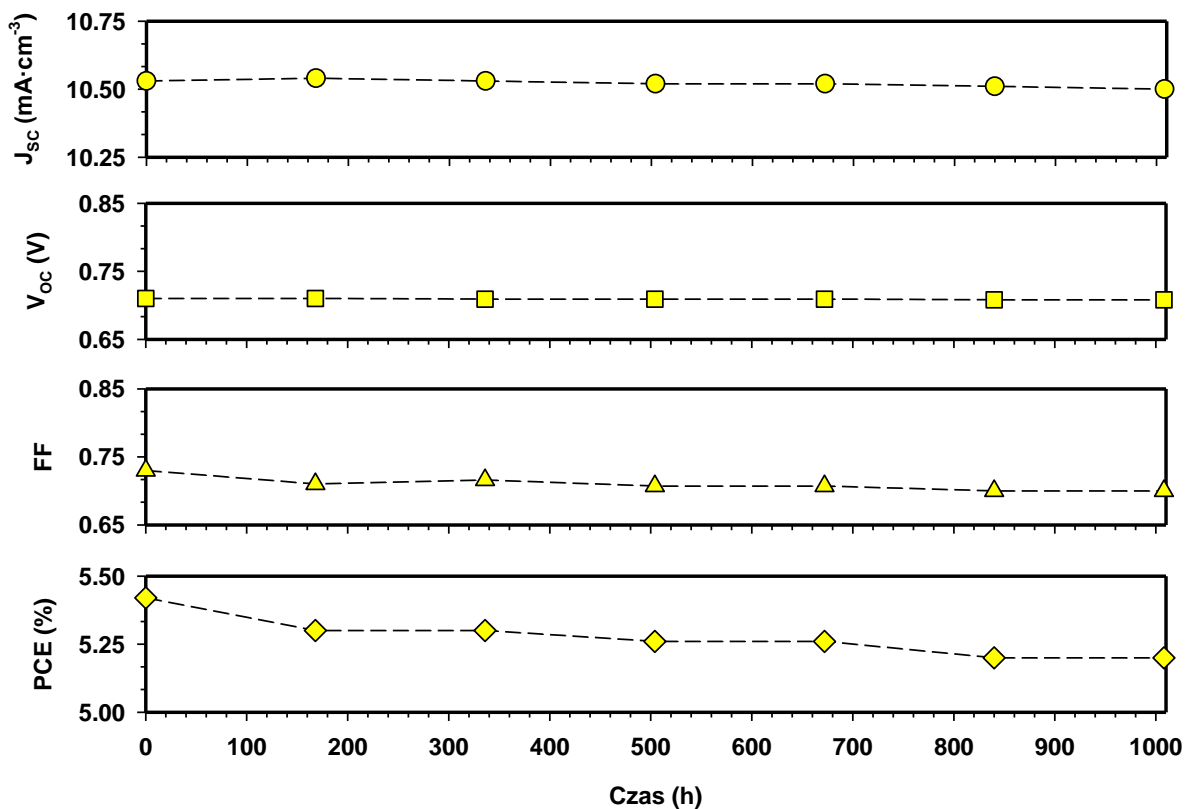
Rys. 115 Zmiana w czasie parametrów charakteryzujących ogniwo zawierające barwnik XY1 oraz elektrolit E1, przechowywane pod stałym oświetleniem o rozkładzie widmowym energii AM 1.5G i natężeniu $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.



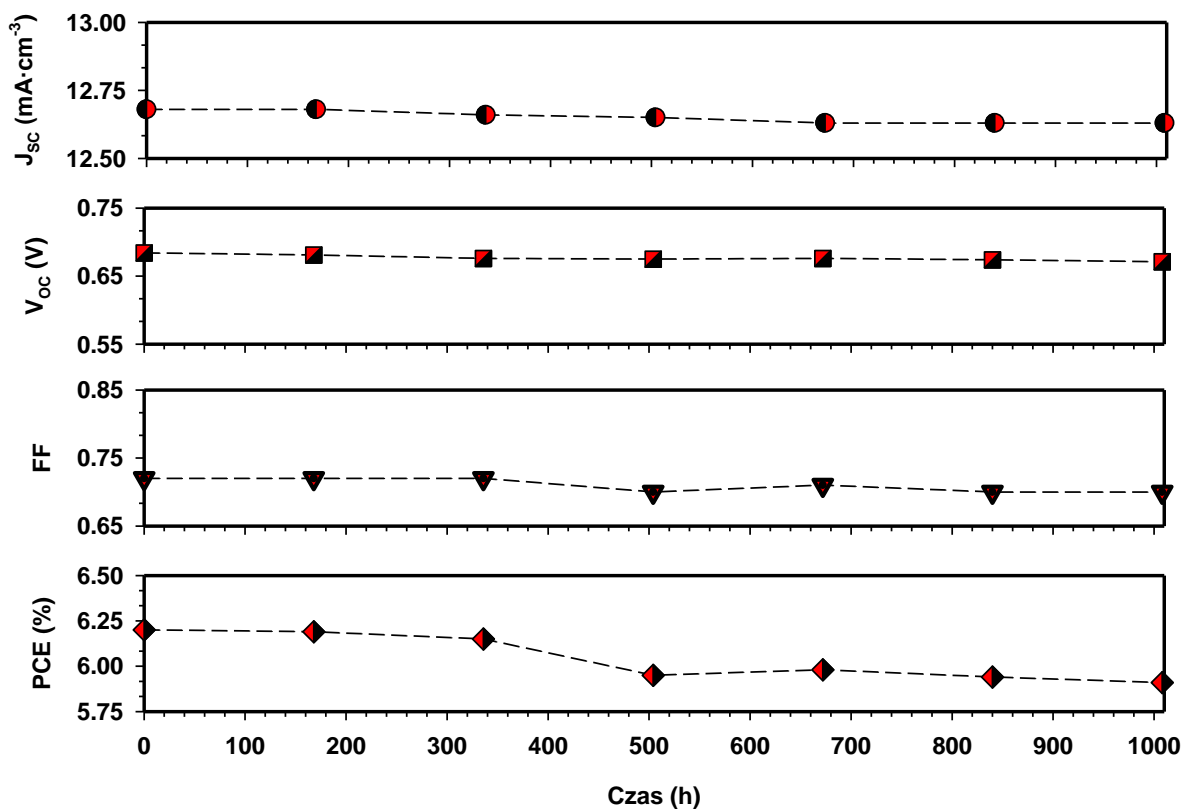
Rys. 116 Zmiana w czasie parametrów charakteryzujących ogniwo zawierające barwnik XY1 oraz elektrolit E2, przechowywane pod stałym oświetleniem o rozkładzie widmowym energii AM 1.5G i natężeniu $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.



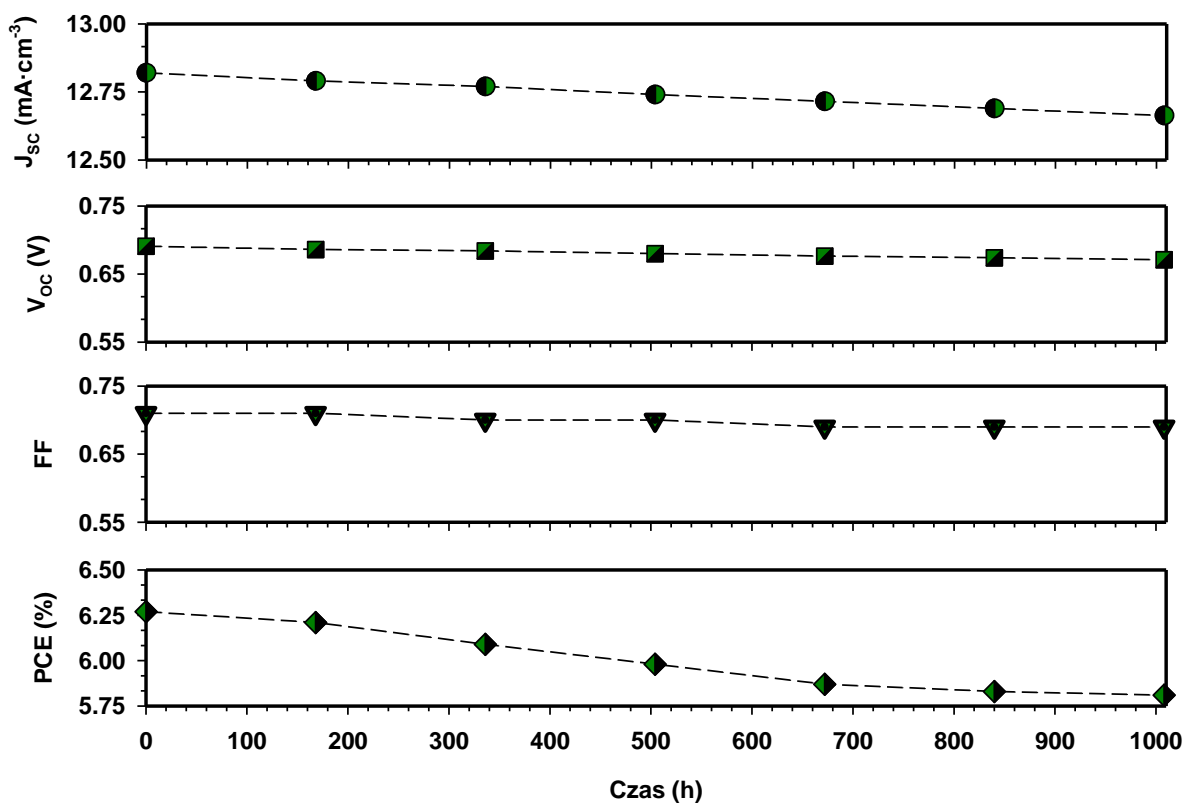
Rys. 117 Zmiana w czasie parametrów charakteryzujących ogniwo zawierające barwnik XY1 oraz elektrolit E3, przechowywane pod stałym oświetleniem o rozkładzie widmowym energii AM 1.5G i natężeniu $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.



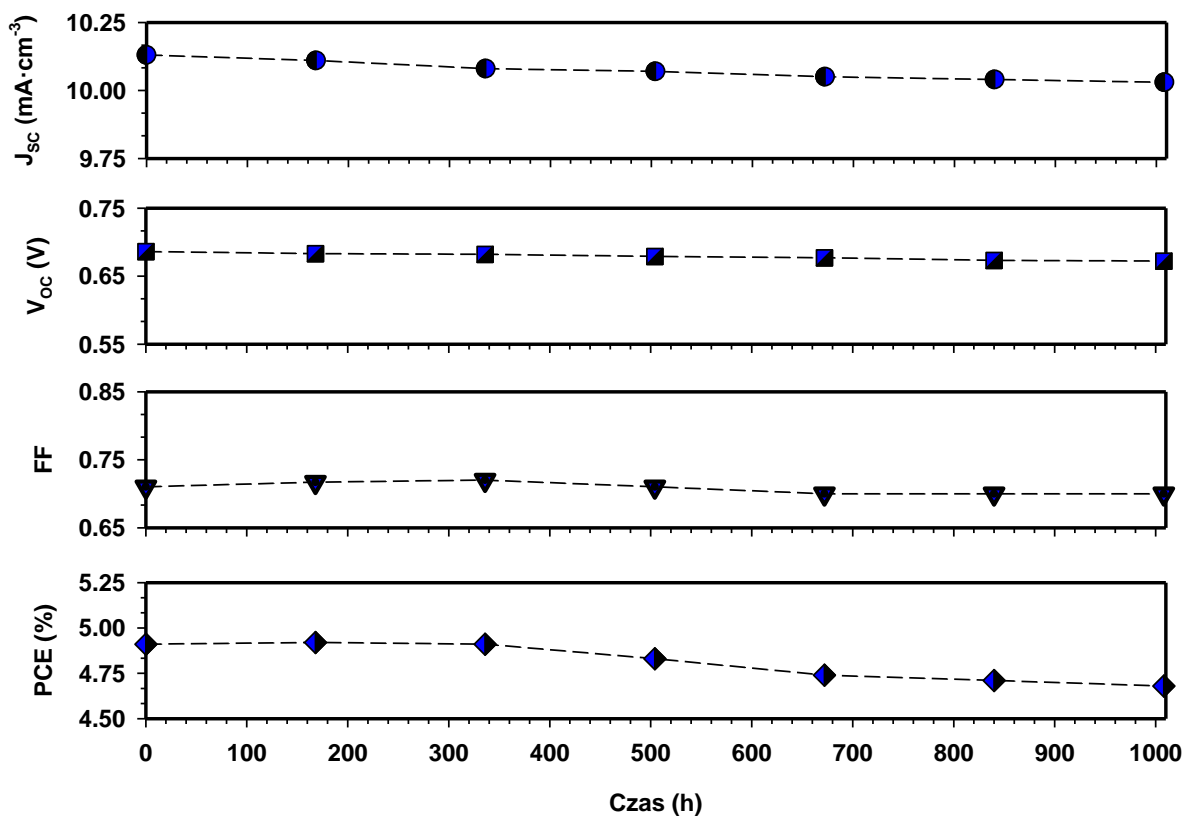
Rys. 118 Zmiana w czasie parametrów charakteryzujących ogniwo zawierające barwnik XY1 oraz elektrolit E4, przechowywane pod stałym oświetleniem o rozkładzie widmowym energii AM 1.5G i natężeniu $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.



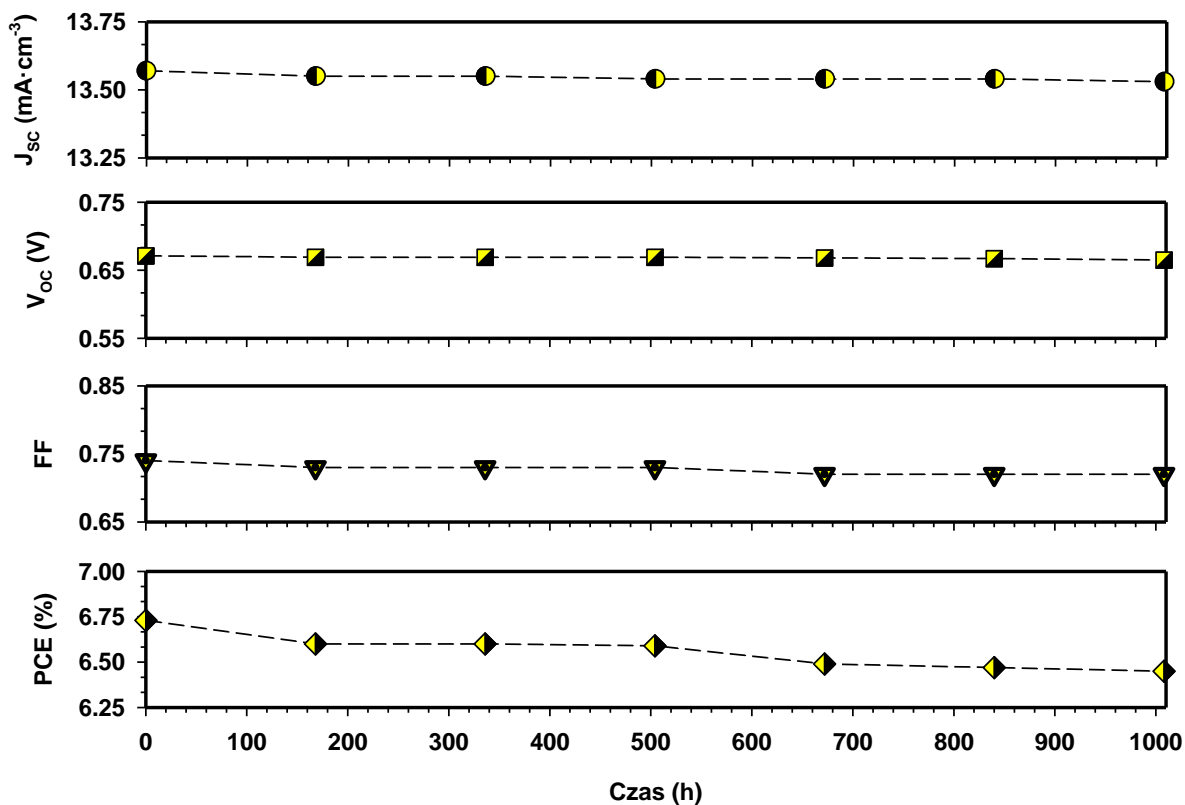
Rys. 119 Zmiana w czasie parametrów charakteryzujących ogniwo zawierające barwnik XY1 oraz elektrolit E5, przechowywane pod stałym oświetleniem o rozkładzie widmowym energii AM 1.5G i natężeniu $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.



Rys. 120 Zmiana w czasie parametrów charakteryzujących ogniwo zawierające barwnik XY1 oraz elektrolit E6, przechowywane pod stałym oświetleniem o rozkładzie widmowym energii AM 1.5G i natężeniu $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$.



Rys. 121 Zmiana w czasie parametrów charakteryzujących ogniwo zawierające barwnik XY1 oraz elektrolit E7, przechowywane pod stałym oświetleniem o rozkładzie widmowym energii AM 1.5G i natężeniu $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$.



Rys. 122 Zmiana w czasie parametrów charakteryzujących ogniwo zawierające barwnik XY1 oraz elektrolit E8, przechowywane pod stałym oświetleniem o rozkładzie widmowym energii AM 1.5G i natężeniu $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$.

VI. Podsumowanie i Wnioski

W niniejszej pracy doktorskiej przedstawiono wyniki badań nad równowagami fazowymi w mieszaninach soli organicznych oraz wpływem stosowania mieszanin soli zamiast pojedynczych związków na proces rozpuszczania celulozy i działanie barwnikowych ogniw słonecznych. Głównym celem pracy było znalezienie i zdefiniowanie zależności pomiędzy strukturą jonów wchodzących w skład soli organicznych użytych do przygotowania mieszaniny, a właściwościami termicznymi oraz rodzajem równowag fazowych w otrzymywanych w ten sposób układach. Dodatkowym celem było zbadanie możliwości projektowania mieszanin w taki sposób, aby mogły być one użyte do ściśle określonych zastosowań.

Postawiona hipoteza zakładała zbadanie wpływu poszczególnych jonów obecnych w soli organicznej na własności otrzymanych mieszanin w zakresie wystarczającym do projektowania nowych mieszanin o zakładanych właściwościach.

Tak jak cała treść, również otrzymane wyniki i płynące z nich wnioski można podzielić na dwie części. Pierwsza dotyczy samych mieszanin soli organicznych i ich właściwości w odniesieniu do właściwości odpowiednich pojedynczych soli użytych do przygotowania danej mieszaniny, a druga możliwości projektowania mieszanin w taki sposób, aby mogły być one użyte do ściśle określonych zastosowań.

Ciecze jonowe są najbardziej charakterystycznymi i najczęściej opisywanymi w literaturze solami organicznymi, a ich mieszaniny (w tym również mieszaniny eutektyczne) stały się obecnie jednym z ciekawszych kierunków badań prowadzonych na tej grupie związków. Co więcej, przywoływana bardzo często szacunkowa liczba 10^{18} możliwych kombinacji kation-anion skutkujących powstawaniem cieczy jonowych uwzględnia już mieszaniny zawierające trzy i cztery różne jony w układzie.

W ramach pracy nad rozprawą doktorską, przebadano dwadzieścia mieszanin soli organicznych, spośród których czternaście, ze względu na temperaturę topnienia (niższą niż 100°C), klasyfikowało się do grupy związków nazywanych cieczami jonowymi. Badane układy zostały podzielone na trzy grupy ze względu na ilość i rodzaj składników obecnych w mieszaninie: mieszaniny dwuskładnikowe soli o wspólnym anionie lub kationie oraz mieszaniny dwuskładnikowe – czterojonowe. W każdej z grup badano związki z kationami wywodzącymi się z cząsteczki imidazolu, pirydyny i pirolidyny. Anionami obecnymi

w badanych związkach były proste aniony halogenkowe (chlorki lub bromki) oraz bardziej rozbudowane strukturalnie aniony takie jak anion tetrafluoroborany, heksafluorofosforowy, azotanowy czy bis(trifluorometylosulfonyl)imidkowy. Na podstawie zebranych danych, skonstruowano i przeanalizowano pod kątem jego typu dwadzieścia diagramów fazowych mieszanin soli organicznych. Najważniejsze zaobserwowane zależności między strukturą jonów wchodzących w skład soli organicznych użytych do przygotowania mieszanin, a właściwościami termicznymi oraz rodzajem równowag fazowych w otrzymanywanych w ten sposób układach wypunktowano poniżej:

- W czternastu z dwudziestu zbadanych przypadków, skonstruowane diagramy fazowe świadczyły o powstawaniu mieszanin eutektycznych. Było tak w przypadku soli o wspólnym kationie, gdzie co najmniej jeden anion nie był halogenkiem, ale bardziej złożoną i rozbudowaną cząsteczką; tak jak w przypadku soli o wspólnym anionie, których kationy nie różniły się długością łańcuchów bocznych o więcej niż cztery atomy węgla oraz we wszystkich zbadanych przypadkach mieszanin dwuskładnikowych-czterojonowych;
- W przypadku układów, w których obserwowano powstawanie mieszaniny eutektycznej osiągnięte obniżenie temperatury topnienia różniło się znacznie (od zaledwie 6 do 151°C) w zależności od jonów obecnych w mieszaninie;
- W przypadku zbadanych mieszanin soli organicznych o takim samym kationie i dwóch, różnych anionach największe obniżenia temperatury topnienia mieszanin eutektycznych względem czystych soli (od 24 do 108°C) obserwowano w przypadku układów, gdzie aniony znacznie różniły się od siebie wielkością i delokalizacją ładunku. Jak już wcześniej zauważono, obniżanie symetrii i zwiększanie delokalizacji ładunku w jonach wpływa na obniżanie temperatury topnienia soli. Jednak w przypadku takich mieszanin obniżenie było większe niż w układach dwóch soli o wspólnym kationie i dwóch różnych, rozbudowanych sterycznie anionach. Taka obserwacja może dowodzić, że istnieją pary dużych jonów, które mimo zawady sterycznej mogą korzystnie dopasowywać się do siebie i w efekcie mimo swoich rozmiarów nie powodować zmniejszenia efektywnego upakowania jonów w sieci krystalicznej;
- W przypadku zbadanych mieszanin soli organicznych charakteryzujących się obecnością takiego samego anionu, największe obniżenie było obserwowane w przypadku układów, w których różnica w długości podstawnika alkilowego w kationie była nie większa niż dwa

atomy węgla. Większa różnica w długościach łańcuchów bocznych w kationach powodowała drastyczne zmiany właściwości czystych soli i wpływała na ich wzajemną mieszalność;

- Obserwowane w przypadku układów soli o wspólnym anionie i dwóch różnych kationach obniżenia temperatur topnienia mieszanin eutektycznych względem czystych soli były jednak niższe niż w przypadku mieszanin soli o wspólnym kationie i wahały się od 6 do 56°C;
- W przypadku mieszaniny dwuskładnikowej – czterojonowej zawierającej dwie, rozbudowane sterycznie sole pirolidyniowe ($[\text{C}_2\text{C}_1\text{pyrr}][\text{NTf}_2] + [\text{C}_4\text{C}_1\text{pyrr}][\text{BF}_4]$) zaobserwowano drastyczne obniżenie temperatury topnienia w stosunku do soli macierzystych (obie sole o temperaturach topnienia powyżej 90°C) i w rezultacie otrzymanie mieszaniny eutektycznej o temperaturze topnienia 1°C. Takie obniżenie w tym przypadku jest najprawdopodobniej związane z dwoma efektami: obecnością czterech jonów w mieszaninie oraz obecnością dwóch anionów o bardzo zróżnicowanej budowie, promieniu jonowym oraz delokalizowaniu ładunku, co sumarycznie wpływa destabilizująco na możliwość krystalizacji i wytworzenia eutektyku w wyższej temperaturze;
- W przypadku dwóch mieszanin soli pirydyniowych, będących swoimi analogami ($[\text{C}_2\text{py}]\text{Br} + [\text{C}_4\text{py}]\text{Cl}$ oraz $[\text{C}_2\text{py}]\text{Cl} + [\text{C}_4\text{py}]\text{Br}$), wyznaczone składy mieszanin eutektycznych wskazywały na to, że ze względu na podobieństwo anionów punkt eutektyczny zależał głównie od stosunku kationów występujących w mieszaninie, niezależnie od anionów;
- W ponad połowie zbadanych przypadków skład mieszaniny eutektycznej odpowiada w przybliżeniu stosunkowi molowemu składników 2:3, a nie jak można by przypuszczać 1:1;
- Spośród czternastu otrzymanych mieszanin eutektycznych, tylko jedna charakteryzowała się temperaturą topnienia powyżej 100°C i nie może być zaliczona do grupy cieczy jonowych wedle klasycznej definicji, była to mieszanina dwóch soli pirolidyniowych o takim samym kationie i dwóch różnych anionach ($[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyrr}]\text{Br} + [\text{C}_4\text{C}_1\text{pyrr}][\text{BF}_4]$). Wynika to jednak głównie z bardzo wysokich temperatur topnienia wyjściowych związków (odpowiednio 204°C i 152°C);

- Dla pozostałych sześciu spośród dwudziestu zbadanych mieszanin, skonstruowane diagramy fazowe świadczyły o tym, że sole te mieszają się ze sobą całkowicie w całym zakresie stężeń, tworząc ze sobą roztwory stałe nazywane również kryształami mieszanymi. Jest to dość rzadkie zjawisko obserwowane w przypadku cieczy jonowych. Dotychczas w literaturze opisanych zostało zaledwie kilka przypadków powstawania roztworu stałego, a tylko jeden z nich został wcześniej w pełni scharakteryzowany krystalograficznie. Tworzenie się kryształów mieszanych obserwowano w dwóch przypadkach. Pierwszym były mieszaniny soli pirydyniowych o takich samych kationach z anionami halogenkowymi ($[C_2py]Cl + [C_2py]Br$ oraz $[C_4py]Cl + [C_4py]Br$). Natomiast drugim były mieszaniny soli imidazoliowych o takich samych anionach, znacznie różniących się długością łańcuchów bocznych w kationie (różnica szesnastu atomów węgla), niezależnie od rodzaju anionu występującego w cząsteczkach ($[C_2C_{1im}][NTf_2] + [C_{18}Cl_{im}][NTf_2]$; $[C_2C_{1im}][PF_6] + [C_{18}C_{1im}][PF_6]$ oraz $[C_2C_{1im}]Cl + [C_{18}C_{1im}]Cl$);
- Roztwory stałe zazwyczaj powstają w przypadku mieszanin składników bardzo zbliżonych do siebie pod względem budowy i rozmiarów cząsteczek, zależność ta jest wyraźnie widoczna w przypadku mieszanin soli o takich samych kationach i anionach halogenkowych, ale mniej oczywista w przypadkach soli o takich samych anionach i kationach znacznie różniących się długością łańcuchów bocznych.

Ponadto, w toku prowadzonych badań przeanalizowano diagramy fazowe dla trzech mieszanin dwuskładnikowych – czterojonowych. Pierwsza z nich, zawierająca dwie sole piroolidyniowe, była jednocześnie pierwszą opisaną i scharakteryzowaną mieszaniną eutektyczną powstałą w takim układzie dwóch soli bez wspólnych jonów. Kolejnymi zbadanymi mieszaninami dwuskładnikowymi – czterojonowymi były dwie mieszaniny soli pirydyniowych z anionem chlorkowym lub bromkowym ($[C_4py]Br + [C_2py]Cl$ oraz $[C_4py]Cl + [C_2py]Br$). Oba zbadane układy tworzyły mieszaniny eutektyczne, a ze względu na skład obu układów mają one wspólny punkt – mieszaninę równomolową. Fakt posiadania wspólnego punktu przez te dwa układy nie wpływa na to, że w obu przypadkach obserwujemy zbliżone, ale jednak różniące się od siebie punkty eutektyczne.

Dla wszystkich badanych układów przeprowadzono również modelowanie teoretyczne za pomocą równania Schröedera-van Laara w przypadku mieszanin eutektycznych lub na podstawie równań wyprowadzonych z założeniem, że opis termodynamiczny równowagi ciecz-kryształ w kryształach mieszanych jest w przybliżeniu taki sam jak opis izobary równowagi ciecz-para w układach z nieograniczoną mieszalnością dla roztworów stałych.

Analiza otrzymanych danych w większości przypadków wskazuje na dobrą zgodność między danymi eksperymentalnymi i obliczonymi, z nieznacznymi odchyleniami – zarówno dodatnimi jak i ujemnymi. Na odchylenia wartości eksperymentalnych i teoretycznych wpływały: (a) częściowa rozpuszczalność jednej z soli wyjściowych w powstającej mieszaninie eutektycznej; (b) obecność czterech różnych jonów, bądź znaczna różnica w długościach łańcuchów bocznych w kationach w układach dwuskładnikowych; lub (c) inne przemiany, którym ulega czysty związek, a które nie są uwzględnione w uproszczonym modelu opisanym i zastosowanym w niniejszej rozprawie. W przypadku większości zbadanych związków uproszczony model był jednak w zupełności wystarczający do określenia lub zgrubnego oszacowania składu i temperatury topnienia powstającej mieszaniny eutektycznej. Biorąc pod uwagę prostotę takiego modelu i łatwość jego zastosowania jest on dobrym narzędziem, które może być z powodzeniem stosowane w projektowaniu nowych mieszanin, jeżeli założymy późniejszą eksperymentalną ewaluację otrzymanych wyników.

Analiza stabilności termicznych czystych soli i powstających z nich mieszanin eutektycznych pokazuje, że wszystkie badane czyste sole organiczne ulegały rozpadowi jednostopniowemu w wysokich temperaturach, zazwyczaj powyżej 200°C, z dominującym wpływem anionu na wartość stabilności termicznej soli. W przypadku badanych mieszanin eutektycznych tych soli, temperatury rozpadu również są wysokie, ale w zależności od składników mieszaniny obserwujemy rozpad jedno- lub wielostopniowy. W przypadku mieszanin, w których obecne były dwa, różne aniony obserwujemy wielostopniowy profil rozpadu z procentowym udziałem każdego z etapów rozpadu zbliżonym do zawartości odpowiednich składników mieszaniny eutektycznej, wyrażonej w procentach molowych. Sugeruje to osobny, do pewnego stopnia, rozpad obu składników mieszaniny. W układach, w których obecne były sole o takich samych anionach, różniące się długością podstawnika alkilowego w kationie, niezależnie od wielkości tej różnicy obserwujemy natomiast rozpad jednostopniowy. Ponadto, w przypadku takich mieszanin w większości przypadków stabilność termiczna próbki była wyższa niż analogiczne temperatury wyznaczone dla czystych związków wchodzących w skład danych układów.

Dla czystych związków oraz mieszanin eutektycznych, które pozostawały w stanie ciekłym w temperaturach poniżej 80°C wyznaczono również lepkość gęstość i napięcie powierzchniowe w funkcji zmieniającej się temperatury. Dla prawie wszystkich zbadanych mieszanin eutektycznych, dla których można było przeprowadzić porównanie pomiędzy właściwościami otrzymanych mieszanin eutektycznych a właściwościami czystych składników

danej mieszaniny stwierdzono, że zmierzone wartości właściwości odpowiadają wartością pośrednim między wartościami zmierzonymi dla czystych składników obecnych w danym układzie. Jednak w kilku analizowanych przypadkach zaobserwowano, że właściwości mieszaniny różniły się od średniej równoważnej właściwości odpowiednich soli macierzystych. Było to spowodowane zmianami objętości układu podczas tworzenia mieszaniny w warunkach stałej temperatury i ciśnienia, czyli tzw. nadmiarową objętością mieszaniny. Jej wartość obrazuje odstępstwa danego układu od właściwości roztworu idealnego, czyli może być uważana za miarę doskonałości mieszaniny. We wszystkich zbadanych przypadkach, obliczona na podstawie pomiarów gęstości, nadmiarowa objętość molowa nie wynosiła więcej niż $1,25 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ dla składu odpowiadającego w każdym przypadku składowi mieszaniny eutektycznej. Jak zaobserwowano dla zbadanych mieszanin, proste przewidywanie wartości właściwości mieszaniny na podstawie właściwości soli macierzystych wchodzących w jej skład jest możliwe tylko w przypadku układów mieszających się ze sobą w sposób zbliżony do doskonałego, w przypadku o którym wiemy, że wielkości nadmiarowe stanowią procentowo niewielką część całkowitej objętości molowej.

Druga część pracy poświęcona została badaniom nad możliwościami projektowania mieszanin soli organicznych w taki sposób, aby mogły być one użyte do ściśle określonych zastosowań. Obecnie obserwuje się zwiększenie ilości potencjalnych zastosowań dla soli organicznych, które nie wymagają chemicznie czystych monomolekularnych substancji (jeden kation i jeden anion), a wręcz przeciwnie, aplikacje te oczekują od takich układów, aby wykazywały jednocześnie szerokie spektrum różnorodnych właściwości. Stosując mieszaniny soli, zamiast modyfikowania własności fizycznych poszczególnych związków do niektórych zastosowań, można z powodzeniem użyć ich mieszaninę i w ten sposób zmodyfikować jej właściwości. W przypadku stosowania mieszanin eutektycznych otrzymujemy ponadto układ jednorodny pod względem zachowań termicznych, który topi się i krystalizuje w tej samej temperaturze.

Na podstawie doświadczeń zebranych podczas opisanych badań nad mieszaninami soli organicznych opisanymi powyżej, zaprojektowano i wytworzono 10 nowych mieszanin o określonych, pożądanym właściwościach fizycznych, ściśle dopasowanych do konkretnych, wybranych zastosowań. Pierwszym zastosowaniem było rozpuszczanie celulozy w mieszaninach eutektycznych imidazoliowych cieczy jonowych powszechnie stosowanych w tym procesie, ale w temperaturach wcześniej niedostępnych ze względu na zbyt wysoką temperaturę topnienia związków wyjściowych. Jest to szczególnie istotne w przypadku

rozpuszczania tego biopolimeru, ponieważ ze względu na lepkość i temperatury topnienia soli powszechnie używanych w tych procesach stosuje się wysokie temperatury mimo, że sam proces rozpuszczania celulozy jest procesem egzoenergetycznym.

Na podstawie przeprowadzonych eksperymentów rozpuszczania celulozy w dwóch mieszaninach soli organicznych oraz czystych solach używanych do przygotowania tych mieszanin stwierdzono, że najwyższą zdolność do rozpuszczania ma mieszanina o składzie $[C_2C_{1im}]Cl + [C_2C_{1im}][OAc]$ (3,0:7,0 mol/mol). W najwyższej badanej temperaturze rozpuszczono w niej ilość celulozy odpowiadającą 40 g na 100 g rozpuszczalnika. Jest to dotychczas najwyższa raportowana w literaturze ilość celulozy rozpuszczonej w rozpuszczalniku jonowym.

Ze względu na fakt, że lepkość układu zwiększała się znacząco wraz z ilością rozpuszczonej celulozy i dalsze jej rozpuszczanie było zahamowane głównie poprzez problemy związane z transportem masy, przeprowadzono eksperymenty z dodatkiem DMSO jako rozpuszczalnikiem w stosunku molowym do mieszaniny soli organicznych 1:1. Pozwoliło to na zwiększenie we wszystkich przypadkach ilości celulozy rozpuszczonej w badanych mieszaninach. Największa różnica była obserwowana dla najniższej badanej temperatury rozpuszczania, ze względu na znacznie wyższą lepkość początkową rozpuszczalników jonowych. W tych eksperymentach czynnik wzrastającej lepkości znacznie wcześniej hamował dalsze rozpuszczanie celulozy, dlatego dodatek DMSO pozwolił na zwiększenie ilości rozpuszczonej celulozy aż o około 50%.

Rozpuszczoną celulozę można w łatwy sposób odtworzyć z powstających roztworów, poprzez dodatek wody jako przeciwrozpuszczalnika. Potwierdzono, że krystaliczna struktura celulozy podczas procesu rozpuszczania i regeneracji przekształca się z celulozy I (pierwotna celuloza mikrokryształiczna) w celulozę II. Związany jest z tym pewien spadek stopnia krystaliczności (z około 76% do około 55%), a także średniego stopnia polimeryzacji. Na stopień polimeryzacji celulozy po procesie rozpuszczania i regeneracji największy wpływ miała temperatura prowadzenia procesu oraz rodzaj anionów obecnych w rozpuszczalniku jonowym. Niższy stopień polimeryzacji zaobserwowano dla celulozy rozpuszczanej w wyższej temperaturze, w rozpuszczalniku zawierającym anion octanowy, w porównaniu do tych zawierających tylko anion chlorkowy.

Drugim zastosowaniem wybranym do przetestowania były elektrolity w barwnikowych ogniwach słonecznych DSSC. W tym przypadku priorytetowe właściwości

jakie starano się uzyskać to niska lepkość oraz wysoka stabilność termiczna i elektrochemiczna mieszaniny. Kluczowa była również obecność w układzie soli z anionem jodkowym niezbędnym do transportu elektronów i regeneracji barwnika w ogniwach DSSC. Odpowiedni dobór kationów i anionów pozwolił zsyntetyzować nowe sole organiczne z anionem cyjanodifluoro(trifluorometylo)boranowym $[\text{CF}_3\text{BF}_2(\text{CN})]^-$ o temperaturach topnienia znacznie poniżej temperatury pokojowej, zaliczających się do grupy soli nazywanych cieczami jonowymi. Związki te charakteryzowały się ponadto bardzo niskimi wartościami lepkości (poniżej $17 \text{ mPa}\cdot\text{s}$). Po zmieszaniu ich z solami z anionem jodkowym mogły być one zastosowane jako rozpuszczalniki w elektrolitach stosowanych w typowych barwnikowych ogniwach słonecznych. Uzyskane mieszaniny pozwoliły na przygotowanie ośmiu nowych elektrolitów, które zostały przetestowane w ogniwach przygotowanych z dwoma barwnikami XY1 i Y123. Najlepsze skonstruowane ogniwo, w oświetleniu o rozkładzie widmowym energii AM 1.5 i natężeniu $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$, wykazywało wydajność fotokonwersji na poziomie 6,73% przy zmierzonym natężeniu prądu zwarcia (J_{SC}) wynoszącym $13,57 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$; napięciu obwodu otwartego (V_{OC}) $0,671 \text{ V}$; i współczynnika wypełnienia (FF) 0,74. Ponadto, wszystkie skonstruowane urządzenia z elektrolitami na bazie soli z anionem $[\text{CF}_3\text{BF}_2(\text{CN})]^-$ okazały się być bardzo stabilne. Wyniki dla najstabilniejszego elektrolitu, świadczą o zachowaniu przez niego niemalże 96% pierwotnej wydajności po 1000h testu starzeniowego. Wynik ten jest wyższy niż najlepszy uzyskany dotychczas dla elektrolitu wytworzonego na bazie soli organicznych, który w podobnym czasie i warunkach zachował około 93% swojej wyjściowej wydajności.

Badania nad mieszaninami soli organicznych, a w szczególności cieczy jonowych budzą zainteresowanie wielu naukowców na całym świecie. Analiza wyników dostępnych w literaturze oraz przedstawionych w niniejszej pracy pokazuje, że mieszaniny cieczy jonowych wykazują często niezwykle stopień przewidywalności w wielu swoich właściwościach. W wielu zbadanych przypadkach, udowodniono możliwość mieszania związków w sposób niemalże idealny, co nie oznacza jednak, że jest to powszechne zjawisko dla soli organicznych. Ze względu na występujące wyjątki od tej reguły, należy zachować ostrożność przed dokonaniem zbyt szerokich uogólnień.

Przedstawione w niniejszej rozprawie wyniki pokazują, że stosowanie mieszanin soli organicznych może przynieść bardzo dużo korzyści w wielu nowych, ale też obecnie już stosowanych rozwiązaniach przemysłowych. W prowadzonych badaniach uwzględniono jedynie dwa przykładowe zastosowania mieszanin soli organicznych, ale potencjał ich

zastosowań jest znacznie większy. Układy w których obecne są więcej niż dwa różne jony mogą być z korzyścią zastosowane również na przykład jako rozpuszczalniki o ściśle dobranych właściwościach fizycznych i termicznych w różnych procesach chemicznych i syntezie lub jako faza stacjonarna w kolumnach do chromatografii gazowej korzystnie wpływające na selektywność rozdziału. Ponadto mogą być stosowane do wytwarzania smarów czy płynów eksploatacyjnych o określonej lepkości i gęstości czy do innych niż opisane w niniejszej pracy zastosowań elektrochemicznych. Poznane zależności pomiędzy zmianami temperatury topnienia a składem mieszaniny eutektycznej oraz własnościami fizycznymi otrzymanych eutektyków pozwoliły na określenie wpływu poszczególnych jonów na własności otrzymanych mieszanin. Na podstawie poznanych zależności udało się z powodzeniem zaprojektować i zastosować nowe mieszaniny soli organicznych posiadające pożądane, określone własności fizyczne, ściśle dopasowane do założonych zastosowań potwierdzając tym samym hipotezę niniejszej rozprawy.

VII. Wykaz Osiągnięć Naukowych

1. Wykaz publikacji

1. O. Stolarska, A. Soto, H. Rodríguez, M. Smiglak, Properties modification by eutectic formation in mixtures of ionic liquids, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 22178-22187.
2. O. Stolarska, H. Rodríguez, M. Smiglak, Eutectic mixtures of pyrrolidinium-based ionic liquids, *Fluid Phase Equilibria*, 2016, **408**, 1-9.
3. O. Stolarska, A. Pawłowska-Zygarowicz, A. Soto, H. Rodríguez, M. Smiglak, Mixtures of ionic liquids as more efficient media for cellulose dissolution, *Carbohydrate Polymers*, 2017, **178**, 277-285.
4. M. Mirarabrazi, O. Stolarska, M. Smiglak, C Robelin, Solid-liquid equilibria for a pyrrolidinium-based common-cation ternary ionic liquid system, and for a pyridinium-based ternary reciprocal ionic liquid system: an experimental study and a thermodynamic model, *Phys.Chem.Chem.Phys.*, 2018, **20**, 637-657.
5. O. Stolarska, A. Soto, H. Rodríguez, M. Smiglak, Thermal behaviour of mixtures of 1-alkylpyridinium halides with and without a common ion, *J. Mol. Liq.*, 2018, **268**, 781-790.
6. A. Zając, R. Kukawka, A. Pawłowska-Zygarowicz, O. Stolarska, M. Śmiglak, Ionic liquids as bioactive chemical tools for use in agriculture and the preservation of agricultural products, *Green Chem.*, 2018, **20**, 4764-4789.

2. Patenty

1. M. Smiglak, H. Pospieszny, R. Kukawka, P. Lewandowski, O. Stolarska, Application of 7-carboxybenzo [1, 2, 3]thiadiazole amides as plant stimulants, US Patent App. 15/747, 622 (2018).
2. M. Smiglak, H. Pospieszny, R. Kukawka, P. Lewandowski, O. Stolarska, Zastosowanie amidów 7-karboksybenzo[1,2,3]tiadiazolu jako regulatora wzrostu roślin, Patent PL 232272 (2019).
3. H. Rodríguez, A. Soto, O. Stolarska, M. Smiglak, A. Pawłowska, Mixtures of salts for dissolving cellulose, US Patent App. 16/313, 823 (2019).

3. Wystąpienia własne na konferencjach

3.1 Komunikaty ustne

1. M. Śmiglak, O. Stolarska, A. Pawłowska, *Mieszanki Eutektyczne Cieczy Jonowych I Ich Potencjalne Zastosowanie Do Rozpuszczania Celulozy*, IX Poznańska Konferencja Naukowa „Chemia – nowe wyzwania dla nauki i przemysłu”, Poznań, 2014.
2. O. Stolarska, *Wykorzystanie Mieszanki Eutektycznej Cieczy Jonowych Do Rozpuszczania Biopolimerów*, I Ogólnopolskie Seminarium Naukowe „Zielone Idee 21. Wieku”, Poznań, 2014.

3. O. Stolarska, M. Smiglak, *Mieszanki Eutektyczne Cieczy Jonowych - Analiza Zależności Pomiędzy Strukturą Jonów A Własnościami Otrzymanych Eutektyków*, II Poznańskie Sympozjum Młodych Naukowców Nowe Oblicze Nauk Przyrodniczych, Poznań, 2015.
4. O. Stolarska, M. Smiglak, H. Rodríguez, *Wyznaczanie i analiza punktu eutektycznego mieszanin cieczy jonowych*, 58 Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Gdańsk, 2015.
5. O. Stolarska, H. Rodríguez, A. Soto, M. Smiglak, *Physical Properties Of Eutectic Mixtures Of Ionic Liquids*, COST CM1206 EXIL – Exchange on Ionic Liquids: Advances on Green Technologies, Poznań, 2016.
6. O. Stolarska, H. Rodríguez, M. Śmiglak, *Wyznaczanie składu i analiza właściwości fizycznych mieszanin eutektycznych cieczy jonowych*, IX Sympozjum „Czwartorzędowe sole amoniowe i obszary ich zastosowania”, Poznań, 2016.
7. O. Stolarska, H. Rodríguez, M. Smiglak, *Analiza właściwości fizycznych mieszanin eutektycznych cieczy jonowych*, 59. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Poznań, 2016.
8. O. Stolarska, M. Smiglak, *Biopolimery polisacharydowe – wpływ warunków procesów rozpuszczania i regeneracji na ich właściwości fizykochemiczne*, III Poznańskie Sympozjum Młodych Naukowców, Poznań, 2016.
9. O. Stolarska, A. Pawłowska-Zygarowicz, H. Rodríguez, M. Smiglak, *Rozpuszczanie I Regeneracja Celulozy W Mieszaninach Cieczy Jonowych*, 60. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Wrocław, 2017.

3.2 Prezentacje posterowe

1. M. Smiglak, O. Stolarska, P. Lewandowski, H. Rodríguez, *Eutectic Mixtures Of Ionic Liquids*, EUCHEM 2014 Conference on Molten Salts and Ionic Liquids XXV, Tallin, 2014.
2. O. Stolarska, M. Smiglak, *Mieszanki Eutektyczne Pirolidyniowych Cieczy Jonowych*, I Poznańskie Sympozjum Młodych Naukowców Nowe Oblicze Nauk Przyrodniczych, Poznań, 2014.
3. M. Smiglak, O. Stolarska, *Mieszanki Eutektyczne Cieczy Jonowych*, 57. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego i Stowarzyszenia Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego, Częstochowa, 2014.
4. M. Smiglak, O. Stolarska, H. Rodríguez, *Physical Properties Of Eutectic Mixtures Of Pyridinium-Based Ionic Liquids*, 6th International Congress on Ionic Liquids, Jeju, 2015.
5. O. Stolarska, H. Rodríguez, A. Soto, M. Smiglak, *Eutectic mixtures of pyrrolidinium-based ionic liquids, and their physical properties*, Iberoamerican Meeting on Ionic Liquids- IMIL 2015, Madryt, 2015.
6. O. Stolarska, *Mieszanki eutektyczne cieczy jonowych i ich potencjalne zastosowania*, IV Ogólnopolska Konferencja, Pomiędzy Naukami Zjazd Fizyków i Chemików, Chorzów, 2015.
7. O. Stolarska, M. Smiglak, H. Rodríguez, T. Łuczak, *Właściwości fizyczne nowych mieszanin eutektycznych cieczy jonowych zawierających kation 1-alkilo-1-metylopirolidyniowy*, 58. Zjazd Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Gdańsk, 2015.

8. O. Stolarska, T. Łuczak, M. Smiglak, *Nowe elektrolity oparte o mieszaniny eutektyczne cieczy jonowych*, II Ogólnopolskie Seminarium Naukowe „Zielone Idee 21. Wieku”, Poznań, 2015.
9. O. Stolarska, H. Rodríguez, T. Łuczak, M. Smiglak, *Właściwości fizyczne nowych mieszanin eutektycznych cieczy jonowych zawierających kation 1-alkilo-1-metylopirolidyniowych*, IX Sympozjum „Czwartorzędowe sole amoniowe i obszary ich zastosowania”, Poznań, 2016.
10. O. Stolarska, H. Rodríguez, A. Soto, M. Smiglak, *Determination And Analysis Of The Eutectic Point Of Ionic Liquids Or Organic Salts Mixtures*, 26th EUCHEM Conference on Molten Salts and Ionic Liquids, Wiedeń, 2016.
11. O. Stolarska, A. Pawłowska-Zygarowicz, H. Rodríguez, A. Soto, M. Smiglak, *Cellulose Dissolution In A Mixtures Of Ionic Liquids*, 8th Green Solvents Conference, Kiel, 2016.
12. O. Stolarska, H. Rodriguez, M. Smiglak, *Wpływ długości łańcucha alkilowego na właściwości mieszanin eutektycznych cieczy jonowych*, 59. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Poznań, 2016.
13. O. Stolarska, H. Rodríguez, A. Soto, M. Smiglak, *Determination of the eutectic point of ionic liquids or organic salts mixtures and their physical properties*, Winter School of Ionic Liquids, Porto, 2017.
14. P. Lewandowski, A. Pawłowska-Zygarowicz, O. Stolarska, H. Rodríguez, A. Soto, M. Smiglak, *Application of mixtures of ionic liquids in the process of cellulose dissolution*, 5th Iberoamerican Meeting on Ionic Liquids, Sao Paulo, 2017.
15. O. Stolarska, H. Rodriguez, M. Smiglak, *Analiza Termiczna Mieszanin Pirydyniowych Soli Organicznych*, 60. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Wrocław, 2017.
16. O. Stolarska, M. Mirarabrazi, C. Robelin, M. Smiglak, *Solid-liquid equilibria for a pyrrolidinium-based common-cation ternary ionic liquid system, and for a pyridinium-based ternary reciprocal ionic liquid system*, 2nd Advances in Green Chemistry Conference, Poznań, 2018.
17. O. Stolarska, A. Soto, H. Rodríguez, M. Smiglak, *Eutectic mixtures of ionic liquids - determination of the eutectic point and analysis of the relationship between the structure of ions and the properties of obtained eutectic mixtures*, 2nd Advances in Green Chemistry Conference, Poznań, 2018.
18. O. Stolarska, S. Rutecka, A. Szepecht, A. Zajac, M. Smiglak, H. Maciejewski, *Synthesis of ligands based on ionic liquids*, 3rd Green&Sustainable Chemistry Conference, Berlin, 2018.
19. A. Zajac, A. Szepecht, O. Stolarska, K. Komorowska, K. Rola, M. Smiglak, *Polymerizable nitrogen-based ionic liquids: Synthesis, physicochemical characterization and potential of use in nano-scale polymeric elements formation*, 3rd Green&Sustainable Chemistry Conference, Berlin, 2018.
20. O. Stolarska, H. Rodríguez, M. Smiglak, *Electrochemical and physicochemical properties of new mixtures of ionic liquids*, 27th EUCHEM Conference on Molten Salts and Ionic Liquids, Lizbona, 2018.

21. O. Stolarska, D. Zieliński, M. Śmiglak, *Wielofunkcyjne układy na bazie żywic epoksydowych z naturalnymi wypełniaczami i cieczami jonowymi, jako inicjatorami procesu sieciowania*, X Poznańska Konferencja Naukowa „Chemia - nauka i przemysł”, Poznań, 2018.
22. O. Stolarska, A. Pawłowska-Zygarowicz, R. Kukawka, D. Zieliński, J. Działkowska, M. Smiglak, *Multifunctional composite systems based on epoxy resins with ionic liquids as a crosslinking initiators*, The 8th International Congress on Ionic Liquids (COIL-8), Pekin, 2019.

4. Pozostały dorobek naukowy

4.1 Udział w projektach badawczych

1. „Nowe biologicznie czynne ciecze jonowe jako induktory odporności roślin” (HOMING PLUS/2012-5/13), student.
2. „Eutektyczne mieszaniny cieczy jonowych - Wyznaczanie punktu eutektycznego i analiza zależności pomiędzy strukturą jonów a własnościami otrzymanych eutektyków” (SONATA 2011/03/D/ST5/06200), wykonawca.
3. „Kompleksy rodu i platyny z cieczami jonowymi jako ligandami - nowe katalizatory procesów hydrosililowania” (OPUS 2014/15/B/ST5/04257), doktorant.
4. „Wielofunkcyjne układy kompozytowe na bazie żywic epoksydowych z cieczami jonowymi, jako inicjatorami procesu sieciowania” (SONATA BIS 2017/26/E/ST8/01059), doktorant.

4.2 Staże i praktyki naukowe

1. Staż zagraniczny na Uniwersytecie w Santiago de Compostela (Hiszpania) finansowany w ramach stypendium STSM (Short Time Scientific Mission) przyznawanego przez akcję COST CM1206, 01.03.2015 – 21.03.2015.
2. Staż zagraniczny w Laboratory for Photonics and Interfaces (LPI), École polytechnique fédérale de Lozanna (Szwajcaria), finansowany przez Narodowe Centrum Nauki w ramach programu ETIUDA 6, 07.01.2019 – 06.04.2019.
3. Staż w Zespole Syntez Materiałowych, Poznański Park Naukowo-Technologiczny Fundacji Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, 10.11.2013 – 31.01.2020.
4. Staż w Dziale Badań i Rozwoju firmy INNOSIL sp. z o.o. realizowany w ramach Projektu „INNChem – rozwój kompetencji doktorantów kluczowych w pracy o charakterze badawczo-rozwojowym” nr umowy POWR.03.02.00-00-I023/17, 10.02.2020 – 08.05.2020.

VIII. Literatura

- [1] R. Hayes, G.G. Warr, R. Atkin, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 6357-6426.
- [2] C. Reichardt, T. Welton, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 4th ed, Wiley-VCH, Weinheim, 2011.
- [3] B. Bhushan, *Springer Handbook of Nanotechnology*, 3rd ed., Springer, New York, 2010.
- [4] S. Prakash, J. Yeom, *Nanofluidics and Microfluidics: Systems and Applications*, Elsevier, New York, 2014.
- [5] J.S. Wilkes, J.A. Levisky, R.A. Wilson, C.L. Hussey, *Inorg. Chem.*, 1982, **21**, 1263–1264.
- [6] J.A. Boon, J.A. Levisky, J.L. Pflug, J.S. Wilkes, *J. Org. Chem.*, 1986, **51**, 480–483.
- [7] S.E. Fry, N.J. Pienta, *J. Am. Chem. Soc.*, 1985, **107**, 399–6400.
- [8] P. Walden, *Bull. Acad. Imp. Sci. St.-Petersbourg*, 1914, **8**, 405-422.
- [9] S.Z. Arrhenius, *Phys. Chem.*, 1887, **1**, 631-648.
- [10] D.R. MacFarlane, K.R. Seddon, *Aust. J. Chem.*, 2007, **60**, 3-5.
- [11] P. Walden, *Z. Phys. Chem.*, 1906, **55**, 207-246.
- [12] S. Gabriel, J. Weiner, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 1888, **21**, 2669-2679.
- [13] R.D. Rogers, K.R. Seddon, *Science*, 2003, **302**, 792-793.
- [14] R.D. Rogers, *Nature*, 2007, **447**, 917-918.
- [15] J.S. Wilkes, *Green Chem.*, 2002, **4**, 73-80.
- [16] C.L. Hussey, in *Chemistry of Nonaqueous Solutions*, ed. G. Mamantov, A.I. Popov, Wiley-VCH, New York, 1st edn, 1994, pp. 227-275.
- [17] T. Welton, *Chem. Rev.*, 1999, **99**, 2071-2083.
- [18] P.T. Anastas, J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*, Oxford University Press, New York, 2000.
- [19] M. Freemantle, *Chem. Eng. News*, 1998, **76**, 32–37.
- [20] W.L. Hough, M. Smiglak, H. Rodríguez, R.P. Swatloski, S.K. Spear, D.T. Daly, J. Pernak, J.E. Grisel, R.D. Carliss, M.D. Soutullo, J.H. Davis Jr, R.D. Rogers, *New J. Chem.*, 2007, **31**, 1429-1436.
- [21] J.H. Davis, *Chem. Lett.*, 2004, **33**, 1072–1077.
- [22] M. Smiglak, N.J. Bridges, M. Dilip, R.D. Rogers, *Chem. Eur. J.*, 2008, **14**, 11314-11319.
- [23] J.D. Holbrey, K.R. Seddon, *Clean Prod. Proc.*, 1999, **1**, 223–236.

- [24] C. Schall, *Z. Elektrochem.*, 1908, **14**, 397–405.
- [25] C. Reichardt, *Org. Process Res. Dev.*, 2007, **11**, 105-113.
- [26] R.D. Rogers, K.R. Seddon, S. Volkov, *Green Industrial Applications of Ionic Liquids*, Kluwer Academic, Dordrecht, 2002.
- [27] C.A. Angell, *ECS Trans.*, 2010, **33**, 3-18.
- [28] A.R. Ubbelohde, *Nature*, 1973, **244**, 487-488.
- [29] R.P. Swatloski, J.D. Holbrey, R.D. Rogers, *Green Chem.*, 2003, **5**, 361-363.
- [30] A.S.M.C. Rodrigues, L.M.N.B.F. Santos, *ChemPhysChem*, 2016, **17**, 1512-1517.
- [31] Y. Pei, J. Ru, K. Yao, L. Hao, Z. Li, H. Wang, X. Zhu, J. Wang, *Chem. Commun.*, 2018, **54**, 6260-6263.
- [32] T.L. Greaves, C.J. Drummond, *Chem. Rev.*, 2008, **108**, 206-237.
- [33] S.M. Murray, R.A. O'Brien, K.M. Mattson, C. Ceccarelli, R.E. Sykora, K.N. West, J.H. Davis, *Angew. Chem.*, 2010, **49**, 2755-2758.
- [34] M. Sinensky, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 1974, **71**, 522-525.
- [35] M.J. Earle, K.R. Seddon, *Pure Appl. Chem.*, 2000, **72**, 1391-1398.
- [36] H.K. Kashyap, C.S. Santos, N.S. Murthy, J.J. Hettige, K. Kerr, S. Ramati, J. Gwon, M. Gohdo, S.I. Lall-Ramnarine, J.F. Wishart, C.J. Margulis, E.W. Castner, *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**, 15328–15337.
- [37] C.A. Angell, N. Byrne, J.P. Belieres, *Acc. Chem. Res.*, 2007, **40**, 1228-1236.
- [38] A. Mirjafari, L.N. Pham, J.R. McCabe, N. Mobarrez, E.A. Salter, A. Wierzbicki, K.N. West, R.E. Sykora, J.H. Davis, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 337-340.
- [39] A. Noda, M.A.B.H. Susan, K. Kudo, S. Mitsushima, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 4024-4033.
- [40] M.S. Miran, T. Yasuda, M.A.B.H. Susan, K. Dokko, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 27631-27639.
- [41] J.P. Belieres, C.A. Angell, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 4926-4937.
- [42] M. Yoshizawa, W. Xu, C.A. Angell, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 15411-15419.
- [43] J.P. Mann, A. McCluskey, R. Atkin, *Green Chem.*, 2009, **11**, 785-792.
- [44] J. Ding, D.W. Armstrong, *Chirality*, 2005, **17**, 281-292.
- [45] E. Santos, J. Albo, A. Irabien, *RSC Adv.* 2014, **4**, 40008-40018.
- [46] D. Mecerreyes, *Prog. Polym. Sci.*, 2011, **36**, 1629-1648.
- [47] Y. Shen, D.F. Kennedy, T.L. Greaves, A. Weerawardena, R.J. Mulder, N. Kirby, C.J. Drummond, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 7981-7992.
- [48] H. Ohno, K. Fukumoto, *Acc. Chem. Res.*, 2007, **40**, 1122-1129.

- [49] S. Ahrens, A. Peritz, T. Strassner, *Angew. Chem.*, 2009, **48**, 7908-7910.
- [50] K. Kremer, G.S. Grest, *J. Chem. Phys.*, 1990, **92**, 5057-5086.
- [51] H. Munstedt, *Soft Matter*, 2011, **7**, 2273-2283.
- [52] J.A. Gladysz, D.P. Curran, I. Horvath, *Handbook of Fluorous Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
- [53] C. Holm, J. Weis, *J. Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2005, **10**, 133-140.
- [54] N. Jain, Y. Wang, S.K. Jones, B.S. Hawkett, G.G. Warr, *Langmuir*, 2009, **26**, 4465-4472.
- [55] A. Lewandowski, A. Świdarska-Mocek, *J. Power Sources*, 2009, **194**, 601-609.
- [56] M. Fremantle, *Chem. Eng. News*, 1998, **76**, 32-37.
- [57] R. Roszak, A.M. Trzeciak, J. Pernak, N. Borucka, *Appl. Catal. A: Gen.*, 2011, **409-410**, 148-155.
- [58] A. Zając, R. Kukawka, A. Pawłowska-Zygarowicz, O. Stolarska, M. Smiglak, *Green Chem.*, 2018, **20**, 4764-4789.
- [59] J.D. Holbrey, W.M. Reichert, R.P. Swatloski, G.A. Broker, W.R. Pitner, K.R. Seddon, R.D. Rogers, *Green Chem.*, 2002, **4**, 407-413.
- [60] P. Bonhôte, A.P. Dias, M. Armand, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, M., *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 1168-1178.
- [61] N. Karodia, S. Guise, C. Newlands, J.A. Andersen, *Chem. Commun.*, 1998, 2341-2342.
- [62] P. Lucas, N. El Mehdi, H.A. Ho, D. Belanger, L. Breau, *Synthesis*, 2000, 1253-1258.
- [63] C.M. Gordon, J.D. Holbrey, A.R. Kennedy, K.R. Seddon, *J. Mater. Chem.*, 1998, **8**, 2627-2636.
- [64] D.R. MacFarlane, P. Meakin, J. Sun, N. Amini, M. Forsyth, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 4164-4170.
- [65] J. Sun, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 8858-8864.
- [66] C.J. Bradaric, A. Downard, C. Kennedy, A.J. Robertson, Y. Zhou, *Green Chem.*, 2003, **5**, 143-152.
- [67] M. Deetlefs, K.R. Seddon, *Green Chem.*, 2003, **5**, 181-186.
- [68] M.C. Law, K. Wong, T.H. Chan, *Green Chem.*, 2002, **4**, 328-330.
- [69] B.M. Khadilkar, G.L. Rebeirio, *Org. Proc. Res. Develop.*, 2002, **6**, 826-828.
- [70] R.S. Varma, V.V. Namboodiri, *Chem. Commun.*, 2001, 643-644.
- [71] S. Zhao, E. Zhao, P. Shen, M. Zhao, J. Sun, *Ultrasonics Sonochemistry*, 2008, **6**, 955-959.
- [72] W. Wu, W. Li, B. Han, Z. Zhang, T. Jiang, Z. Liu, *Green Chem.*, 2005, **7**, 701-704.

- [73] S.O. Nwosu, J.C. Schleicher, A.M. Scurto, *J. Supercritic. Fluid*, 2009, **1**, 1-9.
- [74] L.A. Blanchard, D. Hancu, E.J. Beckman, J.F. Brennecke, *Nature*, 1999, **399**, 28-29.
- [75] J.S. Wilkes, M.J. Zaworotko, *Chem. Commun.*, 1992, 965-967.
- [76] L. Cammarata, S.G. Kazarian, P.A. Salter, T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, **3**, 5192-5200.
- [77] J.D. Holbrey, K.R. Seddon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1999, **13**, 2133-2140.
- [78] Y. Fukaya, Y. Iizuka, K. Sekikawa, H. Ohno, *Green Chem.*, 2007, **9**, 1155-1157.
- [79] K. Fukumoto, M. Yoshizawa, H. Ohno, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 2398-2399.
- [80] I. Dinares, C.G. de Miguel, A. Ibanez, N. Mesquida, E. Alcalde, *Green Chem.*, 2009, **11**, 1507-1510.
- [81] L.C. Branco, J.N. Rosa, J.J. Moura Ramos, C.A.M. Afonso, *Chemistry*, 2002, **8**, 3671-3677.
- [82] P.A.Z. Suarez, S. Einloft, J.E.L. Dullius, R.F. de Souza, J. Dupont, *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.*, 1998, **95**, 1626-1639.
- [83] M.C. Buzzeo, R.G. Evans, R.G. Compton, *ChemPhysChem*, 2004, **5**, 1106-1120.
- [84] B.S. Furniss, A.J. Hannaford, P.W.G. Smith, A.R. Tatchell, *Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry*, Longman Group UK Ltd., Harlow, 1989.
- [85] J.D. Holbrey, K.R. Seddon, R. Wareing, *Green Chem.*, 2001, **3**, 33-36.
- [86] P. Nockemann, K. Binnemans, K. Driesen, *Chem. Phys. Lett.*, 2005, **415**, 131-136.
- [87] M.A. Ab Rani, A. Brant, L. Crowhurst, A. Dolan, M. Lui, N.H. Hassan, R. Wilding, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 16831-16840.
- [88] K.R. Seddon, A. Stark, M.J. Torres, *Pure Appl. Chem.*, 2000, **72**, 2275-2287.
- [89] J. Gräsvik, S. Winestrand, M. Normark, L.J. Jönsson, J.P. Mikkola, *BMC Biotechnol.*, 2014, **14**, 34.
- [90] A. Stark, P. Behrend, O. Braun, A. Müller, J. Ranke, B. Ondruschka, B. Jastorff, *Green Chem.*, 2008, **10**, 1152-1161.
- [91] A. Brandt, PhD Thesis, Imperial College London, 2011.
- [92] P.B. Hitchcock, R.J. Lewis, T. Welton, *Polyhedron*, 1993, **12**, 2039-2044.
- [93] C.D. Tran, S.H.D. Lacerda, D. Oliveira, *Appl. Spectrosc.*, 2003, **57**, 152-157.
- [94] L.A. King, A.D. Brown, F.H. Frayer, *Proceedings OAR Research Applications Conference*, 1968, J-1-J-16.
- [95] V.R. Koch, L.L. Miller, R.A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 5277-5284.
- [96] R.J. Gale, B. Gilbert, R.A. Osteryoung, *Inorg. Chem.*, 1978, **17**, 2728-2729.

- [97] R.P. Swatloski, S.K. Spear, J.D. Holbrey, R.D. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 4974–4975.
- [98] H. Ohno, Y. Fukaya, *Chem. Lett.*, 2009, **38**, 2–7.
- [99] M. Hasib-ur-Rahman, M. Siaj, F. Larachi, *Chem. Eng. Process.*, 2010, **4**, 313–322.
- [100] B. Wu, R.G. Reddy, R.D. Rogers, *Novel Ionic Liquid Thermal Storage for Solar Thermal Electric Power Systems, Proceedings of the Solar Forum*, 2001, Washington, D.C., 2001.
- [101] X.Y. Li, S.S. Zheng, X.F. Liu, Z.W. Yang, T.Y. Tan, A. Yu, L.N. He, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2018, **6**, 8130–8135.
- [102] N.V. Plechkova, K.R. Seddon, *R. Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 123–150.
- [103] K.E. Gutowski, *Physical Sciences Reviews*, 2018, **5**, 1–10.
- [104] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic liquids in synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [105] M. Maase, K. Massone, K. Halbritter, R. Noe, M. Bartsch, W. Siegel, U.S. Patent 7, 351, 339 B2, 2003.
- [106] K. Hell, B. Weyershausen, U. Hesses, U.S. Patent Application US 20040014925 A1, 2003.
- [107] T.J. Gelbach, D. Zhao, N.C. Castillo, G. Laurency, B. Weyerhausen, P.J. Dyson, *J Am Chem Soc.*, 2006, **128**, 9773–9780.
- [108] R. Franke, D. Fridag, B. Hamers, H.W. Zanthoff, M. Blug, J. Strautmann, U.S. Patent Application US 20130178657 A1, 2011.
- [109] M. Haumann, A. Riisager, *Chem Rev.* 2008, **108**, 1474–1497.
- [110] J.P. Hallett, T. Welton, *Chem. Rev.*, 2011, **111**, 3508–3576.
- [111] D.S. Kim, W.S. Ahn, *Korean J. Chem. Eng.*, 2003, **20**, 39–43.
- [112] D.S. Newman, R.E. Winans, R.L. McBeth, *J. Electrochem. Soc.*, 1984, **131**, 1079–1083.
- [113] C.J. Adams, M.J. Earle, G. Roberts, K.R. Seddon, *Chem. Commun.* 1998, 2097–2098.
- [114] M.K. Potdar, S.S. Mohile, M.M. Salunkhe, *Tetrahedron Lett.*, 2001, **42**, 9285–9287.
- [115] S. Sahoo, T. Joseph, S.B. Halligudi, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, 2006, **244**, 179–182.
- [116] F. Dong, L. Jun, Z. Xin-Li, L. Zu-Liang, *Cat Lett.*, 2007, **116**, 76–80.
- [117] G.L. Rebeiro, B.M. Khadilkar, *Synthesis*, 2001, 370–372.
- [118] J.R. Harjani, S.J. Nara, M.M. Salunkhe, *Tetrahedron Lett.*, 2002, **43**, 1127–1130.
- [119] S.V. Dzyuba, R.A. Bartsch, *Tetrahedron Lett.*, 2002, **43**, 4657–4659.
- [120] J.F. Dubreuil, J.P. Bazureau, *Tetrahedron Lett.*, 2000, **41**, 7351–7355.
- [121] A. Aggarwal, N.L. Lancaster, A.R. Sethi, T. Welton, *Green Chem.*, 2002, **4**, 517–520.

- [122] G.J. Kemperman, T.A. Roeters, P.W. Hilberink, *Eur. J. Org. Chem.*, 2003, **9**, 1681-1686.
- [123] L. Green, I. Hemeon, R.D. Singer, *Tetrahedron Lett.*, 2000, **41**, 1343-1346.
- [124] P. Wasserscheid, H. Waffenschmidt, *J. Mol. Cat. A*, 2000, **164**, 61-67.
- [125] S. MacLeod, R. Rosso, *J. Adv. Synth. Catal.*, 2003, **345**, 568-571.
- [126] Y.Q. Deng, F. Shi, J.J. Beng, K. Qiao, *J. Mol. Cat. A*, 2001, **165**, 33-36.
- [127] Y. Chauvin, S. Einloft, H. Olivier, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 1995, **34**, 1149-1155.
- [128] Y. Chauvin, H. Olivier, C.N. Wyrvalski, L.C. Simon, R.F. de Souza, *J. Catal.*, 1997, **165**, 275-278.
- [129] C.W. Scheeren, G. Machado, J. Dupont, P.F.P. Fichtner, S.R. Teixeira, *Inorg. Chem.*, 2003, **42**, 4738-4742.
- [130] Y. Sun, Z. Liu, J. Wang, S. Yang, B. Li, N. Xu, *Ultrason. Sonochem.*, 2013, **20**, 180-186.
- [131] W. Bi, M. Tian, K.H. Row, *Talanta*, 2011, **85**, 701-706.
- [132] H. Wang, G. Gurau, R.D. Rogers, w: *Structures and Interactions of Ionic Liquids. Structure and Bonding*, eds: S. Zhang, J. Wang, X. Lu, Q. Zhou, Springer, Berlin, tom 151, 2014, str. 79-105.
- [133] Y. Yuan, Y. Wang, R. Xu, M. Huang, H. Zeng, *The Analyst*, 2011, **136**, 2294-2305.
- [134] H. Zeng, Y. Wang, J. Kong, C. Nie, Y. Yuan, *Talanta*, 2010, **83**, 582-590.
- [135] X. Liu, Y. Wang, J. Kong, C. Nie, X. Lin, *Anal. Methods*, 2012, **4**, 1012-1018.
- [136] J.O.M. Bockris, A.K.N. Reddy, *Modern Electrochemistry*; Plenum Press, New York, 1970.
- [137] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Readyreference Book of Chemical and Physical Data*, 85th ed., CRC Press, New York, 2004.
- [138] J.A. Smith, G.B. Webber, G.G. Warr, R. Atkin, *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**, 13930-13935.
- [139] V.N. Emelyanenko, G. Boeck, S.P. Verevkin, R. Ludwig, *Chem. Eur. J.*, 2014, **20**, 11594.
- [140] M.M. Huang, Y. Jiang, P. Sasisanker, G.W. Driver, H. Weingartner, *J. Chem. Eng. Data*, 2011, **56**, 1494-1499.
- [141] M. Allen, D.F. Evans, R. Lumry, *J. Solution Chem.*, 1985, **14**, 549-560.
- [142] T. Murphy, L.M. Varela, G.B. Webber, G.G. Warr, R. Atkin, *J. Phys. Chem. B*, 2014, **118**, 12017-12024.
- [143] S. Carda-Broch, A. Berthod, D.W. Armstrong, *Anal. Bioanal. Chem.*, 2003, **375**, 191-199.

- [144] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M.A.B.H. Susan, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108**, 16593-16600.
- [145] R. Gomes de Azevedo, J.M.S.S. Esperanca, V. Najdanovic-Visak, Z.P. Visak, H.J.R. Guedes, M. Nunes da Ponte, L.P.N. Rebelo, *J. Chem. Eng. Data*, 2005, **50**, 997-1008.
- [146] W. Fan, Q. Zhou, J. Sun, S. Zhang, *J. Chem. Eng. Data*, 2009, **54**, 2307-2311.
- [147] Y.U. Paulechka, G.J. Kabo, A.V. Blokhin, O.A. Vydrov, J.W. Magee, M. Frenkel, *J. Chem. Eng. Data*, 2003, **48**, 457-462.
- [148] M.G. Freire, P.J. Carvalho, A.M. Fernandes, I.M. Marrucho, A.J. Queimada, J.A.P. Coutinho, *J. Colloid Interface Sci.*, 2007, **314**, 621-630.
- [149] D. Tomida, S. Kenmochi, T. Tsukada, K. Qiao, C. Yokoyama, *Int. J. Thermophys.* 2007, **28**, 1147-1160.
- [150] H. Bloom, B.M. Peyer, *Aust. J. Chem.*, 1965, **18**, 777-782.
- [151] N.H. Nachtrieb, J. Petit, *J. Chem. Phys.*, 1956, **24**, 746-750.
- [152] M. Holz, S.R. Heil, A. Sacco, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2000, **2**, 4740-4742.
- [153] M.A. McCool, A.F. Collings, L.A. Woolf, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1972, **68**, 1489-1497.
- [154] G.J. Janz, *Molten Salts Handbook*, Academic Press Inc., New York, 1967.
- [155] I.M. Smallwood, *Handbook of Organic Solvent Properties*, Halsted, New York, 1996.
- [156] M.L.V. Ramires, C.A. Nieto de Castro, Y. Nagasaka, A. Nagashima, M.J. Assael, W.A. Wakeham, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1995, **24**, 1377-1381.
- [157] M.J. Assael, M.L.V. Ramires, C.A. Nieto de Castro, W.A. Wakeham, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 1990, **19**, 113-117.
- [158] Y. Nagasaka, N. Nakazawa, A. Nagashima, *Int. J. Thermophys.*, 1992, **13**, 555-574.
- [159] H. Ohno, *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*, Wiley, New York, 2005.
- [160] F.J. Holler, C.G. Enke, in *Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry*, 2nd Edn., P.T. Kissinger, W.R. Heineman, Marcel Dekker, New York, 1996, Ch. 8.
- [161] C.A. Angell, in *Molten Salts: From Fundamentals to Applications*, M. Gaune-Escard, Kluwer Academic Publishers, London, 2002, pp. 305-320.
- [162] J.A. Widegren, E.M. Saurer, K.N. Marsh, J.W. Magee, *J. Chem. Thermodynam.*, 2005, **37**, 569-575.
- [163] S.I. Smedley, *The Interpretation of Ionic Conductivity in Liquids*, Plenum, New York, 1980.
- [164] A.B. McEwen, H.L. Ngo, K. LeCompte, J.L. Goldman, *J. Electrochem. Soc.*, 1999, **146**, 1687-1695.
- [165] A.M. Elias, M.E. Elias, *Molten Salt Forum*, 1998, **5-6**, 617-621.

- [166] A. Jarosik, S.R. Krajewski, A. Lewandowski, P. Radzimski, *J. Mol. Liq.*, 2006, **123**, 43-50.
- [167] W. Xu, C.A. Angell, *Science*, 2003, **302**, 422-425.
- [168] R. Hagiwara, K. Matsumoto, Y. Nakamori, T. Tsuda, Y. Ito, H. Matsumoto, K. Momota, *J. Electrochem. Soc.*, 2003, **140**, D195-D199.
- [169] Y. Yoshida, K. Muroi, A. Otsuka, G. Saito, M. Takahashi, T. Yoko, *Inorg. Chem.*, 2004, **43**, 1458-1462.
- [170] C.M.S.S. Neves, K.A. Kurnia, J.A.P. Coutinho, I.M. Marrucho, J.N.C. Lopes, M.G. Freire, L.P.N. Rebelo, *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**, 10271-10283.
- [171] J. Vila, B. Fernandez-Castro, E. Rilo, J. Carrete, M. Dominguez-Perez, J.R. Rodriguez, M. Garcia, L.M. Varela, O. Cabeza, *Fluid Phase Equilib.*, 2012, **320**, 1-10.
- [172] R. Taguchi, H. Machida, Y. Sato, R.L. Smith, *J. Chem. Eng. Data*, 2009, **54**, 22-27.
- [173] Y.A. Sanmamed, D. Gonzalez-Salgado, J. Troncoso, L. Romani, A. Baylaucq, C. Boned, *J. Chem. Thermodyn.*, 2010, **42**, 553-563.
- [174] A. Hofmann, M. Migeot, T. Hanemann, *J. Chem. Eng. Data*, 2016, **61**, 114-123.
- [175] C. Schreiner, S. Zugmann, R. Hartl, H. Gores, *J. Chem. Eng. Data*, 2010, **55**, 1784-1788.
- [176] H. Tokuda, S. Tsuzuki, M.A.B.H. Susan, K. Hayamizu, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 19593-19600.
- [177] S. Bansal, N. Kaur, G. Chaudhary, S. Mehta, A.S. Ahluwalia, *J. Chem. Eng. Data*, 2014, **59**, 3988-3999.
- [178] A.P. Froba, H. Kremer, A. Leipertz, *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 12420-12430.
- [179] N. Zec, M. Bester-Rogac, M. Vranes, S. Gadzuric, *J. Chem. Thermodyn.*, 2015, **91**, 327-335.
- [180] M. Vranes, S. Dozic, S. Gadzuric, *J. Chem. Eng. Data*, 2012, **57**, 1072-1077.
- [181] F.M. Gacino, T. Regueira, L. Lugo, M.J.P. Comunas, J. Fernandez, *J. Chem. Eng. Data*, 2011, **56**, 4984-4999.
- [182] J. Jacquemin, P. Nancarrow, D.W. Rooney, M.F.C. Gomes, P. Husson, V. Majer, A.A.H. Padua, C. Hardacre, *J. Chem. Eng. Data*, 2008, **53**, 2133-2143.
- [183] A. Nazet, S. Sokolov, T. Sonnleitner, S. Friesen, R. Buchner, *J. Chem. Eng. Data*, 2017, **62**, 2549-2561.
- [184] F.S. Oliveira, M.G. Freire, P.J. Carvalho, J.A.P. Coutinho, J.N.C. Lopes, L.P.N. Rebelo, I.M. Marrucho, *J. Chem. Eng. Data*, 2010, **55**, 4514-4520.
- [185] D. Santos, M. Santos, E. Franceschi, C. Dariva, A. Barison, S. Mattedi, *J. Chem. Eng. Data*, 2016, **61**, 348-353.

- [186] I. Bandres, D.F. Montano, I. Gascon, P. Cea, C. Lafuente, *Electrochim. Acta*, 2010, **55**, 2252-2257.
- [187] I. Bandres, F.M. Royo, I. Gascon, M. Castro, C. Lafuente, *J. Phys. Chem. B*, 2010, **114**, 3601-3607.
- [188] L. Zheng, Y. Pan, H.X. Ji, X.X. Ma, N.N. Xing, W. Guan, *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2016, **32**, 2663-2670.
- [189] N. Sanchez-Ramirez, B.D. Assresahegn, D. Belanger, R.M. Torresi, *J. Chem. Eng. Data*, 2017, **62**, 3437-3444.
- [190] J.R. VanWazer, J.W. Lyons, K.Y. Kim, R.E. Colwell, *Viscosity and Flow Measurement: A Laboratory Handbook of Rheology*, Interscience Publishers-John Wiley, New York, 1963.
- [191] D.R. Linde, *Handbook of Chemistry and Physics, 82nd Edn.*, CRC Press, New York, 2001, pp. 6-182–6-186.
- [192] J. Landmann, J.A.P. Sprenger, P.T. Hennig, R. Bertermann, M. Grene, F. Werthner, N.V. Ignatev, M. Finze, *Chem. Eur. J.*, 2018, **24**, 608-623.
- [193] S.N. Baker, G.A. Baker, M.A. Kane, F.V. Bright, *J. Phys. Chem. B*, 2001, **105**, 9663-9668.
- [194] K.R. Harris, L.A. Woolf, M. Kanakubo, *J. Chem. Eng. Data*, 2005, **50**, 1777-1782.
- [195] A.A. Fannin, D.A. Floreani, L.A. King, J.S. Landers, B.J. Piersma, D.J. Stech, R.J. Vaughn, J.S. Wilkes, J.L. Williams, *J. Phys. Chem.*, 1984, **88**, 2614-2621.
- [196] R.L. Perry, K.M. Jones, W.D. Scott, Q. Liao, C.L. Hussey, *J. Chem. Eng. Data*, 1995, **40**, 615-619.
- [197] Q. Liao, C.L. Hussey, *J. Chem. Eng. Data*, 1996, **41**, 1126-1130.
- [198] N. Papageorgiou, Y. Athanassov, M. Armand, P. Bonhôte, H. Pattersson, A. Azam, M. Grätzel, *J. Electrochem. Soc.*, 1996, **143**, 3099-3108.
- [199] R. Moy, R.P. Emmenegger, *Electrochim. Acta*, 1992, **37**, 1061-1068.
- [200] J. Robinson, R.C. Bugle, H.L. Chum, D. Koran, R.A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.*, 1979, **101**, 3776-3779.
- [201] Y. Zhao, J. Wang, H. Wang, Z. Li, X. Liu, S. Zhang, *J. Phys. Chem. B*, 2015, **119**, 6686-6695.
- [202] D.P. Shoemaker, C.W. Garland, J.I. Steinfeld, J.W. Nibler, *Experiments in Physical Chemistry*, 4th edn., McGraw-Hill, New York, 1981.
- [203] H. Eren, in *Mechanical Variables Measurement: Solid, Fluid, and Thermal*, J.G. Webster, CRC Press, Boca Raton, 2000.
- [204] J. Sun, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, *Molten Salt Forum*, 1998, **5-6**, 585-589.

- [205] M. Ma, K.E. Johnson, in *Proceedings of the Ninth International Symposium on Molten Salts*, C.L. Hussey, D.S. Newman, G. Mamantov, Y. Ito, The Electrochemical Society, Pennington NJ, 1994.
- [206] C.J. Dymek, D.A. Grossie, A.V. Fratini, W.W. Adams, *J. Mol. Struct.*, 1989, **213**, 25-34.
- [207] H.E. White, *Modern college physics*, 6th edn, Van Nostrand, New York, 1972.
- [208] K. Holmberg, *Handbook of Applied Surface and Colloid Chemistry*, Wiley and Sons, New York, 2002.
- [209] H.J. Butt, K. Graf, M. Kappl, *Physics and chemistry of interfaces*, 2nd edn, Wiley-VCH, Weinheim, 2006, p. 16.
- [210] M. Tariq, M.G. Freire, B. Saramago, J.A.P. Coutinho, J.N.C. Lopes, L.P.N. Rebelo, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 829–868.
- [211] E.J. Easteal, C.A. Angell, *J. Phys. Chem.*, 1970, **74**, 3987-3999.
- [212] J.D. Holbrey, W.M. Reichert, M. Nieuwenhuyzen, S. Johnson, K.R. Seddon, R.D. Rogers, *Chem. Commun.*, 2003, 1636-1637.
- [213] O. Stolarska, H. Rodríguez, M. Smiglak, *Fluid Phase Equilibria*, 2016, **408**, 1-9.
- [214] C. Hardacre, J.D. Holbrey, P.B. McCormac, S.E.J. McMath, M. Nieuwenhuyzen, K.R. Seddon, *J. Mater. Chem.*, 2001, **11**, 346-350.
- [215] G.W.H. Höhne, W.F. Hemminger, H.J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry*, Springer, Berlin, 2003.
- [216] M. Wagner, *Application Handbook „Thermal Analysis in Practice”*, Mettler Toledo, 2009.
- [217] J.A. Dean, *The Analytical Chemistry Handbook*, McGraw Hill, New York, 1995.
- [218] E. Pungor, *A Practical Guide to Instrumental Analysis*, Boca Raton, Florida, 1995.
- [219] M. O'Neill, *J. Anal. Chem.*, 1964, **36**, 1238-1245.
- [220] H. Parviainen, A. Parviainen, T. Virtanen, I. Kilpeläinen, P. Ahvenainen, R. Serimaac, S. Grönqvist, T. Maloney, S.L. Maunu, *Carbohydr Polym.*, 2014, **113**, 67-76.
- [221] W. Balcerowiak, *DSC – oznaczanie ciepła właściwego i ciepła przemian, Mat. IV Szkoły Analizy Termicznej (SAT'04)*, AGH Kraków i PTKAT, Zakopane, 2004, pp. 131-144.
- [222] D.A. Skoog, F.J. Holler, T. Nieman, *Principles of Instrumental Analysis*, 5th edn, Wadsworth Publishing Co Inc, New York, 1998.
- [223] J. Zarzycki, *Glasses and the Vitreous State*, Cambridge University Press, Cambridge, 1991.
- [224] M.J. Earle, J.M.S.S. Esperanca, M.A. Gilea, J.N.C. Lopes, L.P.N. Rebelo, J.W. Magee, K.R. Seddon, J.A. Widegren, *Nature*, 2006, **439**, 831-834.

- [225] A.W. Coats, J.P. Redfern, *Analyst*, 1963, **88**, 906-924.
- [226] D.W. Rooney, K.R. Seddon, in *Handbook of Solvents*, G. Wypych, ChemTec, Toronto, 2001, p. 1459.
- [227] T.G. Coker, B. Wunderlich, G. Janz, *J. Trans. Faraday Soc.*, 1969, **65**, 3361-3368.
- [228] A. Elaiwi, P.B. Hitchcock, K.R. Seddon, N. Srinivasan, Y.M. Tan, T. Welton, J.A. Zora, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1995, 3467-3472.
- [229] J. Fuller, R.T. Carlin, H.C. De Long, D. Haworth, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1994, pp. 299-300.
- [230] E.I. Cooper, E.M.S. Sullivan, *Eighth International Symposium on Molten Salts*, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1992, p. 386.
- [231] U. Domanska, L.M. Casas, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 4109-4115.
- [232] H. Sifaoui, A. Ait-Kaci, A. Modarressi, M. Rogalski, *Thermochim. Acta*, 2007, **456**, 114-119.
- [233] D.S.H. Wong, J.P. Chen, J.M. Chang, C.H. Chou, *Fluid Phase Equilib.*, 2002, **194-197**, 1089-1095.
- [234] U. Domanska, I. Bakala, J. Pernak, *J. Chem. Eng. Data*, 2007, **52**, 309-314.
- [235] H. Niedermeyer, J.P. Hallett, I.J. Villar-Garcia, P.A. Hunt, T. Welton, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 7780-7802.
- [236] L. Onsager, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 1486-1493.
- [237] J.L. Gohres, C.L. Kitchens, J.P. Hallett, A.V. Popov, R. Hernandez, C.L. Liotta, C.A. Eckert, *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 4666-4673.
- [238] A.Z. Tasic, B.D. Djordjevic, D.K. Grozdanic, *J. Chem. Eng. Data*, 1992, **37**, 310-313.
- [239] A.R. Khosropour, I. Mohammadpoor-Baltork, F.C. Kiani, *R. Chim.*, 2011, **14**, 441-445.
- [240] Q.Q. Baltazar, S.K. Leininger, J.L. Anderson, *J. Chromatogr. A*, 2008, **1182**, 119-127.
- [241] M. Zistler, P. Wachter, C. Schreiner, M. Fleischmann, D. Gerhard, P. Wasserscheid, A. Hinsch, H.J. Gores, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, **154**, B925-B927.
- [242] P. Wang, S.M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, M. Grätzel, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 2694-2696.
- [243] F. Hao, H. Lin, Y. Liu, G. Yang, G. Wang, J. Li, *Electrochim. Acta*, 2011, **56**, 5605-5610.
- [244] F. Hao, H. Lin, Y. Liu, J. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 6416-6422.
- [245] F. D'Anna, S. Marullo, P. Vitale, R. Noto, *ChemPhysChem*, 2012, **13**, 1877-1884.
- [246] G. Chatel, J.F.B. Pereira, V. Debbeti, H. Wang, R.D. Rogers, *Green Chem.*, 2014, **16**, 2051-2083.
- [247] T.D.J. Dunstan, J. Caja, *ECS Trans.*, 2007, **3**, 21-32.

- [248] G. Annat, M. Forsyth and D.R. MacFarlane, *J. Phys. Chem. B*, 2012, **116**, 8251-8258.
- [249] M. Kick, P. Keil, A. König, *Fluid Phase Equilib.*, 2013, **338**, 172-178.
- [250] O. Stolarska, A. Soto, H. Rodríguez, M. Smiglak, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 22178-22187.
- [251] G.J. Maximo, R.J. Santos, P. Brandao, J.M. Esperança, M.C. Costa, A.J. Meirelles, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, *Cryst. Growth Des.*, 2014, **14**, 4270-4277.
- [252] A.S. Ivanova, T. Brinzer, E.A. Roth, V.A. Kusuma, J.D. Watkins, X. Zhou, D. Luebke, D. Hopkinson, N.R. Washburn, S. Garrett-Roe, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 51407-51412.
- [253] A.R.R. Teles, H. Correia, G.J. Maximo, L.P. Rebelo, M.G. Freire, A.B. Pereiro, J.A.P. Coutinho, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 25741-25750.
- [254] M. Scheuermeyer, M. Kusche, F. Agel, P. Schreiber, F. Maier, H.P. Steinrueck, J.H. Davis, F. Heym, A. Jess, P. Wasserscheid, *New J. Chem.*, 2016, **40**, 7157-7161.
- [255] M. Kunze, S. Jeong, E. Paillard, M. Winter, S. Passerini, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 12364-12369.
- [256] O. Stolarska, A. Soto, H. Rodríguez, M. Smiglak, *J. Mol. Liq.*, 2018, **268**, 781-790.
- [257] O. Stolarska, A. Pawlowska-Zygarowicz, H. Rodríguez, M. Smiglak, 2020, wyniki nie opublikowane.
- [258] P.M. Bayley, A.S. Best, D.R. MacFarlane, M. Forsyth, *ChemPhysChem*, 2011, **12**, 823-827.
- [259] P. Bharmoria, K. Damarla, T.J. Trivedi, N.I. Malek, A. Kumar, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 99245-99252.
- [260] R. Hagiwara, K. Tamaki, K. Kubota, T. Goto, T. Nohira, *J. Chem. Eng. Data*, 2008, **53**, 355-358.
- [261] K. Kubota, T. Nohira, G. Takuya, R. Hagiwara, *ECS Trans.*, 2009, **16**, 91-98.
- [262] M. Mirarabrazi, O. Stolarska, M. Smiglak, C Robelin, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 637-657.
- [263] K. Kubota, T. Nohira, T. Goto, R. Hagiwara, *J. Chem. Eng. Data*, 2008, **53**, 2144-2147.
- [264] K. Kubota, T. Nohira and R. Hagiwara, *Electrochim. Acta*, 2012, **66**, 320-324.
- [265] F. Llovel, E. Valente, O. Vilaseca, L.F. Vega, *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115**, 4387.
- [266] T.L. Greaves, D.F. Kennedy, N. Kirby, C.J. Drummond, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 13501-13509.
- [267] H. Every, A.G. Bishop, M. Forsyth, D.R. MacFarlane, *Electrochim. Acta*, 2000, **45**, 1279-1284.
- [268] G. Annat, D.R. MacFarlane, M. Forsyth, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 9018-9024.
- [269] A. Stoppa, R. Buchner, G. Hefter, *J. Mol. Liq.*, 2010, **153**, 46-51.

- [270] A. Finotello, J. E. Bara, S. Narayan, D. Camper, R.D. Noble, *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 2335-2339.
- [271] K. Fumino, A.M. Bansa, B. Golub, D. Paschek, R. Ludwig, *ChemPhysChem*, 2015, **2**, 299-304.
- [272] J.N. Canongia Lopes, T.C. Cordeiro, J.M.S.S. Esperança, H.J.R. Guedes, S. Huq, L.P.N. Rebelo, K.R. Seddon, *J. Phys. Chem. B*, 2005, **109**, 3519–3525.
- [273] J. Nývlt, *Solid-Liquid Phase Equilibria*, Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1977, pp. 55-71.
- [274] Mettler Toledo, Thermal Analysis UserCom, 1999, **10**, 18. http://us.mt.com/mt/ed/userCom/TA_UserCom10_05754823710252341.jsp (dostęp: marzec 2019).
- [275] Mettler Toledo, Thermal Analysis UserCom, 1996, **4**, 5. http://us.mt.com/mt/ed/userCom/TA_UserCom4_04355823710252341.jsp (dostęp: marzec 2019).
- [276] A. Adamson, *A Textbook of Physical Chemistry*, Academic Press, New York, 1973, pp 439-485.
- [277] A. Burger, *Pharm. unserer Zeit*, 1982, **11**, 177-189.
- [278] R. Haase, *Thermodynamik der Mischphasen*, Springer, Berlin, 1956.
- [279] J. Gmehling, *Chemical Thermodynamics*, Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
- [280] J. Gallus, O. Lin, A. Zumbühl, S.D. Friess, R. Hartmann, E.C. Meister, *J. Chem. Educ.*, 2001, **78**, 961-964.
- [281] H. Buchowski, W. Ufnalski, *Roztwory*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1995, str. 74-85.
- [282] Z.Z. Chowdhury, S.M. Zain, S.B. Abd Hamid, K. Khalid, *BioResources*, 2014, **9**, 1787-1823.
- [283] M.E. Ries, A. Radhi, A.S. Keating, O. Parker, T. Budtova, *Biomacromolecules*, 2014, **15**, 609-617.
- [284] C. Olsson, A. Hedlund, A. Idstrom, G. Westman, *J Mater Sci.*, 2014, **49**, 3423–3433.
- [285] H. Wang, G. Gurau, R.D. Rogers, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 1519–1537.
- [286] M. Isik, H. Sardon, D. Mecerreyes, *Int. J. Mol. Sci.*, 2014, **15**, 11922-11940.
- [287] K.J. Edgar, C.M. Buchanan, J.S. Debenham, P.A. Rundquist, B.D. Seiler, M.C. Shelton, D. Tindal, *Prog Polym Sci.*, 2001, **26**, 1605–1688.
- [288] G. De Wyss, *Ind Eng Chem.*, 1925, **17**, 1043–1045.
- [289] T. Rosenau, A. Potthast, H. Sixta, P. Kosma, *Prog. Polym. Sci.*, 2001, **26**, 1763-1837.
- [290] M. Shafiei, K. Karimi, M.J. Taherzadeh, *Bioresour. Technol.*, 2011, **102**, 7879-7886.

- [291] D. Klemm, B. Heublein, H.P. Fink, A. Bohn, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2005, **44**, 3358-3393.
- [292] T. Heinze, T. Liebert, *Prog. Polym. Sci.*, 2001, **26**, 1689-1762.
- [293] S. Fischer, H. Leipner, K. Thümmeler, E. Brendler, J. Peters, *Cellulose*, 2003, **10**, 227-236.
- [294] H. Zhang, J. Wu, J. Zhang, J. He, *Macromolecules*, 2005, **38**, 8273-8289.
- [295] R.X. Li, *Green Solvents: Synthesis and Application of Ionic Liquids*, China Chemical Industry Press, Beijing, 2005, pp. 298–300.
- [296] C. Graenacher, U.S. Patent 1,943,176,1931.
- [297] R.P. Swatloski, J.D. Holbrey, R.D. Rogers, U.S. Patent 6,824,599 B2, 2002.
- [298] S. Zhu, Y. Wu, O. Chen, Z. Yu, C. Wang, S. Jin, Y. Dinga, G. Wu, *Green Chem.*, 2006, **8**, 325–327.
- [299] R.C. Remsing, R.P. Swatloski, R.D. Rogers, G. Moyna, *Chem. Commun.*, 2006, 1271-1271.
- [300] M.W. Frey, J.A. Cuculo, R.J. Spontak, *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, 1996, **34**, 2049-2058.
- [301] K.R. Seddon, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 1997, **68**, 351–356.
- [302] R. Rinaldi, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 511-513.
- [303] O. Stolarska, A. Pawlowska-Zygarowicz, A. Soto, H. Rodríguez, M. Smiglak, *Carbohydr. Polym.*, 2017, **178**, 277-285.
- [304] M.C. Castro, H. Rodríguez, A. Arce, A. Soto, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2014, **53**, 11850-11861.
- [305] J. Andanson, E. Bordes, J. Devémy, F. Leroux, A.A.H. Padua, M.F. Costa Gomes, *Green Chem.*, 2014, **16**, 2528-2538.
- [306] K. Ohira, K. Yoshida, S. Hayase, T. Itoh, *Chem. Lett.*, 2012, **41**, 987-989.
- [307] D.A. Fort, R.C. Remsing, R.P. Swatloski, P. Moyna, G. Moyna, R.D. Rogers, *Green Chem.*, 2007, **9**, 63–69.
- [308] *World Energy Outlook 2010*, International Energy Agency, 2010.
- [309] S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Adv. Funct. Mater.*, 2009, **19**, 2187–2202.
- [310] S. Mathew, A. Yella, P. Gao, R. Humphry-Baker, B.F.E. Curchod, N. Ashari-Astani, I. Tavernelli, U. Rothlisberger, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Nature Chem.*, 2014, **6**, 242-247.
- [311] F. Sauvage, *Advances in Chemistry*, 2014, Article ID 939525, 1-23.
- [312] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Acc. Chem. Res.*, 2000, **33**, 269-277.

- [313] A. Hagfeldt, G. Boschloo, L. Su, L. Kloo, H. Pettersson, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 6595-6663.
- [314] K. Siuzdak, M. Klein, K. Łapiński, A. Cenia, *Rynek Energii*, 2015, **5**, 75-83.
- [315] M.D. Stoller, S.J. Park, Y.W. Zhu, J.H. An, R.S. Ruoff, *Nano Lett.*, 2008, **8**, 3498-3502.
- [316] D.R. MacFarlane, N. Tachikawa, M. Forsyth, J.M. Pringle, P.C. Howlett, G.D. Elliott, J.H. Davis, M. Watanabe, P. Simon, C.A. Angell, *Energy Environ. Sci.*, 2014, **7**, 232-250.
- [317] M. Conte, *Fuel Cells*, 2010, **10**, 806-818.
- [318] Y.P. Zhai, Y.Q. Dou, D.Y. Zhao, P.F. Fulvio, R.T. Mayes, S. Dai, *Adv. Mater.* 2011, **23**, 4828-4850.
- [319] M.P.S. Mousavi, B.E. Wilson, S. Kashefolgheta, E. Anderson, S. He, P. Bühlmann, A. Stein, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, **8**, 3396-3406.
- [320] J.D. Decoppet, S.B. Khan, M.S.A Al-Ghamdi, B.G. Alhogbi, A.M. Asiri, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Energy Technol.*, 2016, **4**, 1 - 7.
- [321] Y. Bai, Y. Cao, J. Zhang, M. Wang,, P. Wang, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel., *Nature Mater.*, 2008, **7**, 626 - 630.
- [322] D. Kuang, P. Wang, S. Ito, S.M. Zakeeruddin, M. Grätzel. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 7732-7733.
- [323] A. Lennert, M. Sternberg, K. Meyer, R.D. Costa, D.M. Guldi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017, **9**, 33437-33445.
- [324] S.M.M. Yusof, W.Z.N. Yahya, *Procedia Engineering*, 2016, **148**, 100-105.
- [325] S. Park, J.O. Baker, M.E. Himmel, P.A. Parilla, D.K. Johnson, *Biotechnol. Biofuels*, 2010, **3**, 1-10.
- [326] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J.E. Moser, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **48**, 13280-13285.
- [327] A. Stark, K.R. Seddon, w: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, ed. A. Seidel, Wiley, Hoboken, NJ, 5th edition, 2007, tom 26, str. 836-920.
- [328] Y.U. Paulechka, G.J. Kabo, A.V. Blokhin, A.S. Shaplov, E.I. Lozinskaya, Y.S. Vygodskii, *J. Chem. Thermodyn.*, 2007, **39**, 158-166.
- [329] K. Nishikawa, S. Wang, H. Katayanagi, S. Hayashi, H. Hamaguchi, Y. Koga, K. Tozaki, *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**, 4894-4900.
- [330] V.N. Emelyanenko, S.P. Verevkin, A. Heintz, C. Schick, *J. Phys. Chem. B*, 2008, **112**, 8095-8098.
- [331] D.R. MacFarlane, P. Meakin, N. Amini, M. Forsyth, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2001, **13**, 8257-8267.
- [332] O. Yamamuro, T. Someya, M. Kofu, T. Ueki, K. Ueno, M. Watanabe, *J. Phys. Chem. B*, 2012, **116**, 10935-10940.
- [333] Y. Xiao, X. Huang, *RSC Adv.* 2018, **8**, 18784-18791.

- [334] A. Efimova, L. Pfutzner, P. Schmidt, *Thermochim. Acta*, 2015, **604**, 129-136.
- [335] U. Domanska, A. Marciniak, *J. Chem. Eng. Data*, 2003, **48**, 451-456.
- [336] E. Paulechka, A.V. Blokhin, A.S.M.C. Rodrigues, M.A.A. Rocha, L.M.N.B.F. Santos, *J. Chem. Thermodyn.*, 2016, **97**, 331-340.
- [337] E. Gomez, N. Calvar, A. Dominguez, E.A. Macedo, *Fluid Phase Equilib.*, 2018, **470**, 51-59.
- [338] W.A. Henderson, S. Passerini, *Chem. Mater.*, 2004, **16**, 2881-2885.
- [339] B. Tong, Q.S. Liu, Z.C. Tan, U. Welz-Biermann, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 3782-3787.
- [340] S.P. Verevkin, D.H. Zaitsau, V.N. Emelyanenko, R.V. Ralys, A.V. Yermalayeu, C. Schick, *Thermochim. Acta*, 2013, **562**, 84-95.
- [341] J.H. Jeon, K. Tanaka, Y. Chujo, *RSC Adv.*, 2013, **3**, 2422-2427.
- [342] J.C. Nardi, C.L. Hussey, L.A. King, R.A. Carpio, US 4115390, 1978.
- [343] L.L. Tostikova, B.A. Shainyan, *Russ. J. Org. Chem.*, 2006, **42**, 1068-1074.
- [344] J.M. Crosthwaite, M.J. Muldoon, J.K. Dixon, J.L. Anderson, J.F. Brennecke, *J. Chem. Thermodyn.*, 2005, **37**, 559-568.
- [345] S.P. Verevkin, D.H. Zaitsau, V.N. Emelyanenko, R.V. Ralys, C. Schick, M. Geppert-Rybczyńska, S. Jayaraman, E.J. Maginn, *Aust. J. Chem.*, 2012, **65**, 1487-1490.
- [346] A.K. Ressmann, M. Schneider, P. Gaertner, M. Weil, K. Bica, *Monatsh. Chem.*, 2017, **148**, 139-148.
- [347] G. Laus, G. Bentivoglio, V. Kahlenberg, U. J. Griesser, H. Schottenberger, G. Nauer, *Cryst. Eng. Comm.*, 2008, **10**, 748-752.
- [348] H. Buchowski, W. Ufnalski, *Gazy Ciecze Plyny*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1994, str. 123-129.
- [349] H. Buchowski, W. Ufnalski, *Roztwory*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1995, str. 274-279.
- [350] A.R.R. Teles, H. Correia, G.J. Maximo, L.P.N. Rebelo, M.G. Freire, A.B. Pereira, J.A.P. Coutinho, *ChemPhysChem*, 2016, **36**, 25741-25750.
- [351] M.A.A. Rocha, C.M.S.S. Neves, M.G. Freire, O. Russina, A. Triolo, J.A.P. Coutinho, L.M.N.B.F. Santos, *J. Phys. Chem.*, 2013, **117**, 10889-10897.
- [352] N. Mac Dowell, F. Llovel, N. Sun, J.P. Hallett, A. George, P.A. Hunt, T. Welton, B.A. Simmons, L.F. Vega, *J. Phys. Chem. B*, 2014, **118**, 6206-6221.
- [353] N. Hazrati, M. Abdouss, A.A.M. Beigi, A.A. Pasban, M. Rezaei, *J. Chem. Eng. Data*, 2017, **62**, 3084-3094.
- [354] M.H. Ghatee, A.R. Zolghadr, *Fluid Phase Equilib.*, 2008, **263**, 168-175.
- [355] K.R. Seddon, A. Stark, M.J. Torres, *ACS Symp. Ser.*, 2002, **819**, 34-49.
- [356] M.C. Castro, A. Arce, A. Soto, H. Rodríguez, *J. Chem. Thermodyn.*, 2016, **102**, 12-21.
- [357] J. Andanson, A.A.H. Pádua, M.F. Costa Gomes, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 4485-4487.

-
- [358] Y. Lv, J. Wu, J. Zhang, Y. Niu, C.Y. Liu, J. He, J. Zhang, *Polymer*, 2012, **53**, 2524-2531.
- [359] L.M. Kroon-Batenburg, J. Kroon, *Glycoconj J.*, 1997, **14**, 677-90.
- [360] D.L. VanderHart, R.H. Atall, *ACS Symposium Series*, 1987, **340**, 88-118.
- [361] Z.D. Ding, Z. Chi, W.X. Gu, S.M. Gu, J.H. Liu, H.J. Wang, *Carbohydr. Polym.*, 2012, **89**, 7-16.
- [362] L.K.J. Hauru, M. Hummel, A.W.T. King, I. Kilpeläinen, H. Sixta, *Biomacromolecules*, 2012, **13**, 2896–2905.
- [363] I. Kilpeläinen, H. Xie, A. King, M. Granstrom, S. Heikkinen, D.S. Argyropoulos, *J. Agric. Food Chem.*, 2007, **55**, 9142–9148.
- [364] J. Liu, F. Wang, *J. Eng. Fibers Fabrics*, 2011, **6**, 63-68.
- [365] M.A. Moharram, O.M. Mahmoud, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, **105**, 2978-2983.
- [366] Y. Yue, G. Han, Q. Wu, *BioResources*, 2013, **8**, 6460-6471.