



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ- ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

**Διάλυση La_2O_3 στα ιοντικά υγρά $(\text{Hbet})(\text{Tf}_2\text{N})$,
 $(\text{bmim})(\text{HSO}_4)$ και $(\text{emim})(\text{HSO}_4)$**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Παγκράτη Αντιγόνη

Επιβλέπων: Δημήτριος Πάνιας
Αναπληρωτής Καθηγητής

ΑΘΗΝΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2014



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ- ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

**Διάλυση La_2O_3 στα ιοντικά υγρά (Hbet)(Tf₂N),
(bmim)(HSO₄) και (emim)(HSO₄)**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Παγκράτη Αντιγόνη

Επιβλέπων: Δημήτριος Πάνιας
Αναπληρωτής Καθηγητής

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις / / 2014

Πάνιας Δημήτριος, Αν. Καθηγητής (Υπογραφή)

Πασπαλιάρης Ιωάννης, Καθηγητής (Υπογραφή)

Παπασιώπη Νυμφοδόρα, Αν. Καθηγήτρια (Υπογραφή)

ΑΘΗΝΑ, ΦΕΒΡΟΥΑΡΙΟΣ 2014

Πρόλογος

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία με θέμα «Διάλυση La_2O_3 στα ιοντικά υγρά (Hbet)(Tf_2N), (bmim)(HSO_4) και (emim)(HSO_4)» εκπονήθηκε στα πλαίσια του μαθήματος Μεταλλουργία μη Σιδηρούχων Μετάλλων της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου.

Η ερευνητική μελέτη πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του Ε.Μ.Π από τον Φεβρουάριο μέχρι τον Ιούνιο του 2012, υπό την επίβλεψη του κ. Δημήτριου Πάνια, Αναπληρωτή Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου.

Στην εργασία αυτή, μελετήθηκαν παράγοντες, όπως η θερμοκρασία, ο χρόνος και η παρουσία νερού, που μπορεί να επηρεάσουν τη διάλυση του La_2O_3 στα ιοντικά υγρά (Hbet)(Tf_2N), (bmim)(HSO_4) και (emim)(HSO_4). Το πιο χαρακτηριστικό σημείο, για την πραγματοποίηση αυτής της μελέτης, είναι η παρασκευή του ιοντικού υγρού Δις(Τριφθορομεθυλοσουλφονο)ιμίδιο του βηταϊνίου, [Hbet][Tf_2N].

Αισθάνομαι την ανάγκη να εκφράσω τις θερμότερες ευχαριστίες μου προς τον επιβλέποντα κ. Δημήτριο Πάνια, Αναπληρωτή Καθηγητή, για την ανάθεση του θέματος. Ειδικότερα τον ευχαριστώ για την συνεργασία που είχαμε, την καθοδήγηση, και την εμπιστοσύνη του κατά τη διάρκεια της εκπόνησης της Διπλωματικής μου εργασίας.

Επίσης, θέλω να ευχαριστήσω ιδιαίτερα την κα. Ιωάννα Γιαννοπούλου, Ερευνήτρια του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας, για την ενεργή συμμετοχή της σε κάθε στάδιο αυτού του έργου, την διαρκή υποστήριξή της, τις συμβουλές της και κυρίως, την υπομονή της.

Τέλος, οφείλω να ευχαριστήσω τους γονείς μου για όλα τα εφόδια που μου παρείχαν και που με στήριξαν όλα αυτά τα χρόνια, τους απίστευτα “ιδιαιτέρους” φίλους μου και τον Γιώργο, που ήταν στο πλευρό μου και με βοήθησαν στην ολοκλήρωση των στόχων μου.

Παγκράτη Αντιγόνη

Φεβρουάριος 2014

Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1 «Ιοντικά υγρά».....	1
1.1 Γενικά στοιχεία.....	2
1.2 Ιστορικά στοιχεία.....	3
1.3 Δομή.....	9
1.3.1 Διαφορά ιοντικών υγρών και ιοντικού διαλύματος.....	10
1.3.2 Διαφορά ιοντικών υγρών και τηγμένων αλάτων.....	11
1.4 Ιδιότητες	11
1.5 Κατηγορίες ιοντικών υγρών.....	19
1.6 Σύνθεση ιοντικών υγρών.....	23
1.6.1 Ιοντικά υγρά, ως πρωτικοί διαλύτες	23
1.6.2 Ιοντικά υγρά, ως απρωτικοί διαλύτες	24
1.7 Μέθοδοι σύνθεσης	24
1.8 Εφαρμογές των ιοντικών υγρών.....	26
1.8.1 Διάφορες εφαρμογές των ιοντικών υγρών.....	27
1.8.2 Εφαρμογές των ιοντικών υγρών σε οργανικές αντιδράσεις.....	28
1.8.3 Βιο-κατάλυση.....	30
1.8.4 Εφαρμογές στη βιομηχανία.....	31
1.9 Τοξικότητα των ιοντικών υγρών.....	33
1.10 Προβλήματα κατά τη χρήση των ιοντικών υγρών ως διαλύτες.....	34
Κεφάλαιο 2 «Σπάνιες Γαίες».....	36
2.1 Γενικά στοιχεία.....	37
2.2 Ιστορικά στοιχεία ανακάλυψης των σπανίων γαιών.....	43
2.3 Ηλεκτρονιακή δομή σπανίων γαιών.....	44
2.4 Οξειδωτικές βαθμίδες των λανθανιδών.....	44
2.5 Φυσικές ιδιότητες	45
2.6 Χημικές ιδιότητες	46
2.7 Άλλες χημικές και φυσικές ιδιότητες	47
2.7.1 Αντιδραστικότητα.....	47
2.7.2 Σημείο τήξης.....	47
2.8 Ορυκτά σπανίων γαιών.....	47
2.8.1 Μπαστναζίτης.....	48
2.8.2 Μοναζίτης.....	48
2.8.3 Ξενότιμος.....	49
2.9 Μέθοδοι ανάκτησης σπανίων γαιών.....	49
2.9.1 Χώνευση.....	49
2.9.1.1 Υγρή χώνευση με χρήση χημικών διαλυμάτων.....	49
2.9.1.2 Απευθείας χλωρίωση σε υψηλή θερμοκρασία.....	51

2.9.2 Διαχωρισμός	52
2.9.2.1 Κλασματική κρυστάλλωση	52
2.9.2.2 Κλασματική καταβύθιση	52
2.9.2.3 Ιοντοεναλλαγή.....	53
2.9.2.4 Εξαγωγή με οργανικό διαλύτη (Solvent Extraction).....	53
2.9.3 Παραγωγή καθαρών μετάλλων.....	54
2.9.3.1 Ηλεκτρόλυση σε τηγμένα άλατα.....	55
2.9.3.2 Μεταλλοθερμική αναγωγή.....	55
2.10 Χρήσεις σπάνιων γαιών.....	56
2.11 Παγκόσμια αποθέματα και παραγωγή.....	59
2.12 Οικονομική αξία σπάνιων γαιών.....	60
2.13 Τοξικότητα των σπάνιων γαιών.....	61
Κεφάλαιο 3 «Ιοντικά Υγρά και Σπάνιες Γαίες».....	62
3.1 Ιοντικά υγρά στην μεταλλουργία των σπάνιων γαιών.....	63
3.2 Ιοντικά υγρά στην μεταλλουργία μη σιδηρούχων μετάλλων.....	65
Κεφάλαιο 4 «Πειραματικό Μέρος».....	68
4.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών.....	69
4.1.1 Ιοντικά υγρά.....	69
4.1.2 Οξείδιο του λανθανίου.....	74
4.2 Σύνθεση ιοντικού υγρού [Hbet][Tf ₂ N].....	76
4.3 Πειραματικές διατάξεις και μεθοδολογία.....	79
4.3.1 Μελέτη διάλυσης του La ₂ O ₃ στο ιοντικό υγρό [Hbet][Tf ₂ N].....	79
4.3.2 Μελέτη διάλυσης του La ₂ O ₃ στα ιοντικά υγρά [Emim]HSO ₄ και [Bmim]HSO ₄	81
Κεφάλαιο 5 «Παρουσίαση αποτελεσμάτων - Συζήτηση».....	82
5.1 Διερεύνηση της διάλυσης του La ₂ O ₃ στο ιοντικό υγρό [Hbet][Tf ₂ N].....	83
5.1.1 Επίδραση του χρόνου παραμονής	83
5.1.2 Επίδραση της προσθήκης νερού	84
5.1.3 Επίδραση της θερμοκρασίας	85
5.2 Διερεύνηση της διάλυσης του La ₂ O ₃ σε ιοντικά υγρά της οικογένειας του μιδαζολίου.....	87
Συμπεράσματα.....	93

Βιβλιογραφικές Αναφορές

Λίστα Σχημάτων

Σχήμα 1.1	Τα αρωματικά ετεροκυκλικά κατιόντα N-βουτυλ-οπυριδίνιο και 1-αιθύλ-3-μεθύλ-ιμιδαζόλιο	7
Σχήμα 1.2	Ευρέως χρησιμοποιούμενα κατιόντα και ανιόντα ιοντικών υγρών	10
Σχήμα 1.3	Σύγκριση ιοντικού διαλύματος και ιοντικού υγρού	10
Σχήμα 1.4	Τα κυριότερα κατιόντα και ανιόντα που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για τη σύνθεση ιοντικών υγρών	20
Σχήμα 1.5	Δομή του πρωτικού ιοντικού υγρού 2-imidazolidone-CF ₃ COOH	23
Σχήμα 1.6	Δομή ορισμένων απρωτικών ιοντικών υγρών	24
Σχήμα 1.7	Σύνθεση ιοντικών υγρών με: μεταθετική ανταλλαγή ανιόντος (μέθοδος Α), εξουδετέρωση βάσης με οξέα κατά Bronsted (μέθοδος Β), απευθείας αλκυλίωση αλκυλιμιδαζολίου (μέθοδος Γ) και ανθρακική μέθοδος (μέθοδος Δ).	25
Σχήμα 1.8	Υδροδιμερισμός Δις (1 – βουτυλο – 3 - μεθυμιδαζόλιο) τετραχλωροπαλλαδίου	29
Σχήμα 1.9	Αντίδραση Heck	29
Σχήμα 1.10	Αντίδραση Diels-Alder	30
Σχήμα 1.11	Αντίδραση Friedel-Crafts	30
Σχήμα 1.12	Ενζυμική αντίδραση βιο-κατάλυσης	31
Σχήμα 2.1	Κατανομή παγκόσμιων αποθεμάτων των σπάνιων γαιών για το 2012	59
Σχήμα 4.1	Δομή του ιοντικού υγρού [Hbet][Tf ₂ N]	69
Σχήμα 4.2	Δομή του ιοντικού υγρού [Emim]HSO ₄	70
Σχήμα 4.3	Κατιόν του ιοντικού υγρού [Bmim]HSO ₄	71
Σχήμα 4.4	Μεταβολή του βάρους των ιοντικών υγρών [Hbet][Tf ₂ N], [Emim]HSO ₄ και [Bmim]HSO ₄ , συναρτήσει της θερμοκρασίας	72
Σχήμα 4.5	Ακτινοδιάγραμμα (XRD) οξειδίου του Λανθανίου (La ₂ O ₃)	75
Σχήμα 5.1	Γραφική απεικόνιση της ποσότητας του La ₂ O ₃ (mg) που διαλύθηκε στο [Hbet][Tf ₂ N], στους διάφορους χρόνους παραμονής που μελετήθηκαν (90 °C)	84
Σχήμα 5.2	Γραφική απεικόνιση της επίδρασης του νερού στο σύστημα [Hbet][Tf ₂ N] / La ₂ O ₃	85
Σχήμα 5.3	Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της θερμοκρασίας στο σύστημα [Hbet][Tf ₂ N] / La ₂ O ₃	86
Σχήμα 5.4	Μεταβολή του ιξώδους του ιοντικού υγρού [Emim]HSO ₄ , συναρτήσει της θερμοκρασίας	90
Σχήμα 5.5	Διάλυση του La ₂ O ₃ στο [Emim]HSO ₄ , στους διάφορους χρόνους παραμονής που μελετήθηκαν (210 °C)	91

Λίστα Πινάκων

Πίνακας 1.1	Ηλεκτροχημικό παράθυρο διαφόρων ιοντικών υγρών	15
Πίνακας 1.2	Συγκριτικός πίνακας ιδιοτήτων των οργανικών διαλυτών και ιοντικών υγρών	19
Πίνακας 1.3	Κατηγορίες ιοντικών υγρών (Olivier-Bourbigou H. et al., 2010)	22
Πίνακας 2.1	Τα στοιχεία της ομάδας των σπανίων γαιών	37
Πίνακας 2.2	Φυσικές ιδιότητες των σπανίων γαιών	46
Πίνακας 2.3	Παγκόσμια παραγωγή σπανίων γαιών των ενεργών χωρών των ενεργών χωρών τα έτη 2011 και 2012	60
Πίνακας 2.4	Τιμές μετάλλου και οξειδίων σπάνιων γαιών (BGS,2011)	61
Πίνακας 4.1	Μετρήσεις πυκνότητας των ιοντικών υγρών	72
Πίνακας 4.2	Αναμειξιμότητα ιοντικού υγρού με νερό, σε διάφορες θερμοκρασίες	73

Λίστα Εικόνων

Εικόνα 4.1	Τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του ιοντικού υγρού [Hbet][Tf ₂ N], (α) το άλας Υδροχλωρική Βηταΐνη (<i>Betaine hydrochloride</i>) και (β) το άλας Δις(Τριφθορομεθυλοσουλφονο)μίδιο του Λιθίου (<i>Lithium Bistriflimide</i>)	70
Εικόνα 4.2	Τα ιοντικά υγρά [Bmim]HSO ₄ και [Emim]HSO ₄	71
Εικόνα 4.3	Το οξείδιο του λανθανίου	74
Εικόνα 4.4	Τα δύο υδατικά διαλύματα (Lithium Bistriflimide και Betaine Hydrochloride) στην εργαστηριακή πλάκα μαγνητικής ανάδευσης	77
Εικόνα 4.5	Πειραματική διάταξη διαχωρισμού των δύο υγρών φάσεων, με την βοήθεια διαχωριστικής χοάνης	78
Εικόνα 4.6	Επιφάνεια διαχωρισμού οργανικής και υδατικής φάσης στην διαχωριστική χοάνη	78
Εικόνα 5.1	Μεταβολή του χρώματος και της διαύγειας του συστήματος [Emim]HSO ₄ / La ₂ O ₃ (α) κατά την έναρξη, (β) και (γ) κατά την διάρκεια και (δ) με το πέρας της διεργασίας, σε θερμοκρασία 210 °C	92

Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας είναι η διερεύνηση μιας νέας μεθόδου παραγωγής λανθανίου, η οποία βασίζεται στην διάλυση του οξειδίου του λανθανίου στα ιοντικά υγρά [Hbet][Tf₂N], [Bmim][HSO₄] και [Emim][HSO₄]. Η βασική ιδέα που οδήγησε προς την κατεύθυνση αυτής της έρευνας, ήταν η αναζήτηση μιας μεθόδου που θα επιτρέψει την ανάκτηση του λανθανίου, απ'ευθείας από ένα μη υδατικό διάλυμα σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Ο κοινός όρισμός των ιοντικών υγρών (ILs), ή ιοντικών υγρών σε θερμοκρασία δωματίου (RTILs), είναι ότι αυτά είναι υγρά κάτω από 100 °C ή ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου. Τα τελευταία χρόνια έχουν προσελκύσει όλο και περισσότερη προσοχή, γεγονός που οφείλεται στο ότι έχουν προωθηθεί ως “πράσινοι διαλύτες”. Επιπλέον, έχουν εξαιρετικές φυσικές και χημικές ιδιότητες που τα καθιστούν ιδανικούς διαλύτες, όπως αμελητέα τάση ατμών, χαμηλό σημείο τήξης, καλή διαλυτική δράση και φυσική και χημική σταθερότητα.

Η Διπλωματική εργασία αποτελείται από δύο Ενότητες. Η πρώτη αποτελείται από το θεωρητικό μέρος και αφορά στη βιβλιογραφική προσέγγιση του θέματος. Αναφέρει γενικές πληροφορίες για τα ιοντικά υγρά και τις σπάνιες γαίες (το λανθάνιο ανήκει σε αυτές) και περιγράφει αναλυτικά τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται σήμερα βιομηχανικά, για την παραγωγή των σπανίων γαιών, καθώς και τα προβλήματα των μεθόδων αυτών.

Στην δεύτερη και πιο σημαντική Ενότητα, περιγράφεται λεπτομερώς η πειραματική έρευνα που πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας στο Ε.Μ.Π. για την εκχύλιση του λανθανίου από το οξείδιό του με την χρήση ιοντικών υγρών της οικογένειας της βηταϊνης και του ιμιδαζολίου. Το χαρακτηριστικό σημείο αυτής της Ενότητας είναι η παρασκευή του [Hbet][Tf₂N], Δις(Τριφθορομεθυλοσουλφονο)Ιμίδιο του βηταϊνίου η οποία περιγράφεται αναλυτικά. Περιλαμβάνει το χαρακτηρισμό των πρώτων υλών που τις αποτελούσαν τόσο στερεό, όσο και ρευστά υλικά. Όσον αφορά τη στερεή πρώτη ύλη, το οξείδιο του λανθανίου, ο χαρακτηρισμός του περιλαμβάνει ορυκτολογική ανάλυση (μέθοδος XRD). Για το χαρακτηρισμό των υγρών πρώτων υλών, [Hbet][Tf₂N], [Bmim][HSO₄] και [Emim][HSO₄], έγιναν μετρήσεις

πυκνότητας και μελετήθηκε η θερμική τους σταθερότητα καθώς και η αναμειξιμότητά τους με το νερό. Επίσης, περιγράφονται η πειραματική διαδικασία και οι διατάξεις που χρησιμοποιήθηκαν, ενώ παρουσιάζονται και συζητούνται αναλυτικά, τα πειραματικά αποτελέσματα της έρευνας. Ουσιαστικά, η πειραματική έρευνα αναφέρεται στην επίδραση διαφόρων παραγόντων, όπως η θερμοκρασία, ο χρόνος παραμονής, η παρουσία και η απουσία νερού, ο λόγος της μάζας του La_2O_3 προς τον όγκο του ιοντικού υγρού (R), το είδος του κατιόντος του ιοντικού υγρού, στη διάλυση του La_2O_3 στα ιοντικά υγρά [Hbet][Tf₂N], [Bmim][HSO₄] και [Emim][HSO₄].

Abstract

The objective of the present thesis is the investigation of a new method for the lanthanum production, using ionic liquids. The main direction of the current research is based on the investigation for a method which allows the direct recovery of lanthanum from a non-aqueous solution at low temperatures.

The common definition of ionic liquids (ILs), or room temperature ionic liquids (RTILs), is that they are liquids at temperatures below 100 °C or sometimes even at room temperature. Ionic liquids have attracted more and more attention over the last few years. This is due to the fact that they have been promoted as “green solvents”. Furthermore, they are considered to be ideal solvents because of their exceptional physical and chemical properties such as negligible vapor pressure, low melting point, good solvating action and good physical and chemical stability.

The study consists of two parts. The first part is the theoretical one and includes general information referring to the literature approach of ionic liquids and rare earths. Moreover, it describes the rare earths production and its problems as well.

The second part includes the experimental process. This part deals with the experimental research performed for the extraction of the lanthanum oxides using a betaine and an imidazolium ionic liquid. This research took place at the Laboratory of Metallurgy, of NTUA. The first step of the process is the characterization of the raw materials, which are divided into solids and liquids. In terms of the characterization of solid raw material, the lanthanum oxides, it is conducted through mineralogical analysis (using X-ray diffraction, XRD). The liquid raw material includes the ionic liquids [Hbet][Tf₂N], [Bmim]HSO₄ and [Emim]HSO₄. They have been characterized regarding their density, miscibility with water and thermal stability. The most remarkable part of this experimental process is the synthesis of [Hbet][Tf₂N] (*Protonated Betaine Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide*), from the reaction of an aqueous solution of betaine hydrochloride with an aqueous solution of lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. The process is described in detail step by step. Additionally, this part includes the description of the experimental procedure and the techniques used as well as the assessment of the experimental results.

Basically, the experimental research demonstrates the effect of various factors, such as temperature, residence time, the presence and absence of water, the ratio by mass of La_2O_3 to the volume of ionic liquid and the type of cation of the ionic liquid on the solubility of La_2O_3 in the ionic liquids $[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$, $[\text{Bmim}][\text{HSO}_4]$ and $[\text{Emim}][\text{HSO}_4]$.

Κεφάλαιο 1

«Ιοντικά
υγρά»

1.1 Γενικά στοιχεία

Τα τελευταία χρόνια τα ιοντικά υγρά έχουν προσελκύσει όλο και περισσότερη προσοχή. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι έχουν προωθηθεί ως «πράσινοι» διαλύτες. Επιπλέον τα ιοντικά υγρά έχουν ενδιαφέρουσες χημικές και φυσικές ιδιότητες, όπως υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και αναμιξιμότητα, υψηλή χημική και θερμική σταθερότητα, χαμηλή τάση ατμών και ευρύ φάσμα ιξώδους (Taubert A., 2009).

Ο κοινός όρισμός των ιοντικών υγρών (ILs), ή ιοντικών υγρών σε θερμοκρασία δωματίου (RTILs), είναι ότι αυτά είναι υγρά κάτω από 100 °C και αποτελούνται εξ ολοκλήρου από ιόντα. Η θέρμανση κανονικών αλάτων όπως το χλωριούχο νάτριο, σε υψηλή θερμοκρασία παράγει επίσης ένα υγρό το οποίο αποτελείται εξ ολοκλήρου από ιόντα, όμως αυτό είναι ένα τηγμένο άλας και δεν ορίζεται ως ιοντικό υγρό (Wytze Meindersma et al, 2002). Τα ILs είναι υγρά σε θερμοκρασίες κάτω των 100 °C και μερικές φορές, σε θερμοκρασία δωματίου (Nockemann P. et al, 2006). Τα ILs αποτελούνται από ογκώδη και ασύμμετρα οργανικά κατιόντα τα οποία βασίζονται στα ιόντα του ιμιδαζολίου, του πυριδινίου, του τεταρτοταγούς αμμωνίου, του τεταρτοταγούς φωσφονίου κ.α. Τα ανιόντα των ILs μπορεί να είναι οργανικά, όπως το εξαφθοροφωσφορικό [PF₆] και το τετραφθοροβορικό [BF₄] ιόν, διάφορα αλκυλθειικά [RSO₄] και αλκυλσουλφονικά [RSO₃] ιόντα, το τριφλικό [CF₃SO₃] ιόν, το δις-τριφθορομεθυλσουλφονυλ-ιμίδιο [(CF₃SO₂)₂N ή Tf₂N] κ.α., ή ανόργανα, όπως τα διάφορα αλογονίδια (Cl⁻, Br⁻, I⁻), το νιτρικό [NO₃⁻] και θεικό [SO₄⁻] ιόν, το τετραχλωριούχο αργίλιο [AlOCl₄⁻], κ.ά.

Η ομάδα R του κατιόντος είναι μεταβλητή, και μπορεί να είναι είτε μια αλκυλική αλυσίδα, όπως μεθύλιο, αιθύλιο, βουτύλιο κλπ, είτε οποιαδήποτε άλλη λειτουργική ομάδα (π.χ., φθοροακύλιο, μεθοξυ-ομάδα). Η δυνατότητα επιλογής του ανιόντος και των ομάδων R στο κατιόν ενός ιοντικού υγρού επιτρέπει τη ρύθμιση των ιδιοτήτων των ιοντικών υγρών (Wytze Meindersma et al, 2002). Επομένως, προκύπτει η δυνατότητα για την βελτιστοποίηση ενός ιοντικού υγρού για μια συγκεκριμένη εφαρμογή με την σταδιακή ρύθμιση των ιδιοτήτων του (Mudring A. et al, 2010). Για το λόγο αυτό, τα ιοντικά υγρά έχουν αναφερθεί σε αρκετές δημοσιεύσεις ως “designer solvents” (Freemantle M., 1998). Σήμερα, υπάρχουν περισσότερα από 1000 διαφορετικά ιοντικά υγρά διαθέσιμα και έχει αποδειχθεί ότι μελλοντικά, θα υπάρξουν

τουλάχιστον 10^6 ιοντικά υγρά που θα μπορούν να δημιουργηθούν εύκολα στο εργαστήριο (*Wytze Meindersma et al, 2002*).

Η περιοχή θερμοκρασιών μεταξύ του σημείου πήξεως και του σημείου βρασμού των ιοντικών υγρών, κυμαίνεται από 75°C έως 300°C , επιτρέποντας τον καλύτερο έλεγχο της κινητικής των αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στα συστήματα των ιοντικών υγρών.

Τα ιοντικά υγρά έχουν αμελητέα τάση ατμών, και αυτό διότι είναι άλατα. Επομένως, τα ILs δεν είναι πτητικά σε συνθήκες επεξεργασίας (*Johnson K., 2007*). Επίσης, είναι άφλεκτα, έχουν υψηλή θερμική σταθερότητα και υψηλή θερμική αγωγιμότητα. Αυτές οι ιδιότητες επιτρέπουν την χρήση τους σε πολλούς τομείς (*Wytze Meindersma et al, 2002*). Στην οργανική και πιο πρόσφατα στην ανόργανη χημεία, έχουν μελετηθεί πολλές εφαρμογές για τα ιοντικά υγρά, όπως για παράδειγμα η χρήση τους στην κατάλυση και η χρήση τους ως διαλύτες για διαχωρισμό μετάλλων από διαλύματα (solvent extraction). Επίσης, στην ανόργανη χημεία η έρευνα έχει επικεντρωθεί στην σύνθεση υλικών από ιοντικά υγρά. Πολλές μελέτες δείχνουν ότι μπορούμε να εκμεταλλευτούμε τα ιοντικά υγρά για την σύνθεση ανόργανων υλικών που είναι αρκετά δύσκολο να πραγματοποιηθούν μέσω συμβατικών συνθετικών οδών. Στις πρώτες μελέτες χρησιμοποιήθηκε ένα IL ή ένα μίγμα IL με ένα συμβατικό διαλύτη ως μέσο αντίδρασης. Αυτή η εμπειρική προσέγγιση μερικές φορές έχει δώσει ενδιαφέροντα και χρήσιμα αποτελέσματα, αλλά στερείται στοιχείων συστηματικού και ορθολογικού σχεδιασμού, τα οποία είναι απαραίτητα για στοχευμένη σύνθεση υλικών (*Taubert A., 2009*).

Ωστόσο, η χρήση των ILs έχει και ορισμένα μειονεκτήματα, όπως το γεγονός ότι οι φυσικές ιδιότητές τους δεν είναι πάντα γνωστές, το ιξώδες τους είναι συνήθως λίγο υψηλότερο από αυτό των κοινών διαλυτών και η τοξικότητά τους είναι ακόμη άγνωστη (*Wytze Meindersma et al, 2002*). Για την επιτυχή εφαρμογή των ιοντικών υγρών σε βιομηχανικές διεργασίες και σε βιομηχανική κλίμακα θα πρέπει να ληφθούν σοβαρά υπόψη όλες οι πτυχές τους.

1.2 Ιστορικά στοιχεία

Το επιστημονικό πεδίο που αφορά στα ιοντικά υγρά, άρχισε να αναπτύσσεται το 1914, ύστερα από μια παρατήρηση του Paul Walden σχετικά με τις φυσικές ιδιότητες

του νιτρικού αιθυλαμμωνίου [EtNH₃][NO₃], το οποίο προέκυψε από την εξουδετέρωση της αιθυλαμίνης με πυκνό νιτρικό οξύ (Graenacher C., 1934). Ωστόσο, το ερευνητικό ενδιαφέρον για τα ιοντικά υγρά εντάθηκε με την ανακάλυψη των δυαδικών ιοντικών υγρών, που παρασκευάζονταν από μίγματα χλωριούχου αργιλίου και χλωριούχου N-αλκυλοπυριδινίου ή χλωριούχου 1,3-διαλκυλιμιδαζολίου (Earle & Seddon, 2002). Μετά την παρατήρηση αυτή, επιλέγονταν άνυδρα άλατα, τα οποία τήκοταν σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες, πλησίον των 100°C. Τα χαμηλά σημεία τήξης αυτών περιορίζαν το βαθμό της θερμόλυσης τόσο του διαλύτη όσο και των διαλυμένων αλάτων στο τήγμα. Με αυτό τον τρόπο, επιτεύχθηκε η αναπαραγωγιμότητα της παρατήρησης σχετικά με τα τήγματα των άνυδρων μεταλλικών αλάτων σε χαμηλές θερμοκρασίες, σε αντίθεση με το παρελθόν που οι παρατηρήσεις ήταν εφικτές μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες (Tokuda H. et al., 2006).

Μετά από δυο δεκαετίες χωρίς αξιόλογη πρόοδο, τα ιοντικά υγρά εμφανίζονται ξανά σε μια ευρεσιτεχνία το 1934, όπου αναφέρεται ότι, όταν τα αλογονούχα άλατα αζωτούχων βάσεων (όπως π.χ. χλωριούχο 1-βενζυλο-πυριδίνιο, χλωριούχο 1-αιθυλοπυριδίνιο κ.α.) αναμιγνύονται με κυτταρίνη σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 100°C, η κυτταρίνη διαλύεται και σχηματίζονται διαλύματα διαφορετικού ιξώδους. Αυτά τα νέα διαλύματα που περιείχαν κυτταρίνη σε πολύ δραστική μορφή κρίθηκαν κατάλληλα για ποικίλες χημικές αντιδράσεις, όπως η αιθεροποίηση και η εστεροποίηση.

Έπειτα από ακόμα ένα διάστημα στασιμότητας, τα ιοντικά υγρά εμφανίζονται ξανά την περίοδο αμέσως μετά τον Β΄ Παγκόσμιο Πόλεμο. Στα πρακτικά ευρεσιτεχνίας του 1948, περιγράφεται η εφαρμογή μιγμάτων τρισθενούς χλωριούχου αργιλίου και βρωμιούχου αιθυλοπυριδινίου, ως ηλεκτρολύτες για ηλεκραπόθεση μετάλλων. Το σύστημα αυτό ήταν υγρό σε θερμοκρασία δωματίου, γεγονός που συνεπάγεται αυξημένη δυσκολία στην μελέτη τους, λόγω της αναμιξιμότητας του βρωμίου και του χλωρίου. Η δυσκολία αυτή επιλύθηκε ύστερα από 25 χρόνια, όταν η ερευνητική ομάδα του Osteryoung μαζί με τον Bernard Gilbert, μελέτησαν το 1975 λεπτομερώς, τις φυσικές και χημικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών, που κατασκευάζονταν από χλωριούχο βουτυλοπυριδίνιο και τριχλωριούχο αργίλιο (Chum et al., 1975 - Gale et al., 1978).

Από ιστορικής άποψης, η φύση των σύγχρονων ιοντικών υγρών κρίνεται με βάση τις διαφορετικές οπτικές των μελετητών. Η ακόλουθη αναφορά θεωρείται εξέχουσας

συμβολής στην εξέλιξη των ιοντικών υγρών. Το πιο πρόσφατο υλικό, που αποτέλεσε τη βάση για τον προσδιορισμό της έννοιας του 'ιοντικού υγρού', παρατηρήθηκε στις αντιδράσεις τύπου Friedel–Crafts στα μέσα του 19^{ου} αιώνα ως μια ξεχωριστή, διακριτή υγρή φάση, αποκαλούμενη “κόκκινο έλαιο”. Ο προσδιορισμός ότι το “κόκκινο έλαιο” ήταν στην πραγματικότητα ένα άλας, επιβεβαιώθηκε πολύ πρόσφατα, μέσω της φασματοσκοπίας πυρηνικού μαγνητικού συντονισμού (NMR).

Στις αρχές του 20^{ου} αιώνα, παρατηρήθηκε ότι ορισμένα νιτρικά αλκυλοαμμωνιακά άλατα βρίσκονται σε υγρή μορφή και αναπτύχθηκαν όπλα υγρών καυσίμων με βάση δυαδικά νιτρικά ιοντικά υγρά (*Wasserscheid et al., 2002*). Στις αρχές του 1950, αναφέρθηκαν για πρώτη φορά ιοντικά υγρά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος που βασίζονταν σε χλωροαργιλικό αλκυλοπυριδίνιο (alkylpyridinium, RPy+ chloroaluminate) (*Zhao & Malhotra, 2002*). Ο John Yoke (1960) στο Πανεπιστήμιο Oregon ανέφερε ότι μίγματα χλωριούχου μονοσθενούς χαλκού και χλωριούχου αλκυλοαμμωνίου είναι συνήθως υγρά. Το 1970, ο Jerry Atwood στο Πανεπιστήμιο της Alabama, ανακάλυψε μια πρωτοφανή ομάδα υγρών αλάτων, τα οποία όρισε ως «υγρές ενώσεις εγκλεισμού». Τα άλατα αυτά παρασκευάζονταν από ένα άλας συνδυαζόμενο με ένα αργιλικό αλκίλιο, ο συνδυασμός των οποίων απέδιδε μια ένωση εγκλεισμού με ένα ή περισσότερα αρωματικά μόρια. Ωστόσο, κανένα από τα προηγούμενα συστατικά δεν μπορεί να θεωρηθεί ως άμεσος πρόγονος της σημερινής γενιάς ιοντικών υγρών. Η πλειονότητα των ιοντικών υγρών, που συζητήθηκαν ευρέως σε αναφορές τα τελευταία χρόνια, εξελίχθηκαν απευθείας από υψηλής θερμοκρασίας τηγμένα άλατα και έγιναν προσπάθειες να διατηρήσουν τα πλεονεκτήματα των τηγμένων αλάτων, όντας παράλληλα απαλλαγμένα από τα μειονεκτήματα των τελευταίων.

Η αφετηρία όλων ήταν μια θερμική μπαταρία που οδήγησε στην ανάγκη να βρεθεί τρόπος διαχείρισής της. Ο Δρ. Lowell A. King (1963) στη Σχολή Ικάρων των Η.Π.Α ξεκίνησε ένα ερευνητικό πρόγραμμα με στόχο την εύρεση υποκατάστατου του τηγμένου άλατος LiCl/KCl, που χρησιμοποιούνταν ως ηλεκτρολύτης στις θερμικές μπαταρίες. Παρότι, το ευτηκτικό μίγμα LiCl/KCl έχει χαμηλό σημείο τήξης (355°C) αν και ανόργανο άλας, η θερμοκρασία προκαλούσε προβλήματα στα περιεχόμενα στη μπαταρία συστατικά και ασυμβατότητες με τις περιφερειακές συσκευές. Η κατηγορία των τηγμένων αλάτων γνωστών ως χλωροαργιλικά (chloroaluminates), τα οποία είναι μίγματα αλογονούχων αλκαλίων και χλωριούχου αργιλίου, έχουν σημείο τήξης πολύ

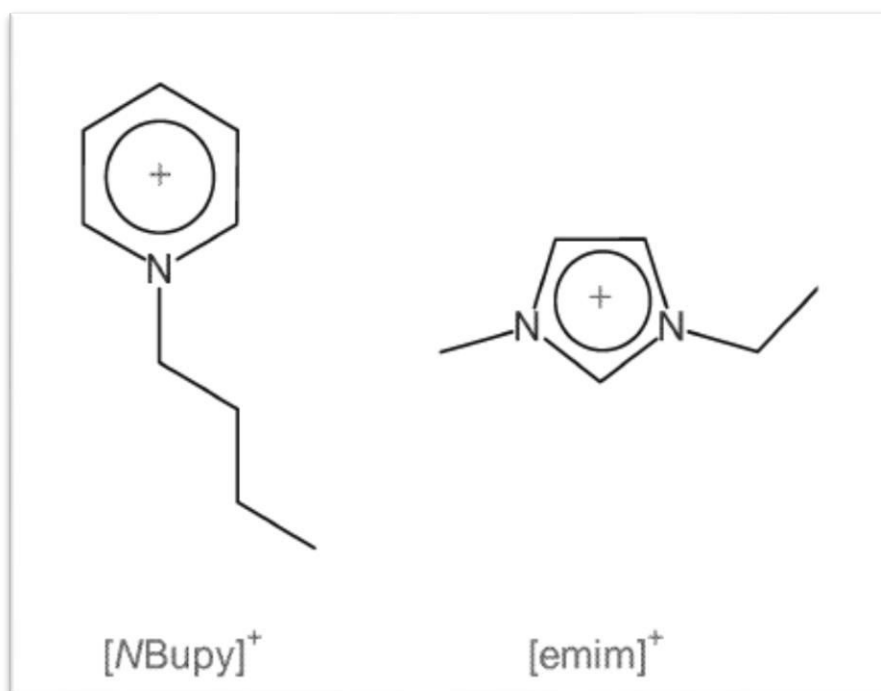
χαμηλότερο από σχεδόν όλα τα άλλα ανόργανα ευτηκτικά άλατα. Στην πραγματικότητα, το $\text{NaCl}/\text{AlCl}_3$ έχει ευτηκτική σύνθεση με σημείο τήξης 107°C , γεγονός που το προσομοιάζει με ιοντικό υγρό με βάση τον ορισμό που του αποδόθηκε.

Τα χλωροαργιλικά είναι μια άλλη κατηγορία αλάτων, τα οποία δεν είναι απλά δυαδικά μίγματα, καθώς σύμφωνα με τη θεωρία οξέος-βάσης κατά Lewis, δίνουν μια σειρά από ανιόντα Cl^- , $[\text{AlCl}_4]^-$, $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$, $[\text{Al}_3\text{Cl}_{10}]^-$ (χωρίς, ευτυχώς, αυτά να εμφανίζονται όλα στο ίδιο μίγμα). Ωστόσο, για να θεωρηθεί ένα συστατικό αποδεκτό ως τεχνικά χρήσιμο και αξιοποιήσιμο πρέπει να συνοδεύεται από έγκυρη βάση δεδομένων με τις φυσικές και χημικές του ιδιότητες, πληροφορίες απαραίτητες για την αξιοποίηση του από μηχανικούς στο σχεδιασμό διαδικασιών και συσκευών. Ως συνέπεια προέκυψε ο προσδιορισμός της πυκνότητας, αγωγιμότητας, ιξώδους, τάσης ατμών, ισορροπίας φάσεων και ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς των αλάτων. Το αποτέλεσμα της έρευνας ήταν ένα μοντέλο/πατέντα για κατασκευή θερμικής μπαταρίας με τη χρήση $\text{NaCl}/\text{AlCl}_3$ ως ηλεκτρολύτη.

Η έρευνα στη συνέχεια εστιάστηκε στις βιβλιογραφικές πληροφορίες για την ηλεκτρολυτική ικανότητα του αργιλίου στα ηλεκτρολυτικά λουτρά, ώστε να αξιολογηθεί αν θα ήταν κατάλληλο για χρήση σε μπαταρία με μεταλλική άνοδο αργιλίου και κάθοδο χλωρίου. Με αυτό τον τρόπο, ανευρέθη μια πατέντα του 1948, όπου περιγράφονταν ιοντικά αγωγιμα μίγματα AlCl_3 και 1-αιθυλοπυριδινικών αλογόνων, κυρίως βρωμίου. Ακολούθως, το άλας 1-βουτυλοπυριδινικού χλωρίου $/\text{AlCl}_3$ αποδείχθηκε ότι συμπεριφέρεται καλύτερα, συγκριτικά με τα πρόσφατα μίγματα αλογόνων. Αυτή η ανακάλυψη θεωρήθηκε η αρχή της σύγχρονης εποχής των ιοντικών υγρών, διότι για πρώτη φορά το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας στράφηκε σε εξ'ολοκλήρου ιοντικούς, μη υδατικούς νέους διαλύτες.

Το ερευνητικό ενδιαφέρον πλέον στράφηκε στα αλκυλο-πυριδινικά κατιόντα που ανάγονταν σχετικά εύκολα, τόσο χημικά όσο και ηλεκτροχημικά. Ακολούθησαν προσπάθειες από τον Charles Hussey και John S. Wilkes (*Wilkes & Hussey, 1982*), οι οποίοι εστίασαν σε κατιόντα πιο ανθεκτικά στην αναγωγή και ανέπτυξαν έρευνα σχετικά με τη σύνθεση και τον ηλεκτροχημικό χαρακτηρισμό ιοντικών υγρών, με σκοπό αυτά να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρολύτες. Τα υπό μελέτη ιοντικά υγρά, δεν ήταν γνωστό εξ'αρχής αν θα ήταν υγρά. Η πιο ενδιαφέρουσα κατηγορία κατιόντων που απέδωσε ιοντικά υγρά με σημείο τήξης χαμηλότερο της θερμοκρασίας δωματίου

ύστερα από μεγάλο εύρος συνθέσεων ήταν τα διαλκυλικά-ιμιδαζολικά άλατα με σημαντικότερο το 1-αιθυλο-3-μεθυλο-ιμιδαζόλιο (1-ethyl-3-methylimidazolium [EMIM]), (Σχήμα 1.1) συνδυασμένο με AlCl_3 . Αφού προσδιορίστηκαν οι φυσικοχημικές ιδιότητες τους και αποδείχθηκε ότι συμπεριφέρονταν αποδοτικά ως νέοι ηλεκτρολύτες, εξετάστηκε η δράση τους σε οργανικές αντιδράσεις, όπως η Friedel-Crafts, όπου και παρατηρήθηκε ότι τα ιοντικά υγρά συμπεριφέρονται εξαιρετικά ως διαλύτες και ως καταλύτες (Wasserscheid et al., 2002).



Σχήμα 1.1: Τα αρωματικά ετεροκυκλικά κατιόντα N-βουτυλ-οπυριδίνιο και 1-αιθυλ-3μεθυλ-ιμιδαζόλιο.

Παρόλο που τα αποτελέσματα των ερευνητικών προσπαθειών της ομάδας Osteryoung (Chum et al., 1975 - Gale et al., 1978) ήταν μια επανάσταση στον τομέα των ιοντικών υγρών, είχαν κάποιους περιορισμούς. Το εξεταζόμενο σύστημα ήταν υγρό σε θερμοκρασία δωματίου, μόνο σε ένα περιορισμένο εύρος συνθέσεων και το περιεχόμενο κατιόν καταναλώνονταν πολύ εύκολα. Το 1984, αποδείχθηκε ότι τα 1,3 διαλκυλ-ιμιδαζολικά κατιόντα παρέμεναν σταθερά σε αναγωγή σε βάθος χρόνου συγκριτικά με τα αλκυλο-πυριδινικά κατιόντα. Αυτό οδήγησε στη σύνθεση του νέου αρχέτυπου συστήματος ιοντικών υγρών, του $[\text{C}_2\text{mim}]-\text{AlCl}_3$.

Χαρακτηριστικό της ομάδας των συστημάτων με τριχλωριούχο αργίλιο είναι ότι, ανάλογα με το γραμμομοριακό κλάσμα του τριχλωριούχου αργιλίου, το ιοντικό υγρό

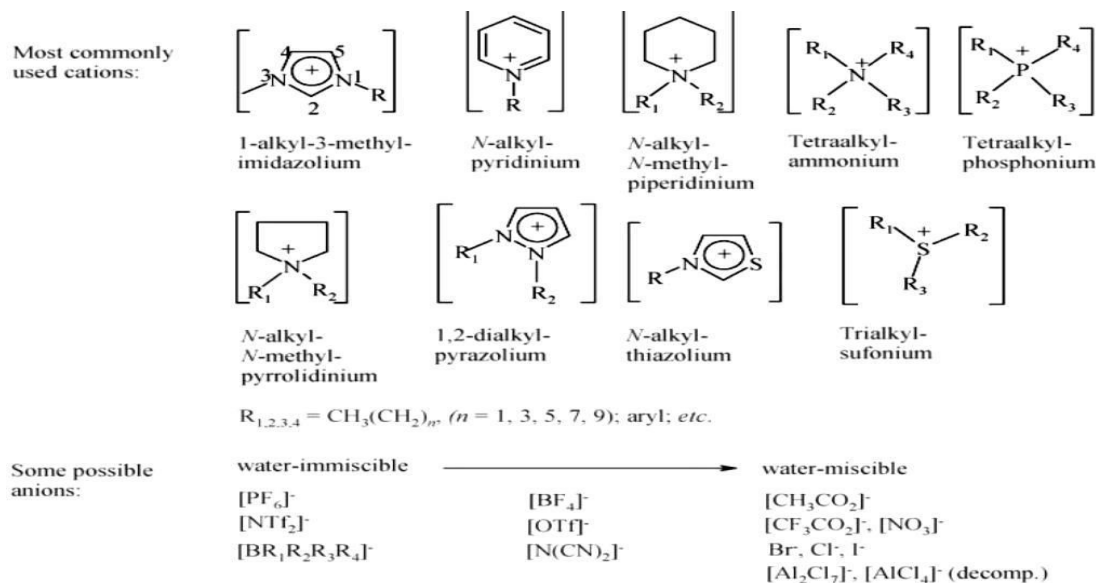
είναι όξινου χαρακτήρα για $X(\text{AlCl}_3) > 0.51$, βασικού χαρακτήρα για $X(\text{AlCl}_3) < 0.5$ ή ουδέτερου, για $X(\text{AlCl}_3) = 0.5$ (κατά τον ορισμό της οξύτητας και της βασικότητας κατά Franklin και κάποιες φορές κατά Lewis). Το επόμενο βήμα στην εξέλιξη των ιοντικών υγρών ήταν ότι, τα αποδοτικότερα ιοντικά υγρά που βασίζονταν σε χλωροαργιλικά και πυριδινικά ή ιμιδαζολικά κατιόντα, είχαν το μειονέκτημα της ευαισθησίας στην υγρασία, δηλαδή αντιδρούσαν με το νερό, με αποτέλεσμα η ύπαρξη υγρασίας ακόμα και σε ίχνη να οδηγεί στην αποσύνθεσή τους. Αυτό το πρόβλημα ήταν αρνητικό για βιομηχανικές εφαρμογές των ιοντικών υγρών, καθώς η υγρασία θα έπρεπε να αφαιρείται από τα συμμετέχοντα αντιδρώντα και τον εξοπλισμό που χρησιμοποιούνταν στην διεργασία, ενώ η διεργασία θα έπρεπε να πραγματοποιείται σε αδρανείς συνθήκες. Το 1990, ο Mike Zaworotko έδωσε νέα διάσταση στον αναπτυσσόμενο κλάδο των ιοντικών υγρών ως διαλύτες και ηλεκτρολύτες, παρασκευάζοντας με μια σχετικά εύκολη διαδικασία και χαρακτηρίζοντας έπειτα, άλατα με διακυκλο-ιμιδαζολικά κατιόντα και ανιόντα ανθεκτικά στο νερό. Τα νέα άλατα (τετραθοροβορικά, εξαθοροφωσφορικά, νιτρικά, θειικά και οξικά) ήταν σταθερά και ανθεκτικά στην υδρόλυση (τουλάχιστον σε θερμοκρασία δωματίου). Συνεχιστής του έργου του Zaworotko, ήταν η Joan Fuller, που εργάστηκε στη Σχολή Ικάρων και διεύρυνε τον κατάλογο των ανθεκτικών στο νερό ιοντικών υγρών, ανακαλύπτοντας συγχρόνως βελτιωμένους τρόπους σύνθεσής τους και εξετάζοντας τα στερεοποιημένα ιοντικά υγρά ως προς τις οπτικές ιδιότητές τους. Παρασκεύασε ένα μεγάλο αριθμό ιοντικών υγρών από τα παραδοσιακά διακυκλο-ιμιδαζολικά κατιόντα, καθώς και μια σειρά από μονο- και τρι-αλκυλιμιδαζόλια, συνδυάζοντάς τα με τα προαναφερθέντα ανθεκτικά στο νερό ανιόντα καθώς και μια νέα σειρά ανιόντων (βρωμιούχα, κυανιούχα, δισουλφιδικά, τριθορομεθυλοσουλφονικά κ.ά.). Το αποτέλεσμα ήταν μια συστοιχία νέων ιοντικών υγρών με μεγέθη ανιόντων από σχετικά μικρά μέχρι πολύ μεγάλα. Σε αυτή τη φάση της προόδου, παρατηρήθηκε επιπλέον ότι το σύστημα $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$ παρουσίαζε μικρότερο ιξώδες και πιο διευρυμένο ηλεκτροχημικό παράθυρο από το $[\text{C}_4\text{py}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$, δίνοντας έτσι νέα προοπτική για εφαρμογές στην ηλεκτροχημεία (Wilkes & Hussey, 1982).

Δύο χρόνια αργότερα, το 1992, ο Zaworotko και ο Wilkes δημοσίευσαν τη διαδικασία προετοιμασίας και χαρακτηρισμού μιας νέας ομάδας ιοντικών υγρών με το 1-μεθυλο-3-αιθυλ-ιμιδαζόλιο ως κατιόν, αλλά μια ποικιλία εναλλακτικών

ανιόντων για το σύστημα $[C_2mim]X$, με $X=[CH_3CO_2]$, $[NO_2]$ ή $[BF_4]$ (Wilkes&Zaworotko, 1992). Το ζήτημα της ευαισθησίας στην υγρασία, δηλαδή πόσο νερό απορροφούν τα ιοντικά υγρά από την ατμόσφαιρα επανέρχεται, καθώς μέχρι τώρα δεν είχε λάβει την αρμόζουσα προσοχή. Όλες οι κατηγορίες υφίστανται επεξεργασία μόνο σε ξηρές συνθήκες, ακόμα και αν κάποιες από αυτές δεν αντιδρούν με το νερό. Οι ερευνητές κατέληξαν στο συμπέρασμα πως τα εξαφθοροφωσφορικά ιοντικά υγρά, λόγω του HF που απελευθέρωναν, ήταν ακατάλληλα για ηλεκτροχημικές εφαρμογές. Επίσης, ιοντικά υγρά με περισσότερο υδροφοβικά ανιόντα αρχίζουν να αναπτύσσονται, ενώ στα επόμενα χρόνια το ενδιαφέρον στράφηκε σε νέες τάξεις κατιόντων με βάση το φωσφόνιο και το πυρολιδίνιο (Stark & Seddon, 2007)

1.3 Δομή

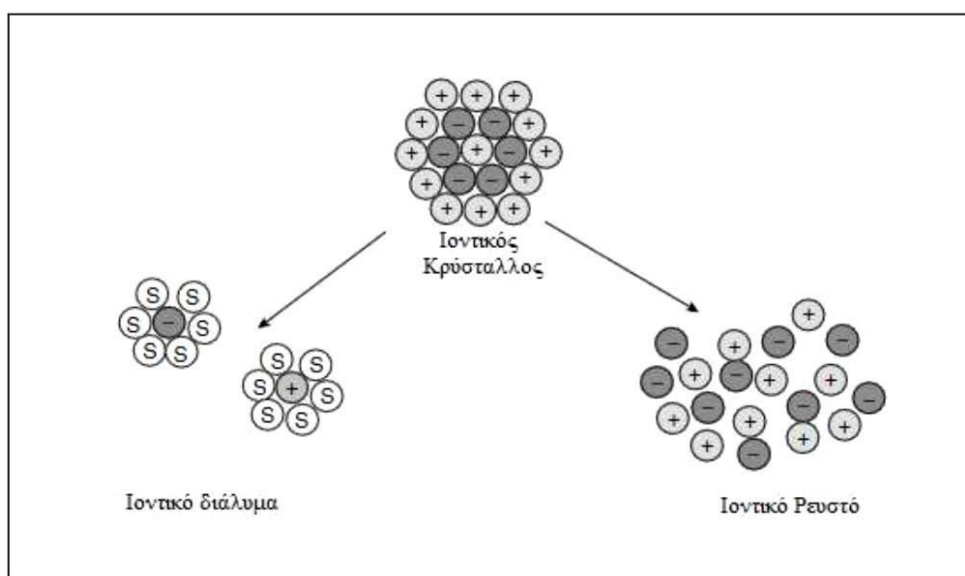
Η δομή των ιοντικών υγρών εμφανίζει την ιδιαιτερότητα, να περιλαμβάνει ένα μεγάλο οργανικό κατιόν και ένα μικρό συνήθως ανόργανο ανιόν, ενώ σε πιο σπάνιες περιπτώσεις το μικρό ανιόν είναι επίσης οργανικό. Έτσι, η τελική δομή που προκύπτει είναι μη κρυσταλλική αφού δεν υπάρχει δυνατότητα συμμετρικής διάταξης, οπότε σε αντίθεση με τα συνηθισμένα άλατα που είναι στερεά, είναι υγρά ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα περισσότερα κοινά κατιόντα είναι βασισμένα στα παράγωγα ιμιδαζολίου (*imidazolium*), πυριδινίου (*pyridinium*), πυρρολιδινίου (*pyrrolidinium*), αμμωνίου (*ammonium*) και φωσφονίου (*phosphonium*). Τα ανιόντα αποτελούνται είτε από πολυπυρηνικά ιόντα, όπως $Al_2Cl_7^-$, $Al_3Cl_{10}^-$, είτε μονοπυρηνικά ιόντα, όπως BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , $ZnCl_3^-$, $CuCl_2^-$, τα οποία οδηγούν σε ουδέτερα στοιχειομετρικά ιοντικά υγρά (Μαρούλης *et al*, 2007). Στο Σχήμα 1.2, παρουσιάζονται τα πλέον χαρακτηριστικά κατιόντα και ανιόντα ιοντικών υγρών, καθώς και η σχέση των ανιόντων με την ιδιότητα της αναμειξιμότητας των ιοντικών υγρών με το νερό.



Σχήμα 1.2: Ευρέως χρησιμοποιούμενα κατιόντα και ανιόντα ιοντικών υγρών

1.3.1 Διαφορά ιοντικών υγρών και ιοντικών διαλυμάτων

Ερμηνεύοντας τον όρο «ιοντικά υγρά», θα μπορούσε να νοηθεί ένα υγρό που αποτελείται εξ ολοκλήρου από έναν ιοντικό ηλεκτρολύτη, σε αντίθεση με ένα ιοντικό διάλυμα, το οποίο είναι ένα διάλυμα ιοντικού ηλεκτρολύτη σε μοριακό διαλύτη (Stark & Seddon, 2007). Στο παρακάτω Σχήμα 1.3 παρουσιάζεται σχηματικά η διαφορά των δύο όρων.



Σχήμα 1.3: Σύγκριση ιοντικού διαλύματος και ιοντικού υγρού

1.3.2 Διαφορά ιοντικών υγρών και τηγμένων αλάτων

Είναι σύνηθες τα ιοντικά υγρά να συγχέονται με τα τηγμένα άλατα (molten salts), οπότε θεωρείται σκόπιμο να διευκρινισθεί η διαφορά ανάμεσα στις δύο έννοιες. Με αφετηρία έναν αυθαίρετο ορισμό, βασιζόμενο για τα ιοντικά υγρά, ως άλατα με σημείο τήξης χαμηλότερο του σημείου βρασμού του νερού, περιορίζεται ο χαρακτηρισμός τους, εξαιρώντας λεπτομέρειες για τη σύσταση των εμπλεκόμενων υλικών. Στην πραγματικότητα, τα περισσότερα ιοντικά υγρά είναι ρευστά σε θερμοκρασία δωματίου. Το σημείο τήξης τους, είναι αμφιλεγόμενο για πολλά από αυτά, καθώς είναι υλικά που σχηματίζουν με ευκολία υαλώδεις φάσεις, με αποτέλεσμα κάποια να στερεοποιούνται ξαφνικά μετά από εβδομάδες ή μήνες πειραμάτων. Το χαρακτηριστικό των ιοντικών υγρών, για το οποίο συγχέονται με τα τηγμένα άλατα, καθώς πρόκειται για κοινό χαρακτηριστικό, είναι το ευρύ φάσμα θερμοκρασιών, στο οποίο διατηρούνται σε υγρή μορφή και εκτείνεται μεταξύ του σημείου τήξης και του σημείου βρασμού. Κανένας μοριακός διαλύτης, εκτός κάποιων υγρών πολυμερών δεν μπορεί να προσεγγίσει το θερμοκρασιακό φάσμα των ιοντικών υγρών ή των τηγμένων αλάτων στο οποίο παρουσιάζονται σε υγρή κατάσταση. Η διαφορά των ιοντικών υγρών από τα τηγμένα άλατα, αφορά στην κλίμακα της θερμοκρασίας, στην οποία απαντάται το καθένα σε υγρή κατάσταση. (*Wasserscheid and Welton, 2002*).

1.4 Ιδιότητες

Οι πλέον αξιοσημείωτες ιδιότητες των ιοντικών υγρών είναι (α) το χαμηλό σημείο τήξης, (β) η ευρεία θερμοκρασιακή περιοχή στην οποία βρίσκονται σε υγρή κατάσταση (γ) η χαμηλή τάση ατμών, (δ) η υψηλή θερμική και χημική σταθερότητα, (ε) η σημαντική διαλυτική δράση σε ανόργανες και οργανικές ενώσεις, (στ) η ευρεία περιοχή ηλεκτροχημικής σταθερότητας, στα όρια της οποίας η ένωση παραμένει ηλεκτροχημικά αδρανής (δεν οξειδώνεται ούτε ανάγεται κανένα από τα ιόντα που την απαρτίζουν) και (ζ) η υψηλή αγωγιμότητα.

Η ποικιλία των ανιόντων και των αλκυλικών αλυσίδων που ενώνονται με το κατιόν τύπου ιμιδαζολίου, πυριδινίου, πυρρολιδινίου, αμμωνίου και φωσφονίου, προσδίδει τις ιδιότητες που θα έχει ένα ιοντικό υγρό (*Wytze Meindersma et al, 2002*).

Επομένως, δίνεται η δυνατότητα βελτιστοποίησης των ιδιοτήτων του ιοντικού υγρού, με τη σταδιακή μετάθεση των ανιόντων και των αλκυλικών αλυσίδων, επιτρέποντας έτσι τη ρύθμιση των ιδιοτήτων του διαλύτη, ανάλογα με την εφαρμογή, για την οποία προορίζεται. Βέβαια, ενώ στη βιβλιογραφία αναφέρεται μία μεγάλη γκάμα κατιόντων και ανιόντων που μπορεί να συνθέσουν ένα ιοντικό υγρό, μόνο ένα μικρό μέρος αυτών μπορεί να εφαρμοστεί σε μεταλλουργικές διεργασίες (*Abbott and McKenzie, 2006*) και αυτό σχετίζεται με τον απαιτούμενο συνδυασμό των ιδιοτήτων που χαρακτηρίζει κάθε ιοντικό υγρό, όπως η δραστηριότητα, η διαλυτότητα και το ιξώδες (*Wytze Meindersma et al, 2002*).

Γενικά, θεωρείται ότι τα κατιόντα ευθύνονται για τις φυσικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών (π.χ σημείο τήξης, ιξώδες, πυκνότητα) ενώ τα ανιόντα ρυθμίζουν τις χημικές ιδιότητες και την ενεργότητα.

✓ Σημείο τήξης

Το σημείο τήξης των ιοντικών υγρών είναι συνήθως, χαμηλότερο των 100 °C και τα περισσότερα ιοντικά υγρά βρίσκονται σε υγρή κατάσταση, σε θερμοκρασία δωματίου (25 °C). Τόσο τα κατιόντα, όσο και τα ανιόντα, συμβάλλουν στη δημιουργία του χαμηλού σημείου τήξης των ιοντικών υγρών. Ειδικότερα, η αύξηση του μεγέθους του ανιόντος οδηγεί σε μείωση του σημείου τήξεως του ιοντικού υγρού, ενώ το μέγεθος και η συμμετρία του κατιόντος επιδρά στο σημείο τήξης του ιοντικού υγρού αυξάνοντάς το, καθώς αυξάνεται το μήκος της αλκυλικής αλυσίδας του κατιόντος (*Wytze Meindersma et al, 2002*).

Το σημείο τήξης των περισσότερων ιοντικών υγρών είναι ασταθές και αβέβαιο, καθώς αυτά αφενός μπορεί να υποβληθούν σε υπέρψυξη και αφετέρου μπορεί να περιέχουν προσμίξεις (*Δούκα, 2012*).

✓ Πυκνότητα

Σε γενικές γραμμές, τα ιοντικά υγρά έχουν μεγαλύτερη πυκνότητα από τους οργανικούς διαλύτες ή το νερό, με τιμές που κυμαίνονται από 1 μέχρι 1,6 g mL⁻¹ (*Δούκα, 2012*). Η τιμή της πυκνότητας μειώνεται με την αύξηση του μήκους της αλκυλικής αλυσίδας του κατιόντος (*Kulkarni P. et al., 2007*). Η θερμοκρασία επηρεάζει και αυτή την πυκνότητα καθώς με την αύξησή της, η πυκνότητα των ιοντικών υγρών μειώνεται σχεδόν γραμμικά. Άλλος ένας παράγοντας που επηρεάζει

την πυκνότητα των ιοντικών υγρών, είναι η ταυτότητα του ανιόντος (*Wytze Meindersma et al, 2002*). Η παρουσία ακαθαρσιών έχει επίσης σημαντική επίδραση στην πυκνότητα, καθώς, όπως αναφέρεται βιβλιογραφικά, πρόσμειξη με αλογονίδια τείνει να μειώσει την πυκνότητα των ιοντικών υγρών (*Rooney D. et al., 2009*).

✓ Ιξώδες

Το ιξώδες είναι αναμφισβήτητα η πιο σημαντική φυσική ιδιότητα κατά την εξέταση των εφαρμογών οποιασδήποτε κλίμακας των ιοντικών υγρών. Γενικά το χαμηλό ιξώδες είναι επιθυμητό για εφαρμογές διαλυτών προκειμένου να μειωθεί το κόστος άντλησης και να αυξηθούν οι ρυθμοί μεταφοράς μάζας, ενώ τα υψηλότερα ιξώδη χρησιμοποιούνται σε άλλες εφαρμογές όπως η λίπανση ή η χρήση σε διαδικασίες διαχωρισμού μεμβρανών (*Rooney D. et al., 2009*).

Σαν ομάδα, τα ιοντικά υγρά είναι πιο ιξώδη από τα συνήθη μοριακά διαλύματα. Τα ιξώδη των ιοντικών υγρών σε θερμοκρασία δωματίου κυμαίνονται από 10 mPa*s έως 500 mPa*s.

Τα ιοντικά υγρά θα πρέπει να είναι απαλλαγμένα από ακαθαρσίες που μπορεί να υπάρξουν στο εσωτερικό τους, ακόμα και αν αυτές βρίσκονται σε πολύ μικρές ποσότητες (όπως υγρασία που απορροφάται από τον αέρα του εργαστηρίου ή ενώσεις του χλωρίου), καθώς επηρεάζεται σημαντικά το ιξώδες τους.

Επίσης, το είδος του ανιόντος επηρεάζει ξεκάθαρα το ιξώδες των ιοντικών υγρών, χωρίς όμως αυτό να σχετίζεται με το μέγεθος του ανιόντος, αλλά με το είδος του (*Μαρούλης et al., 2007*). Αντιθέτως, για ιοντικά υγρά με το ίδιο ανιόν, ισχύει ότι όσο μεγαλύτεροι είναι οι υποκαταστάτες της αλκυλικής αλυσίδας του κατιόντος, τόσο πιο ιξώδη είναι τα υγρά.

Ακόμη, η προσθήκη συνδιαλυτών στα ιοντικά υγρά όπως το βενζόλιο, το διχλωρομεθάνιο και το ακετονιτρίλιο, μπορεί να προκαλέσουν σημαντική μείωση του ιξώδους χωρίς αλλαγή των ανιόντων ή των κατιόντων. (*Wasserscheid and Welton , 2002*).

Τέλος, διάφορες μελέτες έχουν αποδείξει ότι μικρές αλλαγές στην δομή του ιοντικού υγρού μπορεί να επιφέρουν τεράστιες διαφορές στο ιξώδες (*Rooney D. et al., 2009*).

✓ Θερμική και Χημική Σταθερότητα

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, η έναρξη της θερμικής διάσπασης των ιοντικών υγρών υπολογισμένη με τη μέθοδο της θερμοβαρυμετρικής ανάλυσης (TGA), παρουσιάζει υψηλή θερμική σταθερότητα για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 350°C. Ωστόσο, υπάρχουν και αναφορές για χαμηλότερες τιμές σε ιοντικά υγρά με μακράς διάρκειας σταθερότητα, χαρακτηριστικό που είναι σημαντικό για καταλυτικές διεργασίες, ενώ υπάρχουν και ιοντικά υγρά που διασπώνται θερμικά τελείως και μετατρέπονται σε πτητικά προϊόντα, σε ένα στάδιο (Δούκα, 2012).

✓ Επιφανειακή τάση

Τα πειραματικά δεδομένα για επιφανειακές τάσεις των ιοντικών υγρών είναι πολύ σπάνια και σήμερα, περιορίζεται σε ιοντικά υγρά με βάση το ιμιδαζόλιο. Έχει δειχθεί ότι η επιφανειακή τάση των ιοντικών υγρών είναι χαμηλότερη από αυτή του νερού και υψηλότερη από αυτή άλλων οργανικών ενώσεων (Rooney D. et al., 2009).

Τέλος, η επιφανειακή τάση εξαρτάται από την θερμοκρασία καθώς και από το μήκος της αλκυλικής αλυσίδας του κατιόντος του ιοντικού υγρού (Μαρούλης et al., 2007).

✓ Ειδική θερμοχωρητικότητα

Γενικά, όσο μεγαλύτερο είναι το μοριακό βάρος του ιοντικού υγρού, τόσο μεγαλύτερη είναι η θερμοχωρητικότητα του. Επίσης, η θερμοχωρητικότητα αυξάνεται με το μέγεθος του ανιόντος του ιοντικού υγρού (Rooney D. et al., 2009).

✓ Αγωγιμότητα

Λόγω της ιοντικής τους φύσης, τα ιοντικά υγρά είναι ιδιαιτέρως αγωγίμα υλικά. Η αγωγιμότητα είναι σημαντική ιδιότητα των ιοντικών υγρών καθώς τα τελευταία επιτελούν ρόλο διαλύτη και ηλεκτρολύτη στις ηλεκτροχημικές διεργασίες (Stark & Seddon, 2007). Το εύρος της αγωγιμότητας εκτείνεται από 0,1 έως 20 mScm⁻¹, ενώ έχει παρατηρηθεί ότι τα ιοντικά υγρά που βασίζονται στο ιμιδαζόλιο έχουν μεγαλύτερη αγωγιμότητα από αυτά που βασίζονται στο κατιόν αμμωνίου. Η αγωγιμότητα επηρεάζεται από παράγοντες όπως το ιξώδες, η πυκνότητα και το μέγεθος των ιόντων.

✓ Ηλεκτροχημικό παράθυρο

Το ηλεκτροχημικό παράθυρο είναι σημαντική ιδιότητα και έχει πρωταγωνιστικό ρόλο στην χρήση των ιοντικών υγρών για την ηλεκτροαπόθεση μετάλλων και ημιαγωγών. Ορίζεται, ως η περιοχή των ηλεκτροχημικών δυναμικών, στα οποία το ιοντικό υγρό δεν καταστρέφεται, λόγω της οξειδωσης του ανιόντος ή αναγωγής του κατιόντος (Stark & Seddon, 2007). Στον Πίνακα 1.1 δίνεται το ηλεκτροχημικό παράθυρο διαφόρων ιοντικών υγρών.

Πίνακας 1.1: Ηλεκτροχημικό παράθυρο διαφόρων ιοντικών υγρών.

Ionic liquids	Cathodic limit [V]	anodic limit [V]	Electro-chemical window	Working electrode	Ref. electrode
Imidazolium					
[EtMeIm] ⁺ [F] ⁻	0.7	2.4	3.1	Pt	Pt
[EtMeIm] ⁺ [BF ₄] ⁻	-1.6	1	2.6	Pt	Ag Ag ⁺ in DMSO
	-2.1	2.2	4.3	Pt	Ag AgCl -wire
	1	5	4.5	Pt	
			4.0	GC	Li Li ⁺
[EtMeIm] ⁺ [CF ₃ SO ₃] ⁻	-1.8	2.3	4.1	Pt	I ⁻ I ₃ ⁻
[EtMeIm] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻	-1.8	2.5	4.3	Pt	I ⁻ I ₃ ⁻
			4.5	GC	
	-2	2.1	4.1	Pt	Ag wire
	-2	2	4.0	Pt	Ag wire
	-2	-2.5	4.5	Pt	Ag Ag ⁺ in DMSO
[EtMeIm] ⁺ [N(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂] ⁻	-2	2.1	4.1	GC	Ag wire
[EtMeIm] ⁺ [(CN) ₂ N] ⁻	-1.6	1.4	3.0	Pt	Ag wire
[BuMeIm] ⁺ [Br] ⁻	-2	0.2	2.2	Pt	Ag Ag ⁺ in DMSO
[BuMeIm] ⁺ [BF ₄] ⁻	1.2	5	4.2	GC	Li Li ⁺
			4.1	Pt	
	-1.6	4.5	6.1	W	Pt
	-1.6	3	4.6	Pt	Pt
	-1.8	2.4	4.2	Pt	Ag Ag ⁺ in DMSO
[BuMeIm] ⁺ [PF ₆] ⁻	-1.1	2.1	3.2	Pt	Ag wire
			4.2	CNT	
	-2.1	>5		W	Pt
	-2.3	3.4	5.7	Pt	Pt
	-1.9	2.5	4.4	Pt	Ag Ag ⁺ in DMSO
[BuMeIm] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻	-2	2.6	4.6	Pt	Ag Ag ⁺ in DMSO
[EtMeIm] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻	-2	2.4	4.4	Pt	I ⁻ I ₃ ⁻
[PrMeIm] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻	1	5.3	4.3	GC	Li Li ⁺
[PrMeIm] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻	-1.9	2.3	4.2	GC	Ag wire
		5.0	5.2	GC	Li Li ⁺
[PrMeIm] ⁺ [C(CF ₃ SO ₂) ₃] ⁻		5.4	5.4	GC	Li Li ⁺
[PrMeIm] ⁺ [PF ₆] ⁻		5.0	4.3	GC	Li Li ⁺
[PrMeIm] ⁺ [AsF ₆] ⁻		5.0	4.4	GC	Li Li ⁺
Pyrrolidinium					
[nPrMePy] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻	-2.5	2.8	5.3	Pt	Ag wire
	-1.5	2.2	3.7	Pt	Ag Ag ⁺ in DMSO
[nBuMePy] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻	-3.0	2.5	5.5	GC	Ag Ag ⁺
	-3.0	3.0	6.0	graphite	Ag Ag ⁺
	-1.8	2.0	3.8	Pt	Ag Ag ⁺ in DMSO
Tetraalkylammonium					
[nMe ₃ BuN] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻	-2.0	2.0	4.0	carbon	
[nPrMe ₃ N] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻	-3.2	2.5	5.7	GC	
			5.7	GC	Fe Fe ⁺
[nHexEt ₃ N] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻			4.5	GC	
[nOctEt ₃ N] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻			5.0	GC	
[nOctBu ₃ N] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻			5.0	GC	
[Me ₃ (CH ₃ OCH ₂)N] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻			5.2	GC	
Pyridinium					
[BP] ⁺ [BF ₄] ⁻	-1	2.4	3.4	Pt	Ag AgCl -wire
Piperidinium					
[MePrPp] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻	-3.3	2.3	5.6	GC	Fe Fe ⁺
Sulfonium					
[Et ₃ S] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻			4.7	GC	
[nBu ₃ S] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻			4.8	GC	
Chloroaluminated					
[EtMeImCl]/AlCl ₃			4.4	W	Al wire
[EtMeImCl]/AlCl ₃ /LiCl			4.3	W	Al wire
[EtMeImCl]/AlCl ₃ /NaCl	-2.2	2.3	4.5	W	Al wire
[PrMeImCl]/AlCl ₃ /NaCl			4.6	W	Al wire

^a Measured at 80 °C.

Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 1.1 το ηλεκτροχημικό παράθυρο των διαφόρων ιοντικών υγρών κυμαίνεται από 2 έως 6V. Τα ανιόντα αλογόνων, όπως το F⁻ και το

Br^- , τα οποία οξειδώνονται ανοδικά σε σχετικά χαμηλά δυναμικά, δημιουργούν ένα ηλεκτροχημικό παράθυρο στενού εύρους, της τάξης των 2-3 V. Το αμιδικό ανιόν, $[\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2]^-$ αντιθέτως, το οποίο οξειδώνεται σε σχετικά υψηλά ανοδικά δυναμικά, συνεπάγεται για τα ILS που βασίζονται σε αυτό, ευρύτερη ηλεκτροχημική σταθερότητα. Το πλέον συνηθισμένο εύρος ηλεκτροχημικής σταθερότητας των ILS είναι περίπου 4.5V. Από την άλλη πλευρά, τα ILS που βασίζονται σε κατιόντα του τεταρτοταγούς αμμωνίου, τα οποία ανάγονται καθοδικά σε σχετικά αρνητικά δυναμικά, χαρακτηρίζονται από ενισχυμένη ηλεκτροχημική σταθερότητα (4.0-5.7 V). Τα παράθυρα ηλεκτροχημικής σταθερότητας που εκτιμήθηκαν με ηλεκτρόδια πλατίνας (Pt) και υαλώδους άνθρακα (GC) είναι συγκρίσιμα. Από την άλλη πλευρά, η διεπιφάνεια ιοντικού υγρού/βολφραμίου δείχνει πιο ενισχυμένη ηλεκτροχημική σταθερότητα για τα ILS (6.5-5.7 V) (*Galinski et al., 2006*).

Το ευρύ ηλεκτροχημικό παράθυρο των ιοντικών υγρών άνοιξε το δρόμο για την εφαρμογή τους στην ηλεκτροαπόθεση των δραστικών μετάλλων και των ημιαγωγών σε θερμοκρασία δωματίου, κάτι που επιτυγχανόταν παλαιότερα μόνο με τηγμένα άλατα σε υψηλή θερμοκρασία. Για παράδειγμα, τα μέταλλα Al, Mg, Si, Ge, καθώς και αυτά των σπάνιων γαιών, μπορούν να ανακτηθούν με τη χρήση ιοντικών υγρών σε θερμοκρασία δωματίου (*Wytze Meindersma et al, 2002*). Η θερμική σταθερότητα των ιοντικών υγρών επιτρέπει την ηλεκτροαπόθεση Ta, Nb, V, Se, και πιθανώς πολλών άλλων στοιχείων σε υψηλή θερμοκρασία (*Wytze Meindersma et al, 2002*).

Το ηλεκτροχημικό παράθυρο εξαρτάται, όχι μόνο από τη χημική δομή των ιοντικών υγρών, αλλά και από τις συνθήκες των μετρήσεων, όπως είναι τα υλικά των ηλεκτροδίων, ο ρυθμός σάρωσης δυναμικού, η θερμοκρασία, η ατμόσφαιρα, ο διαλύτης, οι ακαθαρσίες των ιοντικών υγρών κ.α.

✓ Δείκτης διάθλασης

Ο δείκτης διάθλασης μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας ή με την αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος. Μελέτες έχουν δείξει ότι ο δείκτης διάθλασης των ιοντικών υγρών αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση του μήκους της αλκυλο-αλυσίδας του κατιόντος τους (*Stark & Seddon, 2007*).

Είναι σημαντικό το γεγονός ότι, μπορούμε να σχεδιάσουμε ιοντικά υγρά με υψηλούς δείκτες διάθλασης, εξαιρετικά υψηλότερους από ότι μπορεί να επιτευχθεί σε σχεδιασμό οργανικών μοριακών διαλυτών (*Stark & Seddon, 2007*).

✓ Διαλυτότητα

Τα ιοντικά υγρά, ως ιοντικές ενώσεις, θεωρούνται πολικοί διαλύτες. Ο βαθμός όμως της πολικότητας τους μπορεί να σχεδιαστεί σε μεγάλο βαθμό, με κατάλληλη επιλογή των ιόντων. Η δυνατότητα ανάμιξης ενός ιοντικού υγρού με το νερό μπορεί να ποικίλει με αλλαγή του ανιόντος του, από πλήρως αναμίξιμο, μέχρι σχεδόν τελείως αδιάλυτο.

Η παρουσία νερού στο ιοντικό υγρό μπορεί να έχει εντυπωσιακή επίδραση στις φυσικές ιδιότητές του. Η παρουσία νερού και άλλων προσμίξεων, όπως τα αλογόνα, προκύπτουν από τη σύνθεση των ιοντικών υγρών, σαν αρχικό υλικό που δεν αντέδρασε. Επομένως, είναι ουσιαστικός ο καλός καθαρισμός των ιοντικών υγρών, τα οποία παρασκευάζονται συνήθως ξηρά (άνυδρα) με θέρμανση υπό κενό. Οι διαλυτότητες των ιοντικών υγρών και των οργανικών διαλυτών εξαρτώνται από τη δυνατότητα των ιοντικών υγρών να σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου ή άλλες πιθανές αλληλεπιδράσεις με τους διαλύτες (*Μαρούλης et al., 2007*).

✓ Περιοχή θερμοκρασιών υγρής κατάστασης

Οι περιοχές θερμοκρασιών υγρής κατάστασης που αναφέρονται για τα ιοντικά υγρά είναι πολύ μεγαλύτερες από εκείνες που αφορούν στους κοινούς μοριακούς διαλύτες. Το χαμηλότερο όριο θερμοκρασίας, στο οποίο τα ιοντικά υγρά βρίσκονται στην υγρή κατάσταση διαμορφώνεται από το σημείο τήξης ή το σημείο μετάβασης σε υαλώδη φάση, ενώ η θερμοκρασία θερμικής διάσπασης διαμορφώνει το αντίστοιχο ανώτερο όριο θερμοκρασίας, δεδομένου ότι τα ιοντικά υγρά είναι αμετάβλητα (*Μαρούλης et al., 2007*).

Το φορτίο, το μέγεθος και η κατανομή του φορτίου στα αντίστοιχα ιόντα είναι οι κύριοι παράγοντες που επηρεάζουν το σημείο τήξης των ιοντικών υγρών. Η κυρίαρχη δύναμη για το σχηματισμό στερεής κατάστασης είναι η έλξη Coulomb μεταξύ των ιόντων, οπότε καθώς αυξάνεται το μέγεθος των ιόντων, το σημείο τήξης ελαττώνεται.

Το σχήμα των ιόντων είναι επίσης σημαντικό. Η αύξηση της συμμετρίας στα ιόντα αυξάνει το σημείο τήξης, καθώς μειώνει την απόσταση ανιόντος-κατιόντος μέσα στο πλέγμα του στερεού, συνεπώς οι δημιουργούμενοι δεσμοί είναι ισχυρότεροι. Η συμμετρία του κατιόντος καθορίζεται συνήθως, από το μήκος αλυσίδων των αλκυλομάδων (Βενετσάνου, 2013).

✓ Τάση ατμών

Εξαιτίας της ιοντικής τους φύσης, και το γεγονός ότι η χημική και θερμική τους σταθερότητα μπορούν να σχεδιαστούν, ώστε να είναι υψηλές, τα ιοντικά υγρά μπορεί να έχουν μια μικρή (αμελητέα) τάση ατμών, ακόμη και σε υψηλές θερμοκρασίες.

Λόγω αυτής της ιδιότητας, τα ιοντικά υγρά δεν μπορούν να εξατμιστούν από το δοχείο αντίδρασης και συγκρατούνται ποσοτικά, σε αντίθεση με άλλους οργανικούς κυρίως, βιομηχανικούς διαλύτες, όπως το διχλωρομεθάνιο. Αυτό σημαίνει ότι οι επιπτώσεις στο περιβάλλον, λόγω έκλυσης επικίνδυνων αερίων, είναι ελάχιστες (Stark & Seddon, 2007).

Το μήκος της αλκυλικής αλυσίδας του κατιόντος έχει μεγαλύτερη επίδραση στην τάση ατμών των ιοντικών υγρών, καθώς αύξηση του μήκους της αλυσίδας οδηγεί σε χαμηλότερες τιμές τάσης ατμών (Μαρούλης *et al.*, 2007).

✓ Μη ευφλεκτότητα

Αυτή η ιδιότητα αποτελεί έναν από τους λόγους που καθιστούν τα ιοντικά υγρά «πράσινες» εναλλακτικές λύσεις, έναντι των οργανικών διαλυτών και οφείλεται κυρίως, στο γεγονός ότι τα ιοντικά υγρά είναι μη πτητικά, με αποτέλεσμα να μην αναφλέγονται σε ατμοσφαιρική πίεση και θερμοκρασία περιβάλλοντος, αλλά και σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Ωστόσο, τα ιοντικά υγρά καίγονται και μάλιστα, συμπεριφέρονται ως καύσιμα με εξαιρετικό ενεργειακό περιεχόμενο που μπορούν να αντικαταστήσουν την υδραζίνη και τα παράγωγά της (Δούκα, 2012).

Στο Πίνακα 1.2 που ακολουθεί, γίνεται σύγκριση των ιδιοτήτων των οργανικών διαλυτών και των ιοντικών υγρών.

Πίνακας 1.2: Συγκριτικός πίνακας ιδιοτήτων των οργανικών διαλυτών και ιοντικών υγρών.

Ιδιότητα	Οργανικοί Διαλύτες	Ιοντικά Υγρά
Διαθέσιμος αριθμός διαλυτών	>1.000	>1.000.000
Τάση ατμών	Υπακούει στην εξίσωση Clausius – Clapeyron	Αμελητέα τάση ατμών υπό κανονικές συνθήκες
Κόστος	Συνήθως οικονομικοί	Μεταξύ 2 και 100 φορές το κόστος των οργανικών διαλυτών
Ιξώδες (cP)	0.2-100	22-40.000
Πυκνότητα (gcm ⁻³)	0.6-1.7	0.8-3.3
Δείκτης διάθλασης	1.3-1.6	1.5-2.2
Ευφλεκτότητα	Συνήθως εύφλεκτα	Συνήθως μη εύφλεκτα

1.5 Κατηγορίες ιοντικών υγρών

Τα ιοντικά υγρά διακρίνονται σε δύο (2) κύριες κατηγορίες:

- *Απλά ιοντικά υγρά*, που παρασκευάζονται από ένα απλό ανιόν και κατιόν και
- *Δυαδικά (ή τριαδικά) ιοντικά υγρά*, τα οποία είναι μίγματα αλάτων που βρίσκονται σε ισορροπία.

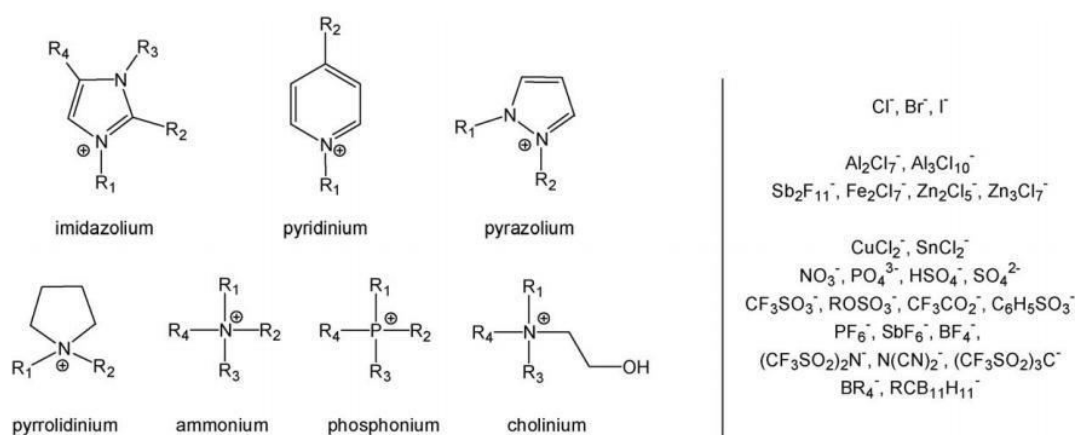
Για παράδειγμα, το πρώτο ιοντικό υγρό που παρασκευάστηκε, το [EtNH₃][NO₃], είναι ένα απλό άλας με σταθερό σημείο τήξης, σε αντίθεση με το μίγμα τριχλωριούχου αργιλίου και χλωριούχου 1,3-διαλκυλ-ιμιδαζολίου, το οποίο είναι δυαδικό σύστημα ιοντικών υγρών με διαφορετικά ιοντικά είδη και με σημείο τήξης και ιδιότητες, εξαρτώμενα από τα μοριακά κλάσματα των συστατικών (Earle M.J. et al., 2002).

Μολονότι, τα τελευταία 50 χρόνια, οι ερευνητές κατόρθωσαν να κατεβάσουν το σημείο τήξης των ιοντικών υγρών από τους 800 °C, δηλαδή από υψηλής θερμοκρασίας διαβρωτικό περιβάλλον στους -96 °C καθιστώντας τα ιοντικά υγρά

φιλικούς διαλύτες χαμηλής θερμοκρασίας, ως αρχέτυπα ιοντικά υγρά παραμένουν το χλωριούχο N-βουτυλοπυριδίνιο-χλωριούχο αργίλιο (N-butylpyridinium chloride-aluminium (III) chloride ή [NBury]Cl-AlCl₃), το χλωριούχο 1-αιθυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο-χλωριούχο αργίλιο (1-ethyl-3-methylimidazolium chloride-aluminium (III) chloride ή [emim]Cl-AlCl₃). Ωστόσο, το φάσμα των διαθέσιμων ανιόντων και κατιόντων έχει διευρυνθεί σε μεγάλο βαθμό την τελευταία δεκαετία. Εάν επιπροσθέτως, συμπεριληφθούν στην καταμέτρηση τα δυαδικά και τριαδικά μίγματα, λαμβάνονται περίπου 10¹⁸ προσβάσιμα ιοντικά υγρά σε θερμοκρασία δωματίου (Tian G. et al., 2010).

Τα είδη των ιοντικών υγρών διευρύνονται περισσότερο ανανεώνοντας το κατάλογο των πιθανών κατιόντων. Για παράδειγμα, έστω ότι είναι διαθέσιμα τα κλασσικά κατιόντα [NBury]⁺ και [emim]⁺. Εάν η βουτυλ-ομάδα και η αιθυλ-ομάδα, αντίστοιχα, ανταλλάσσονται με μια γενική γραμμική αλκυλική αλυσίδα, R, όπου R=C_nH_{2n+1}, τότε προκύπτει μια σειρά από κατιόντα, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν όλα ως βάση σύνθεσης ιοντικών υγρών, τα οποία μάλιστα, μπορεί να παρουσιάζουν και διαφορετικές ιδιότητες.

Νέες ομάδες ιοντικών υγρών προκύπτουν από ποικιλία συνδυασμών κατιόντων και ανιόντων (Σχήμα 1.4). Γενικότερα, η σύνθεσή τους οφείλεται σε ασύμμετρα και ευέλικτα ιόντα με συστατικά διαφορετικού μεγέθους και σχήματος, όπου εμφανίζονται διάφοροι τύποι αλληλεπιδράσεων. Η κυριότερη διάκρισή τους σε κατηγορίες βασίζεται στις εφαρμογές τους, όπως θα αναφερθεί παρακάτω (Olivier-Bourbigou H. et al., 2010)



Σχήμα 1.4: Τα κυριότερα κατιόντα και ανιόντα που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για τη σύνθεση ιοντικών υγρών.

Μια κατηγορία με ιδιαίτερο ενδιαφέρον είναι τα **πολυλειτουργικά** (multifunctional) ιοντικά υγρά ή όπως αποκαλούνται διαφορετικά, «ιοντικά υγρά ειδικής αποστολής» (*task-specific ionic liquids*) που παρασκευάζονται με στόχο να αξιοποιούν συνεργιστικές χημικές ιδιότητες. Αυτά τα ιοντικά υγρά, στηρίζονται στα διαφορετικά κατιόντα και ανιόντα που φέρουν «λειτουργικές ομάδες» (*functional groups*). Τα ιοντικά υγρά που φέρουν μια λειτουργική ομάδα (φώσφορο, νιτρίλιο, αμίνη, αλκύλιο) χρησιμοποιούνται ως συνδετικά μέσα και μέσα στήριξης για καταλυτικές αντιδράσεις των μετάλλων μετάπτωσης, αλλά και ως παράγοντες προστασίας και διαλύτες για τη σταθεροποίηση μεταλλικών νανοσωματιδίων.

Γενικά, τα πλέον χαρακτηριστικά ιοντικά υγρά είναι αυτά, με λειτουργία όξινου ή βασικού διαλύτη. Τα όξινα ή βασικά ιοντικά υγρά αντιπροσωπεύουν νέες τάξεις ιοντικών υγρών. Η όξινη ή βασική λειτουργία οφείλεται είτε στο ανιόν, είτε στο κατιόν.

Οι υπόλοιπες κατηγορίες ιοντικών υγρών συνοψίζονται στον Πίνακα 1.3 που ακολουθεί.

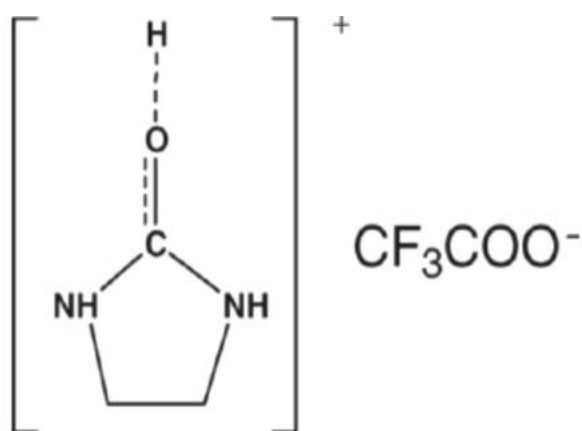
Πίνακας 1.3: Κατηγορίες ιοντικών υγρών (Olivier-Bourbigou H. et al., 2010)

Κατηγορίες ιοντικών υγρών	Βασικά χαρακτηριστικά / εφαρμογές
Πρωτικά	Χρησιμοποιούνται ως όξινοι καταλύτες και διαλύτες. Έχουν χαμηλά σημεία τήξης και υψηλή αναγωγιμότητα.
Βασικά	Παίζουν διπλό ρόλο διαλύτη και βάσης-καταλύτη με χαρακτηριστικότερη εφαρμογή την ακετυλίωση της κυτταρίνης.
Χειρόμορφα	Η χειρομορφία οφείλεται στο κατιον ή ανιον του ιοντικού υγρού ή και στα δύο. Στις εφαρμογές αυτών, συγκαταλέγονται η ασύμμετρη κατάλυση, καθώς και φασματοσκοπικές και χρωματογραφικές εφαρμογές. Στην ασύμμετρη κατάλυση, χρησιμοποιούνται ως χειρόμορφοι διαλύτες και ως επαγωγείς.
Βιο-ιοντικά	Στα βιο-ιοντικά υγρά υπάγονται τα ιοντικά που παράγονται από ανανεώσιμες πρώτες ύλες ή από χαμηλού κόστους αντιδραστήρια και γενικότερα, βιολικά.
Βαθέως ευθηκτικά μίγματα (DES)	Υγρά συστήματα βασισμένα στη χλωριούχο χολίνη ή στο υδροξείδιο της χολίνης. Τα μίγματα αυτά συμπεριφέρονται ως διαλύτες και προκύπτουν από μηχανική ανάμειξη δύο διαφορετικών συστατικών χωρίς παραπροϊόντα και με μεγάλη απόδοση.
Εναλλασσόμενης πολικότητας (SPS)	Συμπεριφέρονται ως διαλύτες με δυνατότητα αντιστρέψιμης μετατροπής σε πολικά ιοντικά υγρά, όταν εκτεθούν σε CO ₂ .
Βιοαποικοδομήσιμα Ιοντικά υγρά	Για το σχεδιασμό βιοαποικοδομήσιμων ιοντικών υγρών τρεις παράγοντες παίζουν σημαντικό ρόλο: (i) η παρουσία θέσεων επιδεκτικών ενζυματικής υδρόλυσης (π.χ εστέρες, αμίδια), (ii) η εισαγωγή οξυγόνου με μορφή υδροξυλίου, αλδεϋδης ή καρβοξυλικού οξέος και (iii) η παρουσία μη υποκατεστημένων γραμμικών αλκυλικών αλυσίδων και φαινυλικών δακτυλίων.
Ιοντικά υγρά αμινοξέων	Η σύνθεση τους προέκυψε από την προσπάθεια σχεδιασμού λειτουργικών ιοντικών υγρών ειδικής αποστολής. Το πλεονέκτημα αυτού του είδους ιοντικών υγρών έγκειται στο γεγονός ότι τα αμινοξέα διαθέτουν ομάδα καρβοξυλικού οξέος και αμινομάδα στο ίδιο μόριο, συνεπώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν είτε ως κατιόντα είτε ως ανιόντα.

1.6 Σύνθεση ιοντικών υγρών

1.6.1 Ιοντικά υγρά, ως πρωτικοί διαλύτες

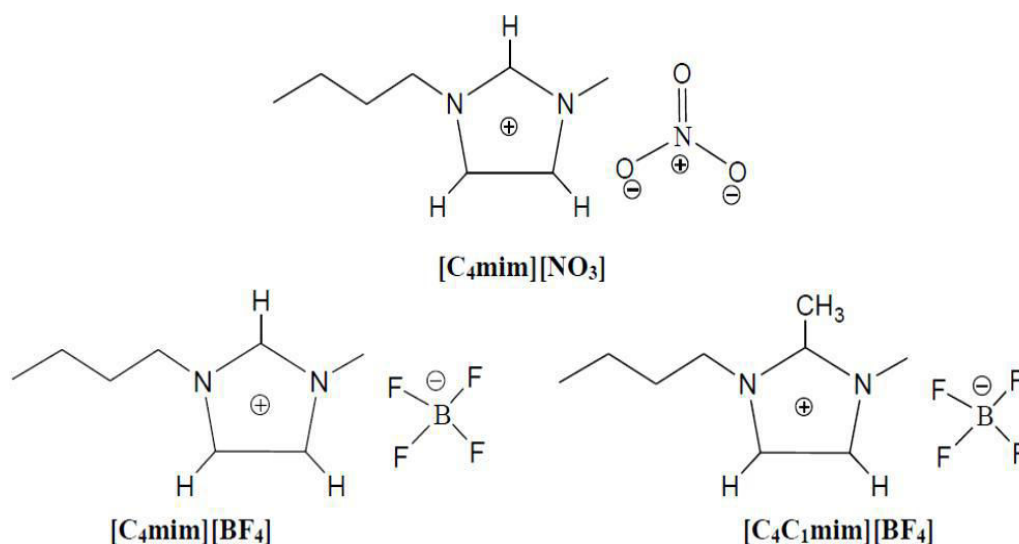
Η κατηγορία αυτή των ιοντικών υγρών, η οποία στις βιβλιογραφικές αναφορές αναφέρεται ως *protic ionic liquids* (PILs), σχηματίζεται με τη μετάθεση ενός πρωτονίου σε ένα ισομοριακό μείγμα, στο οποίο συνυπάρχει ένα οξύ κατά Bronsted και μία βάση κατά Bronsted. Η βασική διαφορά μεταξύ των PILs και των υπολοίπων ιοντικών υγρών, είναι η παρουσία αυτού του ανταλλάξιμου πρωτονίου. Το πρωτόνιο αυτό, μεταξύ άλλων, μπορεί να σχηματίσει δεσμούς υδρογόνου, μεταξύ του οξέος και της βάσης και σε ορισμένες περιπτώσεις, μπορεί να σχηματιστεί ένα δίκτυο από δεσμούς υδρογόνου. Η σύνθεση ενός πρωτικού ιοντικού υγρού μπορεί να πραγματοποιηθεί: (i) είτε μέσω της εξουδετέρωσης της βάσης, η οποία συνήθως είναι μία πρωτοταγής, δευτεροταγής ή τριτοταγής αμίνη ή ένα άτομο αζώτου που βρίσκεται σε ένα ετεροκυκλικό δακτύλιο, από οργανικά ή ανόργανα οξέα και (ii) είτε από τη σύνθεση οξέος / βάσης κατά Bronsted, όπου το κατιόν είναι μια πρωτοταγής αμίνη της μορφής RNH_3 και R(OH)NH_3 και συνδυάζεται με οργανικά ανιόντα της μορφής RCOO και R(OH)COO ή με ένα ανόργανο ανιόν (*Clare et al., 2009*). Τα PILs διατηρούν τα βασικά χαρακτηριστικά των ιοντικών υγρών, όπως η θερμική σταθερότητα, η χαμηλή πτητικότητα, η ηλεκτροχημική σταθερότητα και η υψηλή ιοντική αγωγιμότητα (*Austen Angell, 2007*), ενώ δεν αναμιγνύονται με το νερό, λόγω του υδρόφοβου χαρακτήρα τους. Στο παρακάτω Σχήμα 1.5, φαίνεται η δομή ενός πρωτικού ιοντικού υγρού.



Σχήμα 1.5: Δομή του πρωτικού ιοντικού υγρού 2-imidazolidone- CF_3COOH

1.6.2 Ιοντικά υγρά, ως απρωτικοί διαλύτες

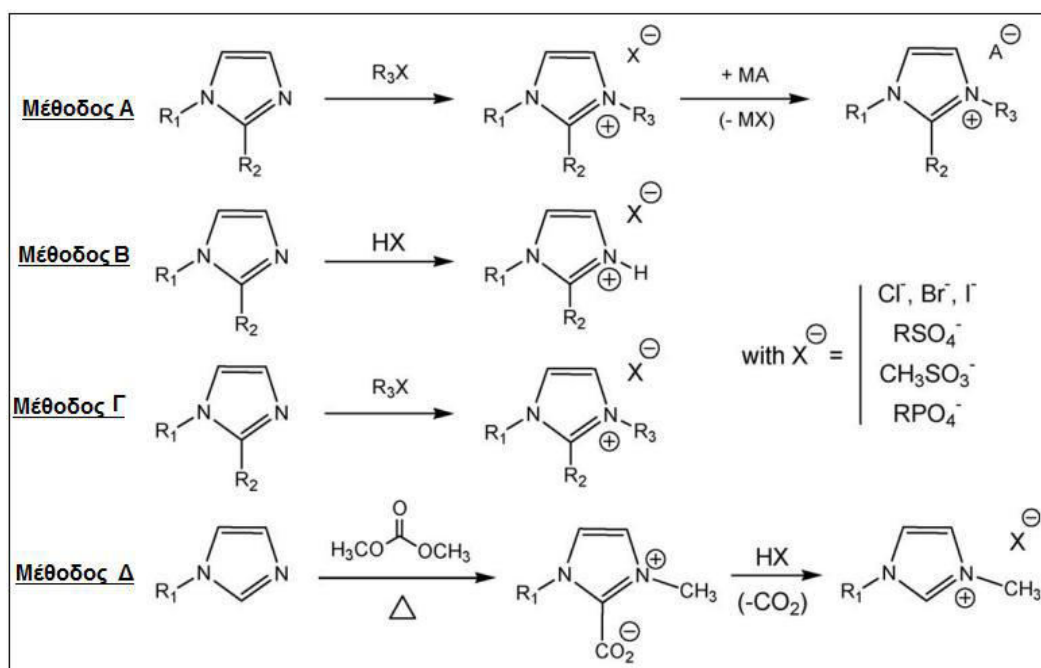
Σε αυτή την κατηγορία, περιλαμβάνεται ο μεγαλύτερος αριθμός ιοντικών υγρών. Τα ιοντικά υγρά αυτά, θεωρούνται πολικοί, μη πρωτικοί διαλύτες, καθώς δε σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου και δεν περιέχουν στο μόριο τους ομάδες, όπως OH, NH₂ και COOH (Freudenmann *et al.*, 2011). Στην κατηγορία των απρωτικών ιοντικών υγρών που στη βιβλιογραφία αναφέρονται ως *aprotic ionic liquids* (AILs), το ρόλο που παίζει το πρωτόνιο στα πρωτικά ιοντικά υγρά, τον αναλαμβάνουν υποκαταστάτες (συνήθως, ομάδες αλκυλίων). Η σημαντικότερη ιδιότητα των απρωτικών ιοντικών υγρών είναι η ιδιαίτερα χαμηλή τάση ατμών (Wang *et al.*, 2010), ενώ άλλες χαρακτηριστικές ιδιότητές τους, είναι η ευρεία περιοχή ηλεκτροχημικής σταθερότητας, η αναμιξιμότητα με υδατικούς διαλύτες, λόγω της υδρόφιλης πολικής κεφαλής και η χαμηλή αγωγιμότητα, σε σύγκριση με τα PILs. Παραδείγματα της δομής των απρωτικών ιοντικών υγρών δίνονται παραστατικά, στο Σχήμα 1.6.



Σχήμα 1.6: Δομή ορισμένων απρωτικών ιοντικών υγρών.

1.7 Μέθοδοι σύνθεσης

Οι μέθοδοι παρασκευής ιοντικών υγρών ποικίλουν, με κάθε μία από αυτές να παρουσιάζει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Μια συνοπτική περιγραφή των μεθόδων αυτών δίδεται στο Σχήμα 1.7.



Σχήμα 1.7: Σύνθεση ιοντικών υγρών με: μεταθετική ανταλλαγή ανιόντος (**μέθοδος Α**), εξουδετέρωση βάσης με οξέα κατά Bronsted (**μέθοδος Β**), απευθείας αλκυλίωση αλκυλιμιδαζολίου (**μέθοδος Γ**) και ανθρακική μέθοδος (**μέθοδος Δ**).

Μεταθετική ανταλλαγή ανιόντος (μέθοδος Α): Θεωρείται η συνηθέστερη μέθοδος σύνθεσης ιοντικών υγρών. Η μεταθετική ανταλλαγή ανιόντων συχνά παράγει αλογονωμένα παραπροϊόντα (MX), τα οποία είναι δύσκολο να διαχωριστούν με διήθηση ιδιαίτερα από υδρόφιλα ιοντικά υγρά.

Εξουδετέρωση βάσης με οξύ κατά Bronsted (μέθοδος Β) ή απευθείας αλκυλίωση αλκυλιμιδαζολίου (μέθοδος Γ): Αυτές οι μέθοδοι παρασκευής ιοντικών υγρών παρουσιάζουν ενδιαφέρον, διότι αποφεύγεται η παρουσία αλογόνου. Εντούτοις, στην περίπτωση της απευθείας αντίδρασης με οξύ κατά Bronsted (HX), έχει παρατηρηθεί πως είναι δύσκολο να παρασκευαστεί ιοντικό υγρό υψηλής καθαρότητας. Ίχνη αλκυλιμιδαζολίου ή οξέος παραμένουν στο τελικό ιοντικό υγρό. Επίσης, η αντίδραση της αλκυλίωσης υπόκειται σε περιορισμούς, ανάλογα με τη δραστηρότητα και τη διαθεσιμότητα των παραγόντων αλκυλίωσης. Αυτή η μέθοδος εφαρμόζεται συνήθως για την παρασκευή ιοντικών υγρών με θειικά, σουλφονικά και φωσφορικά ιόντα.

Η ανθρακική μέθοδος (μέθοδος Δ): Η χρήση του διμεθυλοανθρακικού (DMC), ως καθαρού παράγοντα μεθυλίωσης προς αντικατάσταση των αλκυλαλογονιδίων, αποδείχθηκε πολύ ενδιαφέρουσα, ώστε να αποφεύγεται η παρουσία αλογόνου και

άλλων παραπροϊόντων. Ωστόσο, αυτή η μέθοδος εφαρμόζεται περιορισμένα, καθώς εξαρτάται από τη διαθεσιμότητα του οξέος (HX) ή των αλάτων $[\text{NH}_4]^+$.

Αξίζει να σημειωθεί ότι, ευρέως πλέον, χρησιμοποιούνται και μη συμβατικές μέθοδοι (μικροκύματα ή υπέρηχοι), ενώ δεν πρέπει να παραλειφθεί το γεγονός ότι η σύνθεση των ιοντικών υγρών ολοκληρώνεται έπειτα από καθαρισμό. Ο καθαρισμός είναι αναγκαίο στάδιο, δεδομένου ότι οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των ιοντικών υγρών και η καταλυτική τους δραστηριότητα επηρεάζονται σημαντικά από την παρουσία ακαθαρσιών, οι οποίες προκύπτουν από την ημιτελή διαδικασία σύνθεσης των ιοντικών υγρών. Οι τυχόν ακαθαρσίες είναι πτητικά, παράγοντες αλκυλίωσης, ανόργανα αλογόνα, πρωτικές ακαθαρσίες, οργανικές αμίνες και νερό.

Οι μέθοδοι καθαρισμού περιγράφονται ως εξής:

- ❖ Κρυστάλλωση τήγματος (Ανακρυστάλλωση) που χρησιμοποιείται για εξαιρετικής ποιότητας καθαρισμό.
- ❖ Αποχρωματισμός των ιοντικών υγρών, με χρήση ενεργού άνθρακα ή με επεξεργασία των ιοντικών υγρών με πυρίτια (SiO_2) ή αλούμινα (Al_2O_3).
- ❖ Στερεά προσροφητικά υλικά, που χρησιμοποιούνται για αντιμετώπιση μολύνσεων.
- ❖ Όξινες εξουδετερώσεις σε στήλη, για περιπτώσεις όξινων ακαθαρσιών που απομακρύνονται δύσκολα με υδρόφιλα ιοντικά υγρά, καθώς είναι αδύνατη η έκπλυση με νερό.

1.8 Εφαρμογές των ιοντικών υγρών

Τα ιοντικά υγρά παρασκευάζονται συνήθως από ανόργανα ανιόντα και αζωτούχα οργανικά κατιόντα. Οι φυσικές και χημικές τους ιδιότητες μπορούν να τροποποιούνται και να προσαρμόζονται περίφημα σε πληθώρα εφαρμογών, απλά συνδυάζοντας ποικιλοτρόπως κατιόντα και ανιόντα. Για παράδειγμα, διαφοροποιώντας το ανιόν X στο ιοντικό υγρό 1-αιθυλο-3-μεθυλο-ιμιδαζόλιο (1-ethyl-3-methyl-imidazole, EMIM) $[\text{EMIM}][X]$, το σημείο τήξης του αλλάζει σε εύρος θερμοκρασιών από -14 σε 87 °C. Το γεγονός ότι τα ιοντικά υγρά μπορούν να παρασκευαστούν με σημεία τήξης σε ή κάτω από τη θερμοκρασία δωματίου (χαμηλά όσο και -96 °C) δικαιολογεί το μεγάλο εύρος των εφαρμογών τους. Διάφορες μελέτες ερευνούν τη συμπεριφορά των αλογονομένων αργιλικών ιοντικών υγρών σε πολλές

αντιδράσεις, όπως διμερισμός, πολυμερισμός και πολυφασική υδρογόνωση, διότι λόγω της ευαισθησίας τους στην υγρασία, οι εφαρμογές τους σε χημικές αντιδράσεις έως τώρα ήταν περιορισμένες. Ακόμα, σταθεροποιημένα ιοντικά υγρά σε θερμοκρασία δωματίου έχουν μελετηθεί σε πολλές χημικές διεργασίες, όπως σε διεργασίες βιομετασχηματισμού, ως ηλεκτρολύτες στην ηλεκτροχημεία, σε διαχωρισμούς αερίων, όπως η δέσμευση διοξειδίου του άνθρακα (CO₂), σε εκχυλίσεις/ διαχωρισμούς υγρού-υγρού καθώς και ως ρευστά μεταφοράς θερμότητας.

1.8.1 Διάφορες εφαρμογές των ιοντικών υγρών

- **Ηλεκτροχημικές συσκευές:** Οι τρέχουσες εφαρμογές των ιοντικών υγρών στην ηλεκτροχημεία, περιλαμβάνουν (αλλά δεν περιορίζονται) τη χρήση τους στις λίθιο-ιονικές μπαταρίες και ως διαλυτών κατά την ηλεκτροαπόθεση μετάλλων και ημιαγωγών. Επίσης, τα ιοντικά υγρά έχουν χρησιμοποιηθεί σε πολυμερή ηλεκτρολυτικά συστήματα, όπου διαδραματίζουν το ρόλο του μεταφορέα φορτίων.

- **Επιστήμη των υλικών:** Η σύνθεση πολυμερών από πολυμερισμό των μονομερών σε ιοντικά υγρά είναι εφικτή και παρουσιάζει σημαντικά οφέλη. Παραδείγματος χάριν, με την χρήση τους εμφανίζεται σημαντική αύξηση του ποσοστού αναφορών της διάδοσης των πολυμερών στους πολυμερισμούς μέσω ριζών. Οι πολυμερισμοί μέσω ριζών παρουσιάζουν ειδικό ενδιαφέρον διότι επιτρέπουν τη σύνθεση πολυμερών σωμάτων με ποικίλες αρχιτεκτονικές ιδιότητες και προκαθορισμένες τελικές ομάδες. Αυτοί οι πολυμερισμοί προχώρησαν γρηγορότερα στα ιοντικά υγρά απ' ό,τι στους συμβατικούς διαλύτες. Επίσης, μια πολύ νέα περιοχή στον τομέα των ιοντικών υγρών είναι στην προετοιμασία παρασκευής νανοσωματιδίων, ενώ πολύ πρόσφατες δημοσιεύσεις περιγράφουν τα οφέλη των ιοντικών υγρών ως νέων και ευπροσάρμοστων λιπαντικών.

- **Διαχωριστικές τεχνικές:** Τα ιοντικά υγρά αναγνωρίζονται ευρέως ως κατάλληλα υλικά για διαδικασίες διαχωρισμού όπως η εκχύλιση, ο καθαρισμός αερίων και η απόσταξη. Αυτό οφείλεται στον καταπληκτικό συνδυασμό των ιδιοτήτων τους όπως η αμελητέα μικρή τάση ατμών, η μη ευφλεκτικότητα και η ρύθμιση των ιδιοτήτων τους σε διαλύματα, που τα διαφοροποιεί από τους μοριακούς διαλύτες. Αυτό έχει αποδειχθεί εντυπωσιακά στην ομογενή κατάλυση, όπου το μεταβατικό μέταλλο-καταλύτης διαλύεται στο ιοντικό υγρό και μπορεί κανονικά να ανακυκλωθεί με λίγη

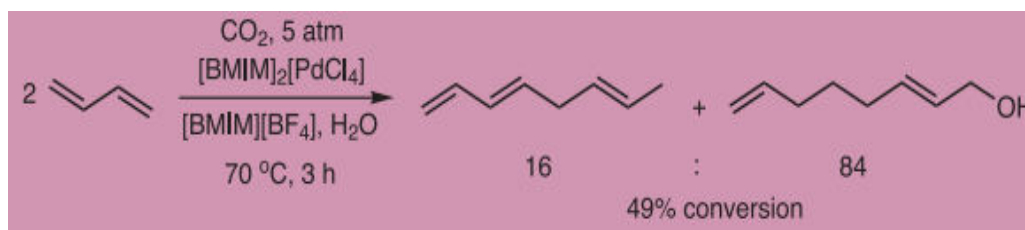
μείωση στη δραστηριότητα. Επίσης, ένας από τους πολύ γρήγορα αναπτυσσόμενους τομείς έρευνας με ιοντικά υγρά είναι η χρήση τους σε βιοκαταλυόμενες αντιδράσεις.

- Άλλες χρήσεις: Άλλες εφαρμογές των ιοντικών υγρών περιλαμβάνουν τη χρήση τους για τον καθαρισμό διαλυτών και ως λιπαντικά και ρευστά που μεταφέρουν θερμότητα. Ακόμα χρησιμοποιούνται στην αφαίρεση οργανικών ουσιών από ρεύματα υδατικών αποβλήτων καθώς και στην απομάκρυνση του θείου από τη νάφθα και τη βενζίνη. Επίσης έχουν βρει εφαρμογή σε ποικίλες διαδικασίες, όπως είναι η διάλυση δυσδιάλυτων υλικών, όπως πλαστικά, κυτταρίνη, κάρβουνο, αρκετά μέταλλα και ορυκτά καθώς και στην εκχύλιση μετάλλων.

1.8.2 Εφαρμογές των ιοντικών υγρών σε οργανικές αντιδράσεις

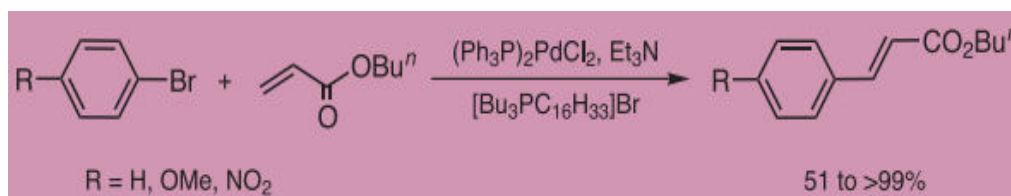
Οι περισσότερες μελέτες αναφέρονται στη χρήση ιοντικών υγρών ως «πράσινοι» διαλύτες, αντικαταστάτες των οργανικών διαλυτών και ως καταλύτες στην οργανική σύνθεση, καθώς επιδρούν σημαντικά στην ενεργότητα και στην εκλεκτικότητα. Ακολουθώς, αναλύονται μερικές οργανικές αντιδράσεις στις οποίες ο ρόλος των ιοντικών υγρών είναι σημαντικός.

-Υδροδιμερισμός: Οι αντιδράσεις διμερισμού σε ιοντικά υγρά με καταλύτη νικέλιο ερευνηθήκαν αρχικά σε ιοντικό υγρό με βάση το χλωριούχο τρισθενές αργίλιο. Ωστόσο, η χρήση τους επεκτάθηκε στον ολιγομερισμό βουτενίων και στον εκλεκτικό διμερισμό αιθυλενίου. Τα πλεονεκτήματα της χρήσης τους, είναι η υψηλή εκλεκτικότητα σε διμερή, λόγω της χαμηλής τους διαλυτότητας στα ιοντικά υγρά, η απαίτηση για μικρότερου μεγέθους αντιδραστήρα, το μικρότερο κόστος διάθεσης, η απουσία διάβρωσης και η δυνατότητα ευρύτερης εφαρμοστικότητας σε λιγότερο ενεργές και μεγαλύτερες ολεφίνες. Επίσης, στη περίπτωση διφασικού ολιγομερισμού, το προϊόν διαχωρίζεται εύκολα σαν ξεκάθαρο στρώμα και ο καταλύτης με το περιεχόμενο στρώμα ιοντικού υγρού ανακτάται χωρίς ανιχνεύσιμη απώλεια καταλυτικής ενεργότητας. Στο Σχήμα 1.8 που ακολουθεί, απεικονίζεται ο υδροδιμερισμός του Δις(1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο) τετραχλωρο-παλλαδίου.



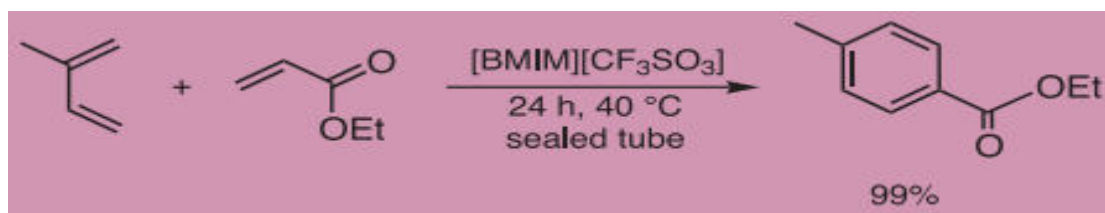
Σχήμα 1.8: Υδροδιμερισμός Δις (1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο) τετραχλωροπαλλάδιου

-Αντίδραση Heck: Η χρήση των ιοντικών υγρών σε αυτού του τύπου τις αντιδράσεις ξεκίνησε με θετικές προοπτικές, όταν οι αντιδράσεις που εκτελέστηκαν σε τηγμένα βρωμιούχα τετραλκυλαμμώνια και τετραλκυλοφωσφώνια με καταλύτη παλλάδιο έδωσαν μεγάλες αποδόσεις και το ιοντικό υγρό σε αυτές, λειτουργούσε ως το μέσο της αντίδρασης. Η παρατήρηση αυτή, κατέληξε στην πεποίθηση ότι τα ιοντικά υγρά σταθεροποιούν τον καταλύτη παλλάδιο και επιπλέον, στις περισσότερες αντιδράσεις δεν παρατηρείται κατακρήμνιση του καταλύτη, ακόμα και μετά την ολοκληρωτική μετατροπή του αρωματικού αλογόνου σε προϊόν. Από την άλλη πλευρά, τα ιοντικά υγρά χαμηλού σημείου τήξης κατέδειξαν ότι, ως διαλύτες, παρέχουν εξαιρετική διαλυτότητα σε όλα τα αντιδρώντα μόρια και μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως οικονομικά συμφέρουσες ανόργανες βάσεις.



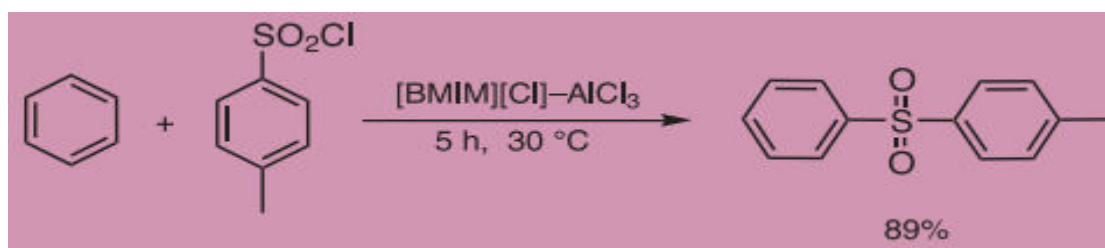
Σχήμα 1.9: Αντίδραση Heck

-Αντίδραση Diels-Alder: Μολονότι ο ρυθμός της αντίδρασης και η εκλεκτικότητα είναι χαμηλότερα, συγκριτικά με το νερό, έρευνες έχουν δείξει πως τα ιοντικά υγρά έχουν θετικές προοπτικές σε αυτό τον τύπο αντίδρασης. Η χρήση ιοντικών υγρών βελτιώνει τις δραστηριότητες και περιορίζει την απαίτηση για εκρηκτικά μέσα αντίδρασης με βάση το υπερχλωρικό. Πρόσφατη έρευνα επίσης, εξετάζει τη χρήση των ιοντικών υγρών ως πολικά μέσα για να διευκολύνουν την ανάκτηση του καταλύτη και να αυξήσουν το ρυθμό και την εκλεκτικότητα της αντίδρασης.



Σχήμα 1.10: Αντίδραση Diels-Alder

-Αντίδραση Friedel-Crafts: Οι αλκυλιώσεις αυτού του τύπου έχουν ιδιαίτερη βιομηχανική σημασία και συνήθως, σχετίζονται με μαζική κατανάλωση χλωριούχου τρισθενούς αργιλίου. Οι εκλεκτικότητες και οι ρυθμοί αυτών των αντιδράσεων είναι συγκρίσιμες με τις καλύτερες τιμές που αποδίδονται από τις παραδοσιακές αλκυλιώσεις.



Σχήμα 1.11 : Αντίδραση Friedel-Crafts

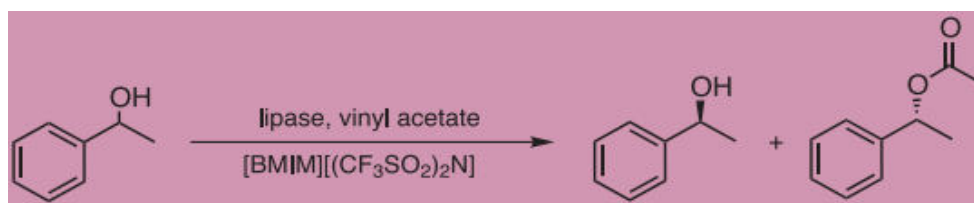
Ωστόσο, υπάρχει ένα τεράστιο εύρος οργανικών αντιδράσεων, όπου τα ιοντικά υγρά έχουν καταλυτικό ρόλο, όπως:

- | | |
|--------------------------------|---|
| ~ Υδρογόνωση | ~ Οξείωση |
| ~ Υδροφορμυλίωση | ~ Αλκοξυκαρβυλίωση |
| ~ Αναγωγή αλδεύδων και κετονών | ~ Μετάθεση με δημιουργία δακτυλίου (Ring-Closing Metathesis, RCM) |
| ~ Σύζευξη Suzuki | ~ Εστεροποίηση |
| ~ Εκλεκτική Αλκυλίωση | ~ Αντίδραση Υποκατάστασης με Κυάνιο |
| ~ Σύζευξη Trost-Tsuji | ~ Σύνθεση Fischer Indole |

1.8.3 Βιο-κατάλυση

Τα τελευταία χρόνια έχει δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στις ενζυμικές αντιδράσεις σε ιοντικά υγρά. Ένζυμα, όπως η θερμολυσίνη, επιδεικνύουν εξαιρετική σταθερότητα και ανταγωνιστικό ρυθμό αντίδρασης στο ίδιο ιοντικό υγρό, σε σύγκριση με τις

ενζυμικές αντιδράσεις σε οργανικούς διαλύτες. Τελευταία, αναφέρεται συχνά η λιπάση ως βιοκαταλύτης σε οργανικές αντιδράσεις που επιτελούνται σε ιοντικά υγρά, όπου και παρατηρήθηκε βελτιωμένη εναντιο-εκλεκτικότητα. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι τα ανιόντα των ιοντικών υγρών, και κυρίως αυτά των ιμιδαζολικών αλάτων, επιδρούν σημαντικά στην έκβαση της αντίδρασης.



Σχήμα 1.12 : Ενζυμική αντίδραση βιο-κατάλυσης

1.8.4 Εφαρμογες στη βιομηχανία

Σε βιομηχανικό επίπεδο, οι εφαρμογές των ιοντικών υγρών αφορούν διεργασίες είτε πιλοτικής, είτε ευρείας κλίμακας. Οι περισσότερες από αυτές παρουσιάζονται στη συνέχεια, με βάση τις εταιρείες που τις ανακάλυψαν και τις αναβάθμισαν.

Η εταιρεία 'BASF': Είναι μια από τις ισχυρότερες βιομηχανικά εταιρείες, η οποία έχει συμβάλει σημαντικά στην τεχνολογία των ιοντικών υγρών. Η εταιρεία αυτή έχει μελετήσει τη χρήση ιοντικών υγρών στη διεργασία BASIL (*Biphasic Acid Scavenging utilizing Ionic Liquids*), όπου αφορά την παραγωγή των προδρόμων φωτοεκκινητών των αλκοξυ-φαινυλο-φωσφονών. Επίσης, χρησιμοποιεί ιοντικά υγρά για το “σπάσιμο” αζεότροπων, ως ενισχυτές της διαδικασίας του διαχωρισμού. Ακόμη μια χρήση των ιοντικών υγρών είναι ως υποκατάστατο του φωσγενίου, αποδίδοντας το προϊόν με μεγάλη καθαρότητα και εκλεκτικότητα της τάξης του 98%, καθώς και για την διάλυση της κυτταρίνης, όπου είναι μία από τις παλαιότερες εφαρμογές, που παραπέμπουν στο 1934. Τέλος, η εναπόθεση φιλμς αλουμινίου από ιοντικά υγρά, συνεπάγεται καλύτερη ποιότητα αποθέσεων.

Η εταιρεία 'Eastman Chemical': Η εταιρεία αυτή, ασχολείται με την εφαρμογή διεργασιών για τον ισομερισμό του 3,4 εποξυ-βουτ-1-ενίου και του 2,5διυδροφουρανίου με χρήση του φωσφονικού ιοντικού υγρού, αντί του αμμωνιακού αναλόγου του, λόγω της καλύτερης θερμικής σταθερότητας του πρώτου.

Το Γαλλικό Ινστιτούτο Πετρελαίου 'IFP': Ήταν το πρώτο που έθεσε σε λειτουργία ένα πιλοτικό εργοστάσιο, στηριζόμενο στην τεχνολογία των ιοντικών υγρών. Η

διεργασία που λαμβάνει μέρος στο Γαλλικό Ινστιτούτο Πετρελαίου, αφορά το διμερισμό των αλκενίων, κυρίως προπενίου και βουτενίου, στα πολύτιμα διακλαδούμενα εξάνια και οκτάνια, χρησιμοποιώντας τα ιοντικά υγρά με το τριχλωριούχο αργίλιο, ως διαλύτες.

Η εταιρεία ‘Degussa’: Η εταιρεία αυτή, επικεντρώνει το ενδιαφέρον της στη χρήση ιοντικών υγρών ως πρόσθετα βαφών, αφού βελτιώνει το φινίρισμα και την εμφάνιση του χρώματος, και στις μπαταρίες λιθίου, όπου τα ιοντικά υγρά χρησιμοποιούνται ως υποκατάστατα πτητικών και εύφλεκτων μιγμάτων οργανικών διαλυτών

Η ιαπωνική εταιρεία ‘Central Class Co’: Η εταιρεία αυτή, είναι η πρώτη που χρησιμοποίησε ιοντικά υγρά για την παραγωγή φαρμακευτικών μέσων.

Η εταιρεία ‘IoLiTec’: Η εταιρεία αυτή, έχει αναπτύξει μια πρακτική και αποτελεσματική τεχνολογία για τον καθαρισμό επιφανειών μεγάλης αξίας και ευαισθησίας, χρησιμοποιώντας αντιστατικούς καθαριστικούς παράγοντες.

Η εταιρεία IoLiTec έχει αναπτύξει ενδιαφέρον και στην εφαρμογή ιοντικών υγρών στη φαρμακευτική (επικαλυμμένα εμφυτεύματα), στην ανάλυση τροφίμων, σε αισθητήρες και αντλίες θερμότητας, αναπτύσσοντας έτσι έναν κλάδο «πράσινων» εφαρμογών με βάση τα ιοντικά υγρά, όπως ηλεκτρολύτες για ηλιακές κυψέλες (DSSCs), υλικά αλλαγής φάσης (PCMs) για αποθήκευση ηλιακής ενέργειας και λειτουργία, ως ψυκτικά μέσα.

Η εταιρεία ‘SaSOL’: Η εταιρεία αυτή, έχει μελετήσει τη χρήση ιοντικών υγρών στη μετάθεση και στο τριμερισμό ολεφινών με χρήση συμβατικών διαλυτών, αλλά και ιοντικών υγρών.

Η εταιρεία ‘BP’: Η BP χρησιμοποιεί ιοντικά υγρά, λόγω της δυνατότητας τους να λειτουργούν απευθείας και σε άμεσο χρόνο για διεργασίες, όπως διύλιση, παραγωγή πετροχημικών και γενικότερα, σε δραστηριότητες που αφορούν στην έρευνα, στην εξόρυξη και στην παραγωγή του πετρελαίου στην πετρελαιοπηγή, καθώς και τη μετέπειτα επεξεργασία του (διαχωρισμοί, μετατροπές, αναμίξεις, εμπορία). Μάλιστα, επειδή η αντικατάσταση των συμβατικών καταλυτών με ιοντικά υγρά κοστίζει πολύ, τελικώς προβαίνουν σε αυτήν για να αποκτήσουν το συνδυασμό επιθυμητών χαρακτηριστικών που παρέχουν τα ιοντικά υγρά, όπως ανώτερη δραστηριότητα, εκλεκτικότητα και δυνατότητα ανακύκλωσης.

Η εταιρεία 'Exxon Mobil': Η εταιρεία αυτή επικεντρώνει το ενδιαφέρον της στη χρήση ιοντικών υγρών στη διαφασική καταλυόμενη καρβονυλίωση, στην ηλεκτροχημική οξειδωση θεικών ενώσεων σε νάφθα, στη χρήση ενισχυμένων ιοντικών υγρών, στην καταλυόμενη υδροφορμυλίωση, σε αλδολικές συμπυκνώσεις και στη σύνθεση ιοντικών υγρών.

Η εταιρεία 'Chevron και Chevron Philips': Η εταιρεία αυτή, μέσω των ιοντικών υγρών, εκτελεί διυλιστηριακές αλκυλιώσεις, ολιγομερισμούς, γαλακτωματοποιήσεις, υδροεπεξεργασία αλκενίων και απομάκρυνση CO₂ από ρεύματα αερίων.

Η εταιρεία 'Petro China': Η εταιρεία αυτή, εξειδικεύεται στην ιοντοαλκυλίωση του ισοβουτανίου, δίνοντας μεγάλες αποδόσεις με χρήση ιοντικών υγρών.

Η εταιρεία 'Eli Lilly': Η εταιρεία αυτή, έχει ασχοληθεί με την απομεθυλίωση αρυλο-αιθέρα για παραγωγή φαινόλης σε μεγάλη κλίμακα, χρησιμοποιώντας το υδροχλωρικό πυριδίνιο, ως καταλύτη και διαλύτη.

Η εταιρεία 'Pionics': Η ιαπωνική αυτή εταιρεία, ειδικεύεται στις μπαταρίες λιθίου και έχει αναπτύξει μια νέου τύπου αποδοτική και ασφαλή μπαταρία με αυτοσβενούμενες επαναφορτιζόμενες μπαταρίες ιόντος λιθίου.

Η πανεπιστημιακή ομάδα 'Scionix': Η ομάδα αυτή έχει αναπτύξει μια ηλεκτρολυτική διαδικασία με ιοντικά υγρά με βάση το AlCl₃, επιτυγχάνοντας υψηλή αποτελεσματικότητα και χαμηλό ενεργειακό κόστος, χωρίς την παραγωγή τοξικών ουσιών.

1.9 Τοξικότητα των ιοντικών υγρών

Σε αρκετές έρευνες την τελευταία δεκαετία έχει αποδειχθεί πως τα ιοντικά υγρά που χρησιμοποιούνται συνήθως έχουν ένα επίπεδο τοξικότητας, γεγονός που προκάλεσε την ευαισθητοποίηση των χημικών, ιδιαίτερα εκείνων που εργάζονται στον τομέα της «πράσινης» χημείας. Ο κύριος λόγος, για τον οποίο τα ιοντικά υγρά είχαν καθιερωθεί ως μη τοξικά, ήταν εξαιτίας των μη πτητικών τους ιδιοτήτων που τα καθιστούν πιθανά «πράσινα» υποκατάστατα των συμβατικών πτητικών οργανικών διαλυτών. Είναι γνωστό ότι ορισμένα κατιόντα και ανιόντα που χρησιμοποιούνται για την σύνθεση των ιοντικών υγρών είναι διαβρωτικά, επιβλαβή και τοξικά (Wytze Meindersma et al., 2002). Επομένως, θα ήταν άστοχο να θεωρηθεί πως οι κίνδυνοι

των αρχικών συστατικών θα εξαφανιστούν, ύστερα από την μετατροπή τους σε ιοντικά υγρά.

Παρόλο που τα ιοντικά υγρά μπορούν να βοηθήσουν στη μείωση του κινδύνου ρύπανσης του αέρα, η απελευθέρωσή τους σε υδάτινα περιβάλλοντα, θα μπορούσε να προκαλέσει σοβαρές μολύνσεις υδάτων, λόγω της πιθανής τοξικότητάς τους και της πολύ μικρής βιοαποικοδόμησής τους. Εξαιτίας της σχετικής σταθερότητας των χαρακτηριστικών των ιοντικών υγρών, η συσσώρευση τους στο περιβάλλον καθίσταται βέβαια, εάν εφαρμοστούν σε ευρεία κλίμακα. Ως εκ τούτου, έχουν γίνει και εξακολουθούν να γίνονται, διάφορες προσπάθειες για την παραγωγή βιοαποικοδομήσιμων και βιοανανεώσιμων ιοντικών υγρών, μέσω τροποποίησης του κατιόντος τους (*Zhao D. et al., 2006*).

1.10 Προβλήματα κατά τη χρήση των ιοντικών υγρών ως διαλυτών

✘ Υψηλό κόστος

Οι τιμές των ιοντικών υγρών κυμαίνονται περίπου στα 1000 – 10000 € ανά κιλό, έναντι π.χ. 0,30 € για την ακετόνη και 0,20 € για το τολουόλιο. Η τιμή αυτή όμως, μπορεί να μειωθεί ανάλογα με την σύνθεση, την καθαρότητα και την ποσότητα παραγωγής (*Μαρούλης et al., 2007*). Ωστόσο, εξαιτίας της ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης των ιοντικών υγρών, η διαφορά μειώνεται. Τέλος, η μεγαλύτερη απόδοση και η εκλεκτικότητα των αντιδράσεων είναι δύο σημαντικοί παράγοντες όπου αντισταθμίζουν το κόστος.

✘ Αδυναμία πρόβλεψης της σταθερότητάς τους

Εξαιτίας του μικρού χρονικού διαστήματος χρήσης των ιοντικών υγρών, είναι περιορισμένη η γνώση για τη σταθερότητά τους. Τα περισσότερα ιοντικά υγρά είναι σύνθετα, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να προβλεφθεί η σταθερότητά τους εύκολα. Ακόμη, υπάρχουν πολλές αβεβαιότητες για την θερμική σταθερότητα, την

ευαισθησία στο νερό και τις προσμίξεις που προκύπτουν κατά την προετοιμασία τους (Μαρούλης *et al.*, 2007).

✘ Ακατάλληλα για κάθε τύπου αντίδραση

Η χρήση των ιοντικών υγρών ως εναλλακτικών διαλυτών δεν είναι δυνατή για όλα τα είδη των αντιδράσεων. Τα ουδέτερα ιοντικά υγρά είναι συνήθως πιο ιξώδη από τους συμβατικούς οργανικούς διαλύτες. Μερικές φορές, είναι απαραίτητοι οι συν-διαλύτες για να χαμηλώσουν το ιξώδες του ιοντικού υγρού. (Μαρούλης *et al.*, 2007).

✘ Έλλειψη αρκετών δεδομένων ασφαλείας για την υγεία και το περιβάλλον

Τα ιοντικά υγρά αναπτύχθηκαν τα τελευταία χρόνια, οπότε μελέτες για την τοξικότητα και την περιβαλλοντική συμβατότητα είναι απύσες, κάτι το οποίο αυξάνει την ανησυχία για το πόσο δικαιούνται τα ιοντικά υγρά να περιληφθούν στους “πράσινους διαλύτες” (Μαρούλης *et al.*, 2007).

Κεφάλαιο 2

«Σπάνιες
Γαίες»

2.1 Γενικά Στοιχεία

Η ομάδα των σπανίων γαιών (Rare Earth Elements, REE) αποτελείται από τις λανθανίδες και από τα στοιχεία ύτριο και σκάνδιο (Πίνακας 2.1). Οι λανθανίδες ανήκουν στην ΙΙΒ ομάδα του Περιοδικού Πίνακα και περιλαμβάνουν τα στοιχεία La έως και Lu με ατομικούς αριθμούς από 57 έως και 71, αντίστοιχα. Οι σπάνιες γαίες χωρίζονται σε δυο υποομάδες, στις ελαφρίες σπάνιες γαίες (*Light Rare Earth Elements, LREE*), από το λανθάνιο έως και το ευρώπιο ($Z= 57 - 63$), και τις βαριές σπάνιες γαίες (*Heavy Rare Earth Elements, HREE*), από το γαδολίνιο έως και το λουτέτσιο ($Z= 64 - 71$).

Πίνακας 2.1: Τα στοιχεία της ομάδας των σπανίων γαιών

Στοιχείο	Σύμβολο	Ατομικός Αριθμός	Υποομάδα
Ύτριο	Y	39	
Σκάνδιο	Sc	21	
Λανθάνιο	La	57	LREE
Δημήτριο	Ce	58	LREE
Πρασεοδύμιο	Pr	59	LREE
Νεοδύμιο	Nd	60	LREE
Προμήθειο	Pm	61	LREE
Σαμάριο	Sm	62	LREE
Ευρώπιο	Eu	63	LREE
Γαδολίνιο	Gd	64	HREE
Τέρβιο	Tb	65	HREE
Δυσπρόσιο	Dy	66	HREE
Όλμιο	Ho	67	HREE
Έρβιο	Er	68	HREE
Θούλιο	Tm	69	HREE
Υττέρβιο	Yb	70	HREE
Λουτέτσιο	Lu	71	HREE

Λανθάνιο (La): Το χημικό στοιχείο Λανθάνιο είναι ένα μέταλλο με ατομικό αριθμό 57 και ατομικό βάρος 138,9055. Έχει θερμοκρασία τήξης 920 °C και θερμοκρασία βρασμού 3469 °C. Στον Περιοδικό Πίνακα, είναι το πρώτο μέλος της σειράς των Λανθανιδών. Το Λανθάνιο είναι μέταλλο αργυρόλευκο, ελατό και όλκιμο και αρκετά μαλακό, ώστε να μπορεί να κοπεί με ένα απλό μαχαίρι. Στη φύση, ανευρίσκονται δύο ισότοπά του μη ραδιενεργά, το ^{138}La και το ^{139}La . Σε σπογγώδη μορφή, έχει την ιδιότητα να απορροφά μεγάλο όγκο υδρογόνου, μέχρι και 400 φορές μεγαλύτερο από το δικό του όγκο. Είναι το δραστικότερο μέταλλο της ομάδας των Λανθανιδών. Στον αέρα οξειδώνεται γρήγορα, σε θερμοκρασία δωματίου, προς το λευκό κρυσταλλικό οξείδιό του, La_2O_3 . Αντιδρά επίσης εύκολα με αλογόνα, άνθρακα, βόριο, άζωτο, φωσφόρο, σελήνιο και θείο. Το Λανθάνιο προσβάλλεται σχετικά αργά από το νερό σε θερμοκρασία δωματίου και πολύ ταχύτερα από θερμό νερό. Η χρήση του Λανθανίου και γενικότερα, των σπάνιων γαιών, έχει γενικευθεί με την τεχνολογική πρόοδο. Έτσι, το Λανθάνιο χρησιμοποιείται σήμερα, ως πρόσθετο στα φωτοβολταϊκά τόξα που χρησιμοποιούν τα κινηματογραφικά στούντιο για τεχνητό φωτισμό. Επειδή βελτιώνει τις ιδιότητες του γυαλιού χρησιμοποιείται αντί των αλκαλίων για την παρασκευή ανθεκτικών γυαλιών και οπτικών οργάνων. Η ιδιότητά του να απορροφά υδρογόνο ερευνάται για τη δημιουργία μηχανισμών εξοικονόμησης ενέργειας, καθώς η απορρόφηση αυτή συνοδεύεται από απελευθέρωση θερμότητας, ενώ η διαδικασία είναι πλήρως αναστρέψιμη (*Wikipedia.org*).

Δημήτριο (Ce): Το χημικό στοιχείο Δημήτριο είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 58 και ατομικό βάρος 140,12 . Έχει θερμοκρασία τήξης 795 °C και θερμοκρασία βρασμού 3257 °C. Σχηματίζει δύο σειρές αλάτων, προερχόμενες από τα οξείδια Ce_2O_3 και CeO_2 , δηλαδή χημικές ενώσεις τρισθενούς και τετρασθενούς Δημητρίου. Τα άλατα του τρισθενούς Δημητρίου είναι άχρωα και δεν παρουσιάζουν φάσμα απορρόφησης. Αντίθετα, αυτά του τετρασθενούς, είναι κίτρινα ή πορτοκαλί έως ερυθρά και υδρολύονται πολύ γρήγορα. Το Δημήτριο ανήκει στις «λανθανίδες» και στον Περιοδικό Πίνακα κατατάσσεται στη πρώτη ομάδα αυτών. Τα κυριότερα ορυκτά του Δημητρίου είναι ο αλλανίτης, ο αγαρδίτης, ο μοναζίτης, ο μπαστναζίτης, ο ραβδοφανής και ο συγχυσίτης. Περιέχεται, επίσης, στο ζιρκόνιο. Το μεταλλικό Δημήτριο χρησιμοποιείται στην παρασκευή του λεγόμενου «*πυροφόρου κράματος*», το οποίο αποτελείται από 70% Δημήτριο και 30% σίδηρο (μαγγάνιο, νικέλιο, κοβάλτιο). Επειδή το πυροφόρο κράμα έχει την ιδιότητα, όταν προστρίβεται σε

χαλύβδινο τροχό με εγκοπές να δημιουργεί σπινθήρες, ικανούς να αναφλέξουν ατμούς βενζίνης, οινοπνεύματος και φωταερίου, κατασκευάζονται από αυτό οι «πέτρες» αναπτήρων. Επίσης άλατα του τετρασθενούς Δημητρίου και ειδικά το θειικό Δημήτριο, χρησιμοποιούνται στη παρασκευαστική οργανική χημεία, ως ισχυρά οξειδωτικά μέσα. Τέλος, το οξείδιο του Δημητρίου χρησιμοποιείται σε χρώσεις υάλου και σε είδη κεραμικής (*Wikipedia.org*).

Πρασεοδύμιο (Pr): Το χημικό στοιχείο Πρασεοδύμιο ή Πρασινοδύμιο είναι ένα μέταλλο με ατομικό αριθμό 59 και ατομικό βάρος 140,9077. Έχει θερμοκρασία τήξης 935 °C και θερμοκρασία βρασμού 3127 °C. Το όνομά του προέρχεται από τις ελληνικές λέξεις πράσιος (πράσινος) και δίδυμος και οφείλεται στο πράσινο χρώμα του νιτρικού άλατος του μετάλλου. Το πρασινοδύμιο είναι ένα ελατό μέταλλο, ασημόχρωμο, αλλά τα άλατά του είναι συνήθως πράσινα. Τα διαλύματα των αλάτων του παρουσιάζουν ένα λίαν χαρακτηριστικό και έντονο φάσμα απορρόφησης και χρησιμοποιούνται σε σμάλτα και σε χρωματιστά γυαλιά (*Wikipedia.org*).

Νεοδύμιο (Nd): Το χημικό στοιχείο Νεοδύμιο είναι ένα μέταλλο με ατομικό αριθμό 60 και ατομικό βάρος 144,24. Έχει θερμοκρασία τήξης 1010 °C και θερμοκρασία βρασμού 3127 °C. Σχηματίζει άλατα με το χρώμα του αμέθυστου, τα διαλύματα των οποίων, δίνουν χαρακτηριστικό και έντονο φάσμα απορρόφησης. Το Νεοδύμιο έχει μεγάλο εύρος σημαντικών εφαρμογών. Οι ισχυροί μαγνήτες Nd-Fe-B έδωσαν τη δυνατότητα στην αυτοβιομηχανία να χρησιμοποιεί κινητήρες μικρότερων διαστάσεων με μεγαλύτερη ροπή στρέψεως και συνεπώς, μεγαλύτερη αποδοτικότητα. Το Νεοδύμιο, ως συστατικό του παραπάνω κράματος, είναι πολύ ενεργό και σχηματίζει σταθερές ενώσεις. Οι μαγνήτες Nd-Fe-B βρίσκουν επίσης εφαρμογή σε οικιακές συσκευές, εργαλεία, ακουστικά, σκληρούς δίσκους και CD drivers υπολογιστών. Το Νεοδύμιο, εκτός από βασικό συστατικό των παραπάνω μαγνητών χρησιμοποιείται στην κατασκευή λυχνίων φθορισμού μακράς δειάρκειας επειδή η ένωση NdPO_x παρουσιάζει φαινόμενα φθορισμού. Επίσης, χρησιμοποιείται στην υαλουργία για τον χρωματισμό γυαλιού και στην κεραμική, για την κατασκευή σμάλτου. Το καθαρό οξείδιο του νεοδυμίου χρησιμοποιείται για την κατασκευή ενός πορφυρού γυαλιού το οποίο μπορεί να αντικαταστήσει το πουμπίνι στις διατάξεις των λείζερς (*Wikipedia.org*).

Σαμάριο (Sm): Το χημικό στοιχείο Σαμάριο είναι ένα μέταλλο με ατομικό αριθμό 62 και ατομικό βάρος 150,4. Έχει θερμοκρασία τήξης 1072 °C και θερμοκρασία

βρασμού 1900 °C, ειδικό βάρος 7,537 και χημικό σθένος +2 και +3. Το στοιχείο αυτό, περιέχεται σε ορυκτά των σπανίων γαιών, όπως ο μοναζίτης, από το οποίο και εξάγεται, κυρίως. Ισότοπα του Σαμαρίου περιλαμβάνονται στα προϊόντα της πυρηνικής σχάσης. (*Wikipedia.org*).

Ευρώπιο (Eu): Το χημικό στοιχείο Ευρώπιο είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 63 και ατομικό βάρος 151,96. Έχει θερμοκρασία τήξης 822 °C και θερμοκρασία βρασμού 1597 °C. Το Ευρώπιο σχηματίζει ένα ασθενώς ροδόχροο οξείδιο, το Eu_2O_3 , όπως επίσης και διάφορα άλατα, των οποίων τα διαλύματα δίνουν αδύνατο, αλλά χαρακτηριστικό φάσμα απορρόφησης (*Wikipedia.org*).

Γαδολίνιο (Gd): Το χημικό στοιχείο Γαδολίνιο είναι ένα μέταλλο με ατομικό αριθμό 64 και ατομικό βάρος 157,25. Έχει θερμοκρασία τήξης 1311 °C και θερμοκρασία βρασμού 3233 °C. Το Γαδολίνιο σχηματίζει οξείδιο και άλατα άχρωα. Τα διαλύματα των αλάτων δείχνουν φάσμα απορρόφησης μόνο σε υπεριώδη ακτινοβολία. Χρησιμοποιείται ευρέως, ως συστατικό των σκιαγραφικών μέσων απεικόνισης στις μαγνητικές τομογραφίες (*Wikipedia.org*).

Τέρβιο (Tb): Το χημικό στοιχείο Τέρβιο είναι ένα μέταλλο με ατομικό αριθμό 65 και ατομικό βάρος 158,9254. Έχει θερμοκρασία τήξης 1360 °C και θερμοκρασία βρασμού 3041 °C. Το Τέρβιο σχηματίζει ένα μαύρο σταθερό οξείδιο, το Tb_4O_7 . Τα άλατα και τα διαλύματά του είναι σχεδόν άχρωα (*Wikipedia.org*).

Δυσπρόσιο (Dy) : Το χημικό στοιχείο Δυσπρόσιο είναι ένα μέταλλο με ατομικό αριθμό 66 και ατομικό βάρος 162,50. Έχει θερμοκρασία τήξης 1412 °C και θερμοκρασία βρασμού 2562 °C. Το Δυσπρόσιο σχηματίζει ένα λευκό οξείδιο (Dy_2O_3) και πρασινοκίτρινα άλατα. Τα διαλύματα των αλάτων του δίνουν ένα χαρακτηριστικό φάσμα απορρόφησης (*Wikipedia.org*).

Όλμιο (Ho): Το χημικό στοιχείο Όλμιο είναι μέταλλο, με ατομικό αριθμό 67 και ατομικό βάρος 164,93. Έχει θερμοκρασία τήξης 1470 °C και θερμοκρασία βρασμού 2720 °C. Απαντάται σε ορυκτά των σπανίων γαιών, όπως ο γαδολινίτης και ο μοναζίτης. Το τελευταίο ορυκτό χρησιμοποιείται ευρέως για την παρασκευή του, σε καθαρή μορφή. Το Όλμιο εμφανίζει ασυνήθεις μαγνητικές ιδιότητες. Είναι ένα μέταλλο με χαρακτηριστική μεταλλική λάμψη, μαλακό και μετρίως ελατό που κρυσταλλώνεται στο εξαγωνικό σύστημα. Το φυσικό Όλμιο αποτελείται από ένα μόνον ισότοπο, το οποίο δεν είναι ραδιενεργό, ενώ από φυσικής απόψεως εμφανίζει

μέτρια τοξικότητα. Από χημικής απόψεως είναι μέτρια δραστικό, αντιδρά αργά με το νερό και διαλύεται σε αραιά διαλύματα οξέων. Σχηματίζει κιτρινοπράσινα άλατα, τα οποία αλλοιώνονται με την επίδραση του ατμοσφαιρικού αέρα. Τα άλατα αυτά, διαλυόμενα στο νερό, σχηματίζουν κιτρινο-πορτοκαλί διαλύματα που δίνουν ένα χαρακτηριστικό φάσμα απορρόφησης. Αντιδρά με το οξυγόνο, δίνοντας ένα οξειδίο (Ho_2O_3) χαρακτηριστικού κιτρινο-πορτοκαλί χρώματος, με αλογόνα προς το σχηματισμό των αντίστοιχων αλάτων και με υδρογόνο, δίνοντας υδρίδια του δισθενούς (H_2Ho) ή τρισθενούς (H_3Ho) μετάλλου. Αντιδρά, επίσης, με άζωτο, σχηματίζοντας νιτρίλιο του ολμίου (HoN), με το θείο, σχηματίζοντας το σουλφίδιο Ho_2S_3 και με το βόριο, προς το σχηματισμό του τετραβοριδίου του ολμίου, B_4Ho . Παρά τις ασυνήθεις μαγνητικές του ιδιότητες, το Όλμιο έχει πολύ περιορισμένες χρήσεις (*Wikipedia.org*).

Έρβιο (Er): Το χημικό στοιχείο Έρβιο είναι ένα μέταλλο με ατομικό αριθμό 68 και ατομικό βάρος 167,26. Έχει θερμοκρασία τήξης 1522 °C και θερμοκρασία βρασμού 2510 °C. Το οξειδίο του, Er_2O_3 , είναι ροδόχροο, ενώ σχηματίζει άλατα, επίσης ροδόχροα, με λίαν χαρακτηριστικό φάσμα απορρόφησης (*Wikipedia.org*).

Θούλιο (Tm): Το χημικό στοιχείο Θούλιο είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 69 και ατομικό βάρος 168,9342. Έχει θερμοκρασία τήξης 1545 °C και θερμοκρασία βρασμού 1727 °C. Το οξειδίο του είναι πρασινόλευκο, ενώ τα άλατά του είναι κυανοπράσινα, με χαρακτηριστικό φάσμα απορρόφησης (*Wikipedia.org*).

Υττέρβιο (Yb): Το χημικό στοιχείο Υττέρβιο είναι μέταλλο, με ατομικό αριθμό 70 και ατομικό βάρος 173,04. Έχει θερμοκρασία τήξης 824 °C και θερμοκρασία βρασμού 1466 °C. Το οξειδίο του Υττερβίου (Yb_2O_3) έχει λευκό χρώμα, ενώ τα άλατά του είναι άχρωα, χωρίς χαρακτηριστικό φάσμα απορρόφησης (*Wikipedia.org*).

Λουτέτιο (Lu): Το χημικό στοιχείο Λουτήτιο, Λουτέτιο ή Λουτέτιο είναι ένα μέταλλο με ατομικό αριθμό 71 και ατομικό βάρος 174,96. Έχει θερμοκρασία τήξης 1656 °C και θερμοκρασία βρασμού 3315 °C (*Wikipedia.org*).

Ύττριο (Y): Το χημικό στοιχείο Ύττριο είναι μέταλλο μετάπτωσης, αργυρόχρωμο, με ατομικό αριθμό 39. Είναι χημικά συγγενές με τις λανθανίδες και έχει κατηγοριοποιηθεί ιστορικά, ως μια από τις σπάνιες γαίες. Το Ύττριο απαντάται στη φύση σε ορυκτά των σπανίων γαιών, συνδυασμένο πάντοτε με λανθανίδες και ποτέ

ως ελεύθερο στοιχείο. Το μοναδικό σταθερό του ισότοπο, ^{89}Y , είναι επίσης και το μόνο φυσικά συναντώμενο ισότοπο (*Wikipedia.org*).

Σκάνδιο (Sc): Το Σκάνδιο είναι χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 21. Είναι ένα αργυρόλευκο μέταλλο, το οποίο κατατάχθηκε ιστορικά, αρκετές φορές στην ομάδα των σπάνιων γαιών, μαζί με το Ύτριο και τις λανθανίδες. Το Σκάνδιο απαντάται στα περισσότερα κοιτάσματα των σπάνιων γαιών και του ουρανίου, αλλά εξάγεται από αυτά, μόνο σε περιορισμένα ορυχεία, παγκοσμίως. Λόγω της μικρής διαθεσιμότητάς του και της δυσκολίας να απομονωθεί ως μεταλλικό, κάτι που έγινε εφικτό το 1937, οι πρώτες εφαρμογές του έλαβαν χώρα, μόλις τη δεκαετία του '70. Τότε, έγιναν αντιληπτά τα θετικά αποτελέσματα της δημιουργίας κραμάτων του με το αλουμίνιο. Τα κράματα αυτά, παραμένουν μέχρι σήμερα η κύρια πρακτική εφαρμογή του Σκανδίου. Το Σκάνδιο δεν είναι ιδιαίτερα σπάνιο στο γήινο φλοιό. Εκτιμάται ότι η μέση συγκέντρωσή του κυμαίνεται μεταξύ 18 και 25 ppm, η οποία είναι συγκρίσιμη με αυτήν του κοβαλτίου, Co (20-30 ppm). Ωστόσο, το Σκάνδιο κατανέμεται άνισα στα διάφορα ορυκτά, ενώ σε πολλά από αυτά περιέχεται σε ίχνη. Τα μόνα γνωστά κοιτάσματα συγκεντρωμένης ποσότητας Σκανδίου παγκοσμίως, βρίσκονται στη Σκανδιναβία και τη Μαδαγασκάρη, όπου το στοιχείο απαντάται σε ορισμένα ειδικά ορυκτά, όπως ο θορτβεϊτίτης, ο ευξενίτης και ο γαδολινίτης. Για παράδειγμα, ο θορτβεϊτίτης μπορεί να περιέχει μέχρι και 45% οξείδιο του Σκανδίου (Sc_2O_3). Το Σκάνδιο είναι πιο άφθονο στον Ήλιο και σε πολλούς άλλους πλανήτες, σε σχέση με τη Γη. Είναι το 50^ο μόλις στοιχείο σε αφθονία στη Γη (35^ο, ειδικά στο στερεό φλοιό της Γης), αλλά είναι το 23^ο στον Ήλιο. Η παγκόσμια παραγωγή Σκανδίου είναι της τάξης των 2 τόνων ετησίως, με τη μορφή του οξειδίου του σκανδίου. Η κύρια παραγωγή είναι 400 kg, ενώ το υπόλοιπο προέρχεται από τα αποθέματα της Ρωσίας που δημιουργήθηκαν κατά τον Ψυχρό Πόλεμο (*Wikipedia.org*).

2.2 Ιστορικά στοιχεία ανακάλυψης των σπανίων γαιών

Η ιστορία της ανακάλυψης των σπανίων γαιών περιλαμβάνει μια μεγάλη χρονική περίοδο που αρχίζει από τα τέλη του 18^{ου} αιώνα, όταν ανακαλύφθηκαν δυο ορυκτά των σπάνιων γαιών. Το πρώτο ορυκτό, ανακαλύφθηκε το 1788 από τον Σουηδό αξιωματικό και ερασιτέχνη ορυκτολόγο K.A.Arthenius στην τοποθεσία Ytterby, κοντά στην Στοκχόλμη. Από το συγκεκριμένο ορυκτό, ο Φιλανδός Καθηγητής Χημείας J.Gadolin διαχώρισε ένα άγνωστο οξείδιο, το 1794. Το ορυκτό ονομάστηκε γαδολινίτης προς τιμήν του Gadolin και το οξείδιο *terra yttria* από το όνομα της περιοχής Ytterby. Το δεύτερο ορυκτό, ανακαλύφθηκε πάλι στην Σουηδία, από τους J.J.Berzelius και W.Hisinger το 1803 και ονομάστηκε *σερίτης* από το όνομα του πλανήτη Ceres. Από τον σερίτη απομονώθηκε η *terra ceria*.

Το 1842, ο Σουηδός K.C.Mosander απομονώνει από την *terra ceria* το λανθάνιο και το διδύμιο. Το 1843 απομονώνει από την *terra yttria* το ύτριο, το τέρβιο και το έρβιο, τα ονόματα των οποίων αφείλονται στην τοποθεσία Ytterby.

Το 1879, ο P.T.Cleve απομονώνει ακόμη δυο στοιχεία που τα ονομάζει όλμιο, από το δεύτερο μισό της λέξης Στοκχόλμη, και το θούλιο, από την ελληνική λέξη «Θούλη» που σημαίνει η «Βόρεια άκρη του κόσμου» δηλ. η σημερινή Σκανδιναβία. Την ίδια χρονιά, ο Le Coque de Boisbourdan απομονώνει το σαμάριο από το ορυκτό σαμαρσκίτης που βρέθηκε στην περιοχή Samarskit όπου οφείλουν στοιχείο και ορυκτό, την ονομασία τους. Το 1885 ανακαλύπτεται στο διδύμιο το πρασεοδύμιο, το οποίο ονομάστηκε έτσι, από το πράσινο χρώμα των αλάτων του, από τον Αυστριακό C.A.Von Welsbach. Ότι απέμεινε στο διδύμιο το ονόμασε «νέο διδύμιο» δηλαδή νεοδύμιο. Το 1906, ο E. Demercy διαχωρίζει το ευρώπιο και ο Γάλλος καθηγητής G. Urbain καταφέρνει να διαχωρίσει το δυσπρόσιο. Το 1907, ο Urbain ανακαλύπτει το λουτέσιο, όπου το ονόμασε έτσι από την λατινική ονομασία της πόλης του Παρισιού.

Το 1947, οι Marinsky, Glendenin και Croyell ταυτοποίησαν την ύπαρξη του τεχνητού στοιχείου προμήθειο με ατομικό αριθμό 61, οι πρώτες ποσότητες του οποίου, διαχωρίστηκαν το 1962 από τα προϊόντα σχάσης του ουρανίου.

Τα παραπάνω στοιχεία των σπάνιων γαιών ανακαλύφθηκαν ύστερα από εκτεταμένη μελέτη πολλών ερευνητών κατά την διάρκεια της οποίας «ανακαλύφθηκαν» στοιχεία

που δεν υπήρχαν ή που είχαν ήδη απομονωθεί και ονομάστηκαν διαφορετικά. Η όλη εργασία αυτή, έγινε με πενιχρά μέσα και ήταν αρκετά κοπιαστική. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί ο διαχωρισμός του δυσπρωσίου που πέτυχε ο Urbain μετά από 10000 κρυσταλλώσεις του νιτρικού άλατος του.

2.3 Ηλεκτρονιακή δομή σπάνιων γαιών

Τα στοιχεία των λανθανιδών έχουν την βασική ηλεκτρονιακή δομή του στοιχείου Xe και προκύπτουν με βαθμιαία πλήρωση των 4f τροχιακών από το Ce ($Z=58$) με $1e^-$ έως το Lu ($Z=71$) με $14e^-$ (Λυμπεροπούλου, 1996). Τα στοιχεία αυτά, ονομάζονται και «εσωτερικά στοιχεία μεταπτώσεως», επειδή προκύπτουν από μετάπτωση των ηλεκτρονίων στα εσωτερικά τροχιακά, όπως τα 4f, αφού συμπληρωθούν τα εξωτερικά 6s τροχιακά.

Οι λανθανίδες παρουσιάζουν μείωση του ατομικού και ιοντικού μεγέθους τους με την αύξηση του ατομικού αριθμού, φαινόμενο που τις χαρακτηρίζει και καλείται «λανθανιδική συστολή». Το φαινόμενο αυτό, οδηγεί σε δυο πολύ σημαντικά χαρακτηριστικά. Πρώτον, υπάρχουν πολύ μικρές διαφορές στις χημικές ιδιότητες των μετάλλων των σπάνιων γαιών, με την αύξηση του ατομικού αριθμού, εξαιτίας της παρόμοιας ιοντικής ακτίνας και οξειδωτικής βαθμίδας. Για παράδειγμα, το σύννηθες σθένος των στοιχείων αυτών είναι το +3, Ln (III), αν και το Δημήτριο εμφανίζει οξειδωτική βαθμίδα +4 Ce(IV) και το Ευρώπιο μαζί με το Υτέρβιο +2, Eu(II) και Yb(II), αντίστοιχα. Δεύτερον, υπάρχουν μεγάλες διαφορές στα ατομικά φάσματα και τις μαγνητικές ιδιότητες. Οι φυσικές ιδιότητες των καθαρών μετάλλων των σπάνιων γαιών επηρεάζονται άμεσα από το ποσοστό των διάφορων προσμίξεων όπως O, N, C, και H που υπάρχουν στην κρυσταλλική δομή τους (Cardarellin, 2008).

2.4 Οξειδωτικές βαθμίδες των λανθανιδών

Οι λανθανίδες παρουσιάζονται συνήθως στη σταθερή οξειδωτική βαθμίδα +3, η οποία είναι αποτέλεσμα ιονισμού των δύο 6s ηλεκτρονίων και ενός 5d ηλεκτρονίου εφόσον υπάρχει, ή ενός από τα 4f ηλεκτρόνια. Τα στοιχεία Sc, Y και La εμφανίζουν επίσης πάντα σταθερή οξειδωτική βαθμίδα +3. Αυτό συμβαίνει γιατί η ενέργεια που απαιτείται για την απομάκρυνση δύο ηλεκτρονίων των εξωτερικών στοιβάδων των στοιχείων αυτών, απομακρύνει και το τρίτο. (Λυμπεροπούλου, 1996)

Εκτός όμως της οξειδωτικής βαθμίδας +3, ορισμένα στοιχεία των λανθανιδών παρουσιάζονται σταθερά και σε άλλες οξειδωτικές βαθμίδες, όπως π.χ. το Ce^{+4} που είναι σταθερό, λόγω τελείως κενών f τροχιακών, τα Eu^{+2} και Tb^{+4} , λόγω ημισυμπληρωμένων f τροχιακών και το Yb^{+2} , λόγω τελείως συμπληρωμένων f τροχιακών. Ειδικότερα, αυξημένη σταθερότητα παρουσιάζουν, η οξειδωτική βαθμίδα +3 για όλα τα στοιχεία, η +4 για το Ce και η +2 για το Eu. Εκτός της βαθμίδας με την αυξημένη σταθερότητα, τα διάφορα στοιχεία των λανθανιδών παρουσιάζονται σταθερά και σε άλλες οξειδωτικές βαθμίδες, ανάλογα με την ένωση που σχηματίζουν, όπως για παράδειγμα τα Pr, Tb, Dy, Ho που είναι σταθερά και στην οξειδωτική βαθμίδα +4, το Nd που είναι σταθερό και στις οξειδωτικές βαθμίδες +2 και +6 και τα Sm, Tm και Yb που είναι σταθερά και στην οξειδωτική βαθμίδα +2. Ωστόσο, αυτές τις οξειδωτικές βαθμίδες είναι πολύ ασταθείς στα υδατικά διαλύματα των αντίστοιχων μετάλλων (Cotton & Wilkinson, 1988).

2.5 Φυσικές ιδιότητες

Τα ελεύθερα στοιχεία των λανθανιδών είναι αργυρόχροα, αρκετά δραστικά μέταλλα και έχουν μεταλλική λάμψη. Αντιδρούν εύκολα με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας, σχηματίζοντας τα αντίστοιχα οξείδια και έχουν αρνητικά κανονικά οξειδοαναγωγικά δυναμικά E° (Ln / Ln^{+3}), τα οποία μεταβάλλονται από -2.52 V για το La έως -2.25 V για το Lu. Τα δυναμικά αυτά, είναι ανάλογα προς εκείνα των γειτονικών προς τις λανθανίδες αλκαλίων και αλκαλικών γαιών. Είναι αναγωγικά στοιχεία, αντιδρούν με το H_2O και τα οξέα, εκλύοντας H_2 ενώ αντιδρούν και με αμέταλλα στοιχεία, όπως H_2 , Cl_2 και N_2 , υπό την επίδραση υψηλής θερμοκρασίας.

Οι φυσικές ιδιότητες των λανθανιδών, όπως τα σημεία τήξεως και ζέσεως, η ατομική και ιονική ακτίνα, το δυναμικό ιονισμού, η πυκνότητα και το δυναμικό οξειδοαναγωγής, δίνονται στον Πίνακα 2.2 και είναι άλλοτε περιοδικές και άλλοτε μη περιοδικές ιδιότητες. Τυπικές περιοδικές φυσικές ιδιότητες των λανθανιδών είναι η πυκνότητα και το σημείο τήξεως τους. Αναφορικά με την πυκνότητα και το σημείο τήξεως, η περιοδικότητα διακόπτεται από τα στοιχεία που σχηματίζουν κυρίως δισθενή ιόντα, δηλαδή τα στοιχεία Eu και Yb.

Πίνακας 2.2 : Φυσικές ιδιότητες των σπανίων γαιών

Φυσική ιδιότητα	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
Ατομικό βάρος	138.92	140.12	140.90	144.24	150.35	151.96
Πυκνότητα (g / cm ²)	6.160	6.660	6.782	7.004	7.536	5.259
Σημείο τήξεως (°C)	921	795	935	1024	1072	826
Σημείο ζέσεως (°C)	3457	3257	3212	3127	1752	1597
Ατομική ακτίνα (Å)	1.877	1.825	1.820	1.814	1.802	1.995
Ιονική ακτίνα Ln ⁺³ (Å)	1.032	1.034	1.013	0.995	0.964	0.950
Ηλεκτραρνητικότητα	1.07	1.06	1.07	1.07	1.07	1.01
Κανονικό δυναμικό Ln / Ln ⁺³ (Volt)	-2.37	-2.48	-2.47	-2.44	-2.41	-2.41
Χρώμα Ln ⁺³	Αχρωμο	Αχρωμο	Πράσινο	Ροζ	Πορτοκ.	Ροζ

Φυσική ιδιότητα	Gd	Tb	Dy	Ho	Yb	Lu
Ατομικό βάρος	157.25	158.92	162.50	164.93	173.04	174.97
Πυκνότητα (g / cm ²)	7.895	8.272	8.536	8.803	6.977	9.843
Σημείο τήξεως (°C)	1312	1356	1407	1461	824	1652
Σημείο ζέσεως (°C)	3233	3041	2335	2572	1193	3315
Ατομική ακτίνα (Å)	1.787	1.763	1.752	1.743	1.940	1.718
Ιονική ακτίνα Ln ⁺³ (Å)	0.938	0.923	0.908	0.894	0.858	0.848
Ηλεκτραρνητικότητα	1.11	1.10	1.10	1.10	1.06	1.14
Κανονικό δυναμικό Ln / Ln ⁺³ (Volt)	-2.40	-2.39	-2.35	-2.32	-2.27	-2.25
Χρώμα Ln ⁺³	Αχρωμο	Κίτρινο	Κίτρινο	Κίτρινο	Κίτρινο	Αχρωμο

2.6 Χημικές ιδιότητες

Όπως συμβαίνει με τις φυσικές ιδιότητες των σπάνιων γαιών, έτσι και οι χημικές ιδιότητες χωρίζονται σε περιοδικές και σε μη περιοδικές. Παραδείγματα περιοδικών χημικών ιδιοτήτων, είναι η περιοδικώς ελαττούμενη βασικότητα των οξειδίων και των υδροξειδίων των λανθανίδων, με την αύξηση του ατομικού τους αριθμού. Έτσι, τα οξείδια και τα υδροξείδια των στοιχείων της υποομάδας του Ce, δηλαδή τα

στοιχεία από το La έως το Sm, έχουν βασικό χαρακτήρα παρόμοιο με εκείνον του Ca. Αντιθέτως, τα στοιχεία της υποομάδας του Y, δηλαδή από το Eu έως το Lu, έχουν βασικό χαρακτήρα, παρόμοιο με εκείνον του Al. Παράλληλα με τη μείωση της βασικότητας, συμβαίνει κατά την ίδια σειρά (δηλαδή από το La προς το Lu) αύξηση του βαθμού υδρόλυσης των αλάτων τους σε υδατικά διαλύματα, καθώς και αύξηση της ευκολίας της θερμικής τους διάσπασης. Τα υδροξείδια των λανθανιδών $\text{Ln}(\text{OH})_3$, αντίθετα με το Al_2O_3 , είναι αδιάλυτα σε περίσσεια NaOH , αρά δεν είναι επαμφοτερίζοντα. Από τα αλογονίδια των λανθανιδών, περισσότερο ενδιαφέροντα είναι τα φθορίδια, εξαιτίας της σχεδόν μηδενικής διαλυτότητάς τους στο νερό και στα οξέα. (Πασχαλίδης, 2004)

2.7 Άλλες χημικές και φυσικές ιδιότητες

2.7.1 Αντιδραστικότητα

Εκτός από το Eu, το οποίο οξειδώνεται εύκολα σε όλες τις συνθήκες, τα μέταλλα των σπάνιων γαιών, αντιδρούν σε θερμοκρασία δωματίου, σχετικά αργά με το οξυγόνο ή τον ξηρό αέρα, ενώ με τον υγρό αέρα, πολύ γρήγορα. Σε υψηλές θερμοκρασίες, τα μέταλλα των σπάνιων γαιών αναφλέγονται στον αέρα και αντιδρούν με τα περισσότερα μη μεταλλικά στοιχεία. Σε αραιά ανόργανα οξέα, η ταχεία διάλυση πραγματοποιείται με το σχηματισμό ιόντων της μορφής RE^{+3} . (McGill, 2005)

2.7.2 Σημείο τήξης

Τα σημεία τήξης των σπάνιων γαιών κυμαίνονται από 816 °C(Yb) έως 1663 °C(Lu) και τα σημεία βρασμού, μεταξύ 1194 °C(Yb) έως 3512 °C(Pr). Το Eu και το Yb έχουν ομοιότητες με τα βαρέα μέταλλα των αλκαλικών γαιών, όσον αφορά τα σημεία τήξης και βρασμού, καθώς και το μοριακό όγκο. (McGill, 2005)

2.8 Ορυκτά των σπάνιων γαιών

Σε πλήρη αντίθεση με το όνομά τους, τα στοιχεία των σπάνιων γαιών είναι σχετικά άφθονα στο στερεό φλοιό της γης και εμφανίζονται σε πολλά οικονομικά εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα, σε όλο τον κόσμο. Τα αποθέματά τους μάλιστα, υπολογίζονται σε 110 εκατομμύρια τόνους (Walters et al., 2011). Βρίσκονται σε

περισσότερα από 160 ορυκτά. Τα περισσότερα από αυτά είναι σπάνια, αλλά μπορεί να περιέχουν μέχρι και 60% οξειδία σπάνιων γαιών (*Rare Earth Oxides, REO*). Λίγα είναι όμως τα ορυκτά, τέτοιων συγκεντρώσεων που να συνιστούν αποθέματα οικονομικού ενδιαφέροντος.

Οι σημαντικότερες πηγές οξειδίων των σπανίων γαιών είναι ο μπαστναζίτης (*bastnäsite*), ο ξενότιμος (*xenotime*) και ο μοναζίτης (*monazite*).

2.8.1 Μπαστναζίτης

Είναι ένα φθοριοανθρακικό άλας των ατομικώς ελαφρότερων στοιχείων των σπανίων γαιών με ορυκτολογικό τύπο $(\text{REE})\text{CO}_3\text{F}$, όπου η σπάνια γαία μπορεί να είναι Ce, La ή Y. Είναι το σπουδαιότερο από τα ορυκτά των σπανίων γαιών, εξαιτίας της διάδοσής του. Απαντάται εντός γρανιτών, αλκαλικών συηνιτών και καρμπονατιτών.

Τα σπουδαιότερα κοιτάσματα μπαστναζίτη βρίσκονται στο Bayan Obo στην Κίνα με αποθέματα 36 εκατ. τόνους ορυκτού και στο Mountain Pass στην Καλιφόρνια με αποθέματα 31 εκατ. τόνους (*Bünzli J.-C.G., 2012*). Αξιόλογα όμως κοιτάσματα βρίσκονται στο Μπουρουντί, τη Μαδαγασκάρη και την Τανζανία. (*McGill I., 2005*)

2.8.2 Μοναζίτης

Ο μοναζίτης είναι φωσφορικό ορυκτό των σπανίων γαιών με ορυκτολογικό τύπο $(\text{REE})\text{PO}_4$, όπου η σπάνια γαία μπορεί να είναι Ce, La, Y, ή Th. Είναι παραπροϊόν από τιτανιούχα μεταλλεύματα σε Αυστραλία, Βραζιλία, Ινδία, Κορέα, Μαλαισία, Η.Π.Α. κ.α. (*Bünzli J.-C.G., 2012*). Ο μοναζίτης είναι δευτερεύον συστατικό των άμμων βαρέων ορυκτών και όταν είναι καθαρός, περιέχει ένα μέσο ποσοστό από 50 μέχρι 60 % wt.REO (*Cardarellin, 2008*). Ωστόσο, περιέχει υψηλό ποσοστό σε θόριο και για αυτό, δεν αποτελεί πια σημαντική πηγή σπάνιων γαιών.

Σημαντικά κοιτάσματά του, βρίσκονται στα Ουράλια όρη, τα όρη Ίλμεν (Ρωσία), στην Νορβηγία (περιοχή Arendal), σε ορισμένα σημεία των ΗΠΑ, στην Βραζιλία, στην Ινδία, στην Μαδαγασκάρη (Ινδία - Μαδαγασκάρη υπό μορφή μοναζιτούχων άμμων) και στην Σρι Λάνκα.

2.8.3 Ξενότιμος

Είναι φωσφορικό ορυκτό του υτρίου, με ορυκτολογικό τύπο YPO_4 . Βρίσκεται σε γρανοδιορίτες, συηνίτες, γρανιτικούς πηγματίτες και άμμους βαρέων ορυκτών. Ακόμη, εμφανίζεται σε αποθέματα κασσιτέρου (Bünzli J.-C.G., 2012).

Αξιοσημείωτες εμφανίσεις του υπάρχουν στις περιοχές Lindesnes, Hidra (νήσος Hitterö), Tvedestrand, Arendal, Raade της Νορβηγίας, στην περιοχή Vaxholm της Σουηδίας, τη Ρωσία, το Τατζικιστάν, το Πακιστάν, τη Μαδαγασκάρη, τη Βραζιλία (Minas Gerais, Ataleia, Ibitiara, Brumado, Novo Horizonte), στον Καναδά και στο Κολοράντο των ΗΠΑ.

2.9 Μέθοδοι ανάκτησης σπανίων γαιών

Για την ανάκτηση των σπανίων γαιών από τα μεταλλεύματά τους, ακολουθούνται τρία στάδια: η χώνευση, ο διαχωρισμός των σπανίων γαιών και η ανάκτηση καθαρών μετάλλων ή ενώσεων των μετάλλων των σπανίων γαιών.

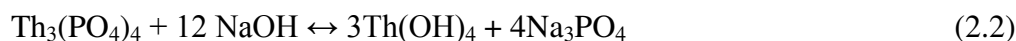
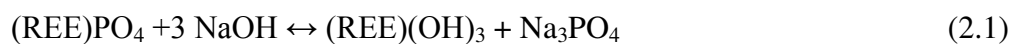
2.9.1 Χώνευση

2.9.1.1 Υγρή χώνευση με χρήση χημικών διαλυμάτων

Κατά την υγρή χώνευση, τα ορυκτά των σπάνιων γαιών (ο μοναζίτης, ο μαστναζίτης και το ξενότιμο) συμπυκνώνονται μέσω φυσικών μεθόδων εμπλουτισμού, όπως ο μαγνητικός διαχωρισμός, ο βαρυτομετρικός διαχωρισμός και η επίπλευση. Το συμπύκνωμα που προκύπτει υπόκειται σε λειοτρίβηση, μέχρι το μέγεθος κόκκου να φτάσει 50 μ m - 1mm και στη συνέχεια πραγματοποιείται η χώνευσή του με διαλύματα οξέων ή βάσεων (McGill, 2005). Η μέθοδος για κάθε ορυκτό είναι διαφορετική, όπως παρουσιάζεται παρακάτω.

Μοναζίτης – Χώνευση με βάσεις

Οι Εξισώσεις (2.1) και (2.2) που ακολουθούν, παρουσιάζουν τις χημικές αντιδράσεις των φωσφορικών αλάτων των σπανίων γαιών, κατά τη χώνευση με πυκνό διάλυμα βάσεων (50-75%), σε υψηλή θερμοκρασία.



Η διαδικασία αυτή, πραγματοποιείται σε αυτόκλειστα, είτε με περιεκτικότητα βάσεως 60% και αναλογία μαζών 1:1, υπό πίεση και υψηλή θερμοκρασία, είτε με πιο πυκνή βάση, αλλά χαμηλότερη θερμοκρασία (120 °C) και κανονική πίεση. Το Na_3PO_4 μεταφέρεται στο διάλυμα και τα υδροξείδια συγκεντρώνονται μέσω διήθησης. Τα υδροξείδια που παράγονται, ξεπλένονται με ζεστό νερό. Το Na_3PO_4 είναι ένα εμπορεύσιμο παραπροϊόν, το οποίο κρυσταλλώνεται και απομακρύνεται. Το στερεό υπόλειμμα, το οποίο αποτελείται από τα υδροξείδια των σπανίων γαιών και του θορίου, διαλύεται στη συνέχεια, σε οξύ, HCl ή HNO_3 . Εάν το pH του διαλύματος διατηρηθεί στην τιμή 4, τότε πραγματοποιείται μερικώς διαχωρισμός των σπανίων γαιών, καθώς το ακάθαρτο υδροξείδιο του θορίου παραμένει αδιάλυτο, ενώ τα υδροξείδια των σπανίων γαιών διαλύονται στο όξινο περιβάλλον (*McGill, 2005*).

Μοναζίτης – Χώνευση με θειικό οξύ

Ο μοναζίτης μπορεί να υποβληθεί σε χώνευση και με πυκνό θειικό οξύ (98%) στους 200 - 230 °C. Με αυτό τον τρόπο, δημιουργούνται θειικά άλατα των σπανίων γαιών, τα οποία και απομονώνονται για περαιτέρω επεξεργασία. Ωστόσο, δημιουργούνται και θειικά άλατα θορίου, τα οποία είτε παραμένουν αδιάλυτα, είτε μεταφέρονται στο όξινο διάλυμα, ανάλογα με τις συνθήκες της αντίδρασης (*McGill, 2005*).

Μπαστναζίτης – Χώνευση με οξεία

Έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνικές για την διαδικασία της χώνευσης του μπαστναζίτη με θειικό οξύ. Μια από αυτές, περιλαμβάνει αρχικά την ανάμειξή του με πυκνό θειικό οξύ και στην συνέχεια, την θέρμανσή τους στους 500 °C. Το φθόριο που περιέχεται απομακρύνεται ως υδροφθόριο μαζί με το CO_2 και το SO_2 , ενώ οι σπάνιες γαίες παραμένουν αδιάλυτες, ως άνυδρα θειικά άλατα. Τα άλατα αυτά, κατεργάζονται στη συνέχεια με θειικό οξύ, όπως τα προϊόντα που παράγονται από την χώνευση του μοναζίτη (*McGill, 2005*).

Άλλη τεχνική της ίδιας μεθόδου, περιλαμβάνει αρχικά την πύρωση του ορυκτού έτσι ώστε να απομακρυνθούν τα ανθρακικά ιόντα και οι σπάνιες γαίες να μετατραπούν σε θειικά άλατα. Στην συνέχεια, τα θειικά άλατα των σπανίων γαιών διαλύονται με διάλυμα θειικού οξέος συγκέντρωσης 6N (*McGill, 2005*).

Στην εταιρία Molycorp ακολουθούν την εξής διαδικασία: αφού πρώτα τα ορυκτά συμπυκνωθούν στο 60%, μέσω επίπλευσης (McGill, 2005), το συμπύκνωμα θερμαίνεται στους 620 °C, με αποτέλεσμα την απομάκρυνση του CO₂ και την οξείδωση του τρισθενή δημητρίου σε τετρασθενή. Το στερεό που προκύπτει υφίσταται κατεργασία με 30% HCl και αποδίδει ένα εμπορεύσιμο συμπύκνωμα δημητρίου που περιέχει 60-70% CeO₂ (Bünzli J.-C.G., 2012).

✚ Μπαστναζίτης – Χώνευση με βάσεις

Ο μπαστναζίτης μπορεί επίσης να κατεργαστεί με καυστική σόδα σε θερμοκρασία 200 °C, σχηματίζοντας υδροξείδια των σπανίων γαιών, τα οποία διαλύονται με οξέα (McGill, 2005 - Bünzli J.-C.G., 2012).

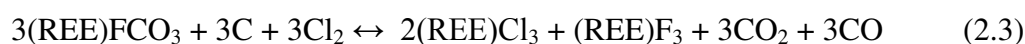
✚ Ξενότιμος – Χώνευση με βάσεις

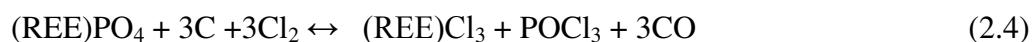
Ο ξενότιμος κατεργάζεται με πυκνές βάσεις, όπως ο μοναζίτης, αλλά η διαδικασία της χώνευσής του είναι πολύ πιο δύσκολη και πραγματοποιείται σε πιο έντονες συνθήκες. Τα πυριτικά ορυκτά των σπανίων γαιών χωνεύονται με θειικό οξύ σε υψηλές θερμοκρασίες (McGill, 2005).

2.9.1.2 Απευθείας χλωρίωση σε υψηλή θερμοκρασία

Η απευθείας χλωρίωση των ορυκτών των σπάνιων γαιών γίνεται σε φρεατώδη κάμινο, σε θερμοκρασίες 1000-1200 °C, με αποτέλεσμα την παραγωγή χλωριδίων. Τα χλωρίδια αυτά, χωρίζονται σε δυο κατηγορίες, ανάλογα με τις ακαθαρσίες που περιέχει η πρώτη ύλη. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει χλωρίδια που είναι πτητικά (*volatile*) σε αυτές τις θερμοκρασίες, όπως τα AlCl₃, POCl₃, SiCl₄, ThCl₄, TiCl₄, NbOCl₃, NbCl₃ και TiCl₅. Η δεύτερη κατηγορία, αποτελείται από μη-πτητικά (*non-volatile*) χλωρίδια των βασικών ορυκτών των σπανίων γαιών, τα οποία συλλέγονται στον πάτο της καμίνου. Τα άνυδρα χλωρίδια των σπανίων γαιών μπορούν να κατεργαστούν, χωρίς περαιτέρω ξήρανση, με ηλεκτρόλυση σε τήγματα αλάτων, έχοντας ως αποτέλεσμα την παραγωγή ενός στερεού μετάλλου των σπάνιων γαιών γνωστό ως «*cerium mischmetal*», το οποίο περιέχει συνήθως, 50 % Ce και 25% La, με μικρές ποσότητες Nd και Pr. Επίσης, τα χλωρίδια μπορούν να διαλυθούν, για περαιτέρω χημική επεξεργασία.

Οι χημικές αντιδράσεις χλωρίωσης του μπαστναζίτη και του μοναζίτη έχουν ως εξής:





Αξίζει να σημειωθεί ότι τα ορυκτά των σπανίων γαιών με κοκκομετρία <0,2mm γίνονται pellets με μια συγκολλητική ουσία και σκόνη άνθρακα και στη συνέχεια, ξηραίνονται και τροφοδοτούνται στη κάμινο.

2.9.2 Διαχωρισμός

Το προϊόν που προκύπτει από την χώνευση των μεταλλευμάτων, περιέχει τις σπάνιες γαίες στην ίδια αναλογία με αυτή που παρουσιάζεται στο αρχικό μέταλλευμα, εκτός από ελάχιστες εξαιρέσεις (*Bünzli J.-C.G., 2012*). Και αυτό είναι ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα, όσον αφορά τον διαχωρισμό των σπανίων γαιών, καθώς αυτό οφείλεται στη μεγάλη ομοιότητα των χημικών ιδιοτήτων των στοιχείων των σπανίων γαιών. Και αυτό διότι, οι διάφορες μέθοδοι διαχωρισμού δεν μπορούν να είναι ιδιαίτερα εκλεκτικές. Επίσης, η μέθοδος διαχωρισμού θα πρέπει να επιλεγεί με βάση τις υπάρχουσες αναλογίες (*McGill, 2005*).

Οι μέθοδοι διαχωρισμού των σπανίων γαιών βασίζονται γενικά, σε δύο συστήματα :

- ✓ Σύστημα στερεού – υγρού, στο οποίο ανήκουν οι μέθοδοι της κλασματικής καταβύθισης και κρυστάλλωσης και της ιοντοεναλλαγής.
- ✓ Συστήματα υγρού – υγρού που βασίζονται στην μέθοδο εξαγωγής με οργανικό διαλύτη (solvent extraction).

2.9.2.1 Κλασματική κρυστάλλωση

Ήταν η πρώτη διαδικασία για το διαχωρισμό των σπανίων γαιών, τόσο στο εργαστήριο, όσο και σε βιομηχανική κλίμακα (*McGill, 2005*). Ωστόσο, έχει σταματήσει να εφαρμόζεται, γιατί είναι αντιοικονομική (*Bünzli J.-C.G., 2012*) και αρκετά προβληματική, όσον αφορά τις ενώσεις του υτρίου και του δημήτριου (*McGill, 2005*). Ωστόσο, με την διαδικασία αυτή περιοριζόταν η καθαρότητα του προϊόντος. Τέλος, πολλά από τα ενδιάμεσα κλάσματα που παραγόntonταν έπρεπε να υποστούν επανεπεξεργασία, καθιστώντας την μέθοδο και χρονοβόρα (*McGill, 2005*).

2.9.2.2 Κλασματική καταβύθιση

Η κλασματική καταβύθιση χρησιμοποιήθηκε μόνο για το διαχωρισμό των σπανίων γαιών που βρίσκονταν υπό μορφή ομάδων, εξαιτίας των δυσκολιών στη διήθηση. Το

πιο γνωστό παράδειγμα, είναι η καταβύθιση των υδροξειδίων, που επιτρέπει τον διαχωρισμό σε τρεις ομάδες :

- ο Του υτρίου
- ο Του πρασεοδύμιου – νεοδύμιου – σαμάρου
- ο Ενός κλάσματος εμπλουτισμένου σε λανθάνιο και δημήτριο

2.9.2.3 Ιονανταλλαγή

Η ιονανταλλαγή είναι μια διαδικασία, κατά την οποία ανταλλάσσονται ιόντα, μεταξύ ενός διαλύματος και ενός αδιάλυτου στερεού που είναι συνήθως συνθετικό (ρητίνες), αλλά μπορεί να είναι και φυσικό (ζεόλιθοι). Το διάλυμα που περιέχει τις σπάνιες γαίες, έρχεται σε επαφή με μια κατάλληλα φορτισμένη ιονανταλλακτική ρητίνη και τα ιόντα των σπανίων γαιών ανταλλάσσονται με τα κατιόντα, τα οποία βρίσκονται στην επιφάνεια της ρητίνης. Μετά την ιονανταλλαγή, προκύπτει ένα διάλυμα, το οποίο περιέχει τα κατιόντα που ανταλλάχθηκαν με τα ιόντα των σπανίων γαιών, τα οποία βρίσκονται επί της ρητίνης. Στη συνέχεια, για το διαχωρισμό των σπανίων γαιών χρησιμοποιείται ένα μέσο συμπλοκοποίησης, το οποίο έχει διαφορετική χημική συγγένεια για την κάθε σπάνια γαία (McGill, 2005). Η μέθοδος ανταλλαγής ιόντων παράγει υψηλής καθαρότητας σπάνιες γαίες, σε μικρές ποσότητες. Ωστόσο, είναι μια χρονοβόρα διαδικασία και σήμερα, η διαδικασία αυτή εφαρμόζεται εμπορικά, μόνο για την παραγωγή σε μικρή κλίμακα, ελαφρών σπανίων γαιών υψηλής καθαρότητας (Bünzli J.-C.G., 2012).

Ωστόσο, και αυτή η μέθοδος έχει και μειονεκτήματα. Οι χηλικοί υποκαταστάτες που χρησιμοποιούνται για την συμπλοκοποίηση έχουν υψηλό κόστος και ενώ θα έπρεπε να ανακτούνται μετά την χρήση, η διαδικασία αυτή είναι πολύ δύσκολη και πολύπλοκη. Ακόμη, η χαμηλή διαλυτότητα οδηγεί σε πολύ αραιά διαλύματα σπανίων γαιών (McGill, 2005).

2.9.2.4 Εξαγωγή με οργανικό διαλύτη (Solvent extraction)

Η μέθοδος αυτή, ανακαλύφθηκε από τον Fischer και βασίζεται στις διαφορές που υπάρχουν στη σχετική διαλυτότητα των σπανίων γαιών σε διάφορες υγρές φάσεις (McGill, 2005).

Σύμφωνα με τη μέθοδο, μια οργανική φάση που αποτελείται από ένα μίγμα οργανικών ενώσεων, το οποίο συνθέτουν:

- ο το μέσον εξαγωγής, που μπορεί να είναι ένα τρι-*n*-βουτυλο φωσφορικό (TBP) άλας, διάφορα οργανοφωσφορικά οξέα, όπως το δι-αιθυλ-εξυλ φωσφορικό οξύ (DEHPA) ή καρβοξυλικά οξέα,
- ο διαλύτης, για τον οποίο προτιμούνται η κηροζίνη ή διάφορες αρωματικές ενώσεις, όπως το τρι-μεθυλο βενζόλιο και
- ο τροποποιητές φάσεων, όπως ανώτερες αλκοόλες

έρχεται σε επαφή με το υδατικό διάλυμα που φέρει τα ιόντα των σπανίων γαιών και το σύστημα υδατικής/οργανικής φάσης διέρχεται από μία συστοιχία κελιών ανάμιξης/καθίζησης, μέσω των οποίων επιτυγχάνονται επαναλαμβανόμενες κλασματοποιήσεις των σπανίων γαιών. Αρχικά, η διαδικασία φαίνεται σχετικά αναποτελεσματική, καθώς οι χημικές ιδιότητες των ιόντων των σπανίων γαιών στο διάλυμα διαφέρουν ελάχιστα μεταξύ τους. Ωστόσο, όταν η διαδικασία επαναλαμβάνεται πολλές φορές, κάθε σπάνια γαία διαχωρίζεται από τις άλλες επιτυχώς (McGill, 2005).

Γενικώς, η μέθοδος της εξαγωγής με οργανικό διαλύτη δεν φαίνεται να οδηγεί πρακτικά στον διαχωρισμό μεμονωμένων σπανίων γαιών, ενώ ενδείκνυται για τον διαχωρισμό τους σαν ομάδα ή υπο-ομάδες. Σε κάθε περίπτωση όμως, είναι μία γρήγορη μέθοδος με σπουδαία πρακτική εφαρμογή.

2.9.3 Παραγωγή καθαρών μετάλλων

Η εξαιρετικά υψηλή ηλεκτροθετική φύση των στοιχείων των σπανίων γαιών αποκλείει την μετατροπή τους, είτε με την απλή πυρομεταλλουργία με βάση τον άνθρακα, είτε με ηλεκτρόλυση από ένα υδατικό διάλυμα. Ως εκ τούτου, η βιομηχανική παραγωγή των μετάλλων των σπανίων γαιών, όπως και η παραγωγή τους σε εργαστηριακή κλίμακα, πραγματοποιείται μόνο με ηλεκτρόλυση σε τηγμένα άλατα και με μεταλλοθερμική αναγωγή.

2.9.3.1 Ηλεκτρόλυση σε τηγμένα άλατα

Τα στοιχεία La, Ce, Pr, Nd, και το μίγμα Nd και Pr, το οποίο είναι γνωστό και ως «διδύμιον», μπορούν να ανακτηθούν, όπως το «*cerium mischmetal*», με ηλεκτρόλυση σε μίγματα τηγμένων αλάτων (McGill, 2005), χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρολύτες, φθοριούχες και χλωριούχες ενώσεις των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών (Bünzli J.-C.G., 2012). Μόνο οι ελαφρές σπάνιες γαίες μπορούν να παραχθούν σε μεταλλική μορφή με την μέθοδο αυτή, εξαιτίας του χαμηλού σημείου τήξης τους.

Για την παραγωγή των βαρέων σπάνιων γαιών χρησιμοποιείται η μέθοδος των θυσιαζόμενων καθόδων. Σαν κάθοδος, χρησιμοποιείται ένα μέταλλο, το οποίο έχει την ικανότητα να σχηματίζει ευτηκτικά στερεά διαλύματα με τις βαριές σπάνιες γαίες, όπως είναι τα Cd, Zn, Mg, επιτρέποντας με αυτό τον τρόπο την ηλεκτρόλυσή τους και την παραγωγή τους σε μεταλλική κατάσταση. Οι σπάνιες γαίες διαχωρίζονται στη συνέχεια με απόσταξη από το στερεό διάλυμα (McGill, 2005).

Ωστόσο, η επιλογή των υλικών κατασκευής του ηλεκτρολυτικού κελιού είναι δύσκολη και μπορεί να προκαλέσει προβλήματα, εξαιτίας της υψηλής δραστηριότητας των μετάλλων των σπάνιων γαιών (Bünzli J.-C.G., 2012). Γενικά, υψηλής καθαρότητας μέταλλα μπορούν να παραχθούν, χρησιμοποιώντας μολυβδαίνιο, βολφράμιο ή ταντάλιο, τόσο για την κατασκευή των χωνευτηρίων, όσο και των αδρανών καθόδων. Συνήθως, τα χωνευτήρια κατασκευάζονται από μολυβδαίνιο, βολφράμιο, ταντάλιο ή και σίδηρο με κεραμική ή γραφιτική επένδυση, η κάθοδος είναι από μολυβδαίνιο και η άνοδος από άνθρακα (Bünzli J.-C.G., 2012).

2.9.3.2 Μεταλλοθερμική αναγωγή

Για την παραγωγή μετάλλων των σπάνιων γαιών, ιδιαίτερα από το La μέχρι το Lu καθώς και το Y, μπορεί να χρησιμοποιηθεί η μεταλλοθερμική αναγωγή. Η μέθοδος αυτή, χρησιμοποιείται επίσης, για την παραγωγή στερεών διαλυμάτων σπάνιων γαιών, ιδιαίτερα όταν η σύσταση τους πρέπει να καθοριστεί με ακρίβεια, κάτι που τεχνικά δεν μπορεί να γίνει μέσω της ηλεκτρόλυσης σε τηγμένα άλατα (McGill, 2005). Κατάλληλα αναγωγικά μέσα είναι τα αλκάλια, οι αλκαλικές γαίες, το αλουμίνιο και τα ελαφρά μέταλλα των λανθανιδών, αφού πρώτα έχουν ληφθεί με ηλεκτρόλυση (Bünzli J.-C.G., 2012). Το λίθιο, το οποίο σχηματίζει χαμηλού σημείου τήξεως φθοριούχες ενώσεις LiF, όπως και το ασβέστιο, έχει ιδιαίτερη σημασία για τη

διεργασία. Ακόμη, η χρήση του Mg ή του Zr έχει το πρόσθετο πλεονέκτημα του σχηματισμού ενός ευτηκτικού κράματος, με τα μέταλλα των σπανίων γαιών. Τα στοιχεία αυτά, μπορούν να απομακρυνθούν στη συνέχεια με απόσταξη, αποδίδοντας πλέον, το καθαρό μέταλλο της σπάνιας γαίας.

Για την παραγωγή των La, Ce, Pr, και Nd προτιμάται η μεταλλοθερμική αναγωγή των άνυδρων χλωριδίων τους. Η διεργασία, διεξάγεται σε χωνευτήρια με επένδυση μαγνησίας (MgO) σε θερμοκρασίες, έως 1100 °C. Η μέθοδος αυτή, δεν είναι κατάλληλη για την παραγωγή Sm, Eu και Yb, τα οποία σε αυτές τις συνθήκες ανάγονται μόνο στην δισθενή μορφή τους και όχι στην μεταλλική. Οι βαριές σπάνιες γαίες που έχουν υψηλότερα σημεία τήξης, παράγονται συνήθως με μεταλλοθερμική αναγωγή των φθοριδίων τους από Ca, σε θερμοκρασίες 1500 – 1600 °C, χρησιμοποιώντας χωνευτήρια τανταλίου και σε αδρανή ατμόσφαιρα ή υπό κενό.

Η μεταλλοθερμική αναγωγή των οξειδίων των σπανίων γαιών με ασβέστιο χρησιμοποιείται για την παραγωγή κόνεων πρόδρομων κραμάτων σπανίων γαιών με μέταλλα μετάπτωσης (πχ.Co, Fe), τα οποία χρησιμοποιούνται αποκλειστικά στην παραγωγή μόνιμων μαγνητών. Η μέθοδος παραγωγής τέτοιων κραμάτων αναφέρεται ως συν-αναγωγή (*co-reduction process*) και λαμβάνει χώρα υπό κενό, σε θερμοκρασία 1000 °C για 3 ώρες. Τέλος, πρόδρομα κράματα των σπανίων γαιών μπορούν να παραχθούν από την αναγωγή μίγματος οξειδίων των σπανίων γαιών ή συμπυκνωμάτων των σπανίων γαιών με CaSi ή FeSi σε ηλεκτρική κάμινο τόξου (McGill, 2005).

2.10 Χρήσεις των σπανίων γαιών

✓ Μεταλλουργία

Η σημαντικότερη χρήση των σπανίων γαιών, με πληθώρα εφαρμογών είναι στον τομέα της μεταλλουργίας. Η χρήση τους σε αυτόν τον τομέα που τις καθιστά σημαντικές, στηρίζεται στην αντιδραστικότητά τους με το νερό, το υδρογόνο, το άζωτο, το θείο, καθώς και με τα στοιχεία αρσενικό, βισμούθιο και αντιμόνιο. Η προσθήκη τους σε μέταλλα ή κράματα μετάλλων προσδίδει ιδιότητες και χαρακτηριστικά που είναι πολύ σημαντικά. Δυο χαρακτηριστικά παραδείγματα, είναι στη βιομηχανία του χάλυβα που χρησιμοποιούνται για να βελτιώσουν την αντοχή και

την επεξεργασιμότητα των τελικών προϊόντων και στη βιομηχανία παραγωγής κραμάτων του μαγνησίου που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή ελαφρότερων τελικών προϊόντων (κράματα αεροναυπηγικής). Ακόμη, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέσο κραματοποίησης, π.χ στον σίδηρο, στη δημιουργία καθαρών μετάλλων για έρευνα, υπερκραμάτων και πυροφόρων κραμάτων, στις τσακμακόπετρες κ.α.

✓ Καταλύτες

Μια ακόμη σημαντική χρήση των σπάνιων γαιών (σε μορφή χλωριούχου ή νιτρικών αλάτων) είναι ως καταλύτες στην πυρόλυση του ζεολίθου, όσον αφορά την βελτίωση της απόδοσης της βενζίνης, μειώνοντας τον σχηματισμό κωκ και ελαφριών υδρογονανθράκων. Οι σπάνιες γαίες χρησιμοποιούνται επίσης ως καταλύτες για την αλκυλίωση, τον ισομερισμό, την υδρογόνωση, την αφυδρογόνωση, τον πολυμερισμό, την οξείδωση του CO και των υδρογονανθράκων, καθώς και για τη μείωση της συγκέντρωσης των οξειδίων του αζώτου στα καυσαέρια των αυτοκινήτων.

✓ Παραγωγή ενέργειας

Χρήση σπάνιων γαιών έχουμε και στη παραγωγή ενέργειας. Τα (RE)Ni₅, La₂O₃, Y₂O₃, και CeO₂, με Ni, Co, Cr ή Zn, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ηλεκτρόδια σε κυψέλες καυσίμου, ενώ ο στερεός ηλεκτρολύτης μπορεί να είναι ZrO₂ με σταθεροποιητή Y₂O₃, ZrO₂-Y₂O₃-Ta₂O₅, ή ZrO₂ - CeO₂-Y₂O₃. Σε μαγνητικές γεννήτριες, τα LaCrO₃ και LaCoO₃ χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια, και το LaB₆ ως πομπός ηλεκτρονίων.

✓ Κεραμικά

Στην κεραμική βιομηχανία οι σπάνιες γαίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως κίτρινες χρωστικές, ως αδιαφανοποιητές σε υαλώματα και σμάλτα και να προσδώσουν «φυσικό» φθορισμό στα τεχνητά δόντια.

✓ Υαλικά

Οι σπάνιες γαίες βρίσκουν εφαρμογή και στην βιομηχανία γυαλιού. Βοηθούν στο χημικό αποχρωματισμό του γυαλιού και στη στίλβωση. Ακόμη, μειώνουν την υπεριώδη διαφάνεια των γυάλινων δοχείων για τρόφιμα και φάρμακα. Σε οπτικά γυαλιά για φακούς, το La βελτιώνει την δείκτη διάθλασης και διασποράς. Τα La και

Gd επίσης, βελτιώνουν χημικές και μηχανικές ιδιότητες του γυαλιού, και επιτρέπουν, αυτά τα είδη από γυαλί να χρησιμοποιούνται στα απαιτητικά μαγνητο-οπτικά και ηλεκτρο-οπτικά συστήματα.

✓ Ηλεκτρονικά

Οι ενώσεις του τύπου $Pb_{1-x}La_x(Zr_{1-y}Ti_y)O_3$ (PLZT) χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρο-οπτικά κεραμικά σε οθόνες. Το λανθάνιο ενισχυμένο με $BaTiO_3$ χρησιμοποιείται ως διηλεκτρικό στους πυκνωτές και στα θερμίστορες. Χρησιμοποιούνται στα YAG λέιζερ που λειτουργούν στα 1064 nm μήκος κύματος και είναι τα πιο δημοφιλή για κοπή, συγκόλληση και θερμική επεξεργασία μετάλλων. Τέλος, βρίσκουν εφαρμογή και στους υπολογιστές, όσον αφορά τα συστήματα μνήμης και αποθήκευσης πληροφοριών.

✓ Φωσφορισμός και φωτισμός

Οι σπάνιες γαίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε σωλήνες καθοδικών ακτίνων (CRTs), φωτισμό φθορισμού, οθόνες έντασης ακτίνων X και αισθητήρες θερμοκρασίας. Ακόμη, χρησιμοποιούνται σε φιλμ ακτίνων X υψηλής ευαισθησίας, οπτικές συσκευές σάρωσης και φωτοτυπικό εξοπλισμό. Όσον αφορά τον φωτισμό, έχουν ευρύ φάσμα εφαρμογής σε λάμπες υδραργύρου, λαμπτήρες τόξου άνθρακα, αέριους μανδύες, τριχρωματικές φωσφορικές λάμπες και αυτόματους προβολείς.

✓ Άλλες εφαρμογές

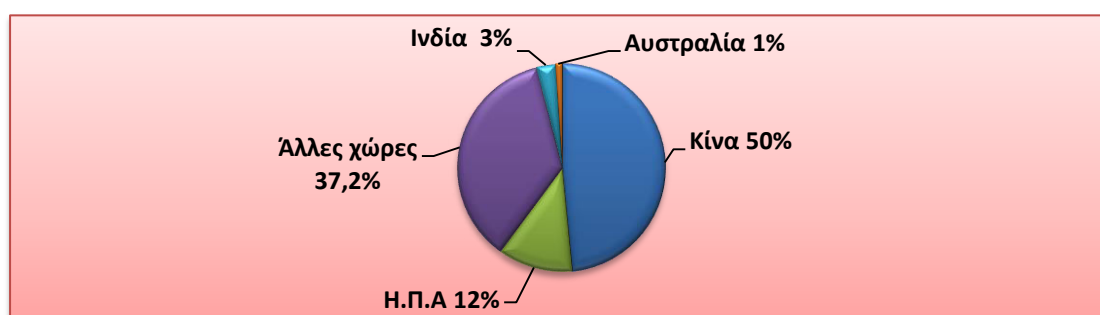
Ενώσεις των σπάνιων γαιών χρησιμοποιούνται στον τομέα της κλωστοϋφαντουργίας, στην βιομηχανία χρωμάτων ως στεγνωτικά, και ως οξειδωτικοί παράγοντες για τον αυτο-καθαρισμό των φούρνων.

Τα σύμπλοκα του Eu χρησιμοποιούνται στην NMR φασματοσκοπία, ως αντιδραστήρια.

Τα στοιχεία των σπάνιων γαιών μπορούν να χρησιμοποιηθούν στο τρίτο στάδιο του καθαρισμού λυμάτων, για την καταβύθιση των φωσφορικών αλάτων.

2.11 Παγκόσμια αποθέματα και παραγωγή

Η Κίνα κυριαρχεί, με τα αποθέματά της σε σπάνιες γαίες να φτάνουν το 50% (55Mt) παγκοσμίως (Σχήμα 2.1). Ακολουθούν, οι Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής με 12% (13Mt) , η Ινδία με 3% (3.1Mt), η Αυστραλία με 1% (1.6Mt), η Βραζιλία με 0,03% (0,036Mt) και η Μαλαισία με 0,02% (0,030Mt). Το υπόλοιπο 37.2% (41Mt) των αποθεμάτων (Σχήμα 2.1) είναι μοιρασμένο μεταξύ των εξής χωρών: Καναδάς, Πρώην Σοβιετικές, Ναμίμπια, Κένυα, Τανζανία, Ανγκόλα, Μπουρουντί, Μαλάουι, Βιετνάμ, Ταυλάνδη, Ινδονησία, Φιλανδία, Σουηδία και Τουρκία. (Gambogi J., 2012)



Σχήμα 2.1: Κατανομή παγκόσμιων αποθεμάτων των σπάνιων γαιών για το 2013

Όσον αφορά την παγκόσμια παραγωγή τα τελευταία 20 χρόνια, αυτή έχει διπλασιαστεί, με την υψηλότερη παραγωγή να έχει καταγραφεί το 2006, με 137,000 t REO (Walters et al., 2011).

Οι χώρες που είναι ενεργές σήμερα στην παραγωγή σπάνιων γαιών είναι οι ακόλουθες (Πίνακας 2.3) (USGS, 2013): Κίνα, Ρωσία, Ινδία, Βραζιλία, Η.Π.Α., Αυστραλία και Μαλαισία (Gambogi J., 2013). Ωστόσο, παραγωγή σπάνιων γαιών λαμβάνει χώρα επίσης, στο Καζακστάν, το Κιργιστάν, το Βιετνάμ, και τη Δημοκρατία της Κορέας, αλλά είναι δύσκολο να εκτιμηθούν οι ποσότητες που παράγονται (Walters et al., 2011).

Πίνακας 2.3: Παγκόσμια παραγωγή σπάνιων γαιών των ενεργών χωρών τα έτη 2011 και 2012

Χώρα	Παραγωγή 2011 (t REO)	Παραγωγή 2012 (t REO)
Η.Π.Α.	—	7,000
Αυστραλία	2,200	4,000
Βραζιλία	250	300
Κίνα	105,000	95,000
Ινδία	2,800	2,800
Μαλαισία	280	350
Άλλες χώρες	Not Available	Not Available

2.12 Οικονομική αξία των σπάνιων γαιών

Όπως και τα άλλα μέταλλα που παράγονται σε μικρές ποσότητες, οι σπάνιες γαίες δεν εμπορεύονται στα χρηματιστήρια, αλλά μόνο μέσω εξειδικευμένων εταιριών και εμπόρων (Τσαραμπίδης, 2013), οι οποίοι καθορίζουν και τις τιμές τους.

Υπάρχουν αισθητές διαφορές στην αξία, μεταξύ των οξειδίων και των μετάλλων των σπάνιων γαιών (Πίνακας 2.4). Οι HREE είναι πιο ακριβές από τις LREE (Πίνακας 2.4), εξαιτίας της μικρότερης αφθονία τους στα αποθέματα. Παράγοντες που επηρεάζουν τις τιμές τους, είναι η σχετική δυσκολία στην εκχύλιση κάθε στοιχείου και το επίπεδο καθαρότητας του προϊόντος, το οποίο υπαγορεύεται από τις ειδικές απαιτήσεις των τελικών χρηστών. Όσο μεγαλύτερη είναι η καθαρότητα του τελικού προϊόντος, τόσο μεγαλύτερη είναι και η τιμή του. Τέλος, η τιμή των μεμονωμένων στοιχείων των σπάνιων γαιών επηρεάζεται και από τη ζήτηση, το οποίο μεταβάλλεται με τον χρόνο (Walters et al., 2011)

Πίνακας 2.4: Τιμές μετάλλου και οξειδίων σπάνιων γαιών (BGS,2011)

Στοιχείο	Τιμή μετάλλου (US\$ per kg)	Τιμή οξειδίων (US\$ per kg)
Λανθάνιο	165-167	149-151
Δημήτριο	168-170	149-151
Πρασεοδύμιο	280-282	247-250
Νεοδύμιο	465-470	335-340
Σαμάριο	189-192	127-130
Ευρώπιο	6600-6620	5860-5880
Τέρβιο	5100-5120	4500-4520
Δυσπρόσιο	3400-3420	2580-2600
Γαδολίνιο	223-228	200-210
Ύτριο	205-215	180-185

2.13 Τοξικότητα των σπανίων γαιών

Σύμφωνα με το σύστημα ταξινόμησης Hodge – Sterner τα καθαρά μέταλλα των σπάνιων γαιών και οι ενώσεις τους θεωρούνται ελαφρώς τοξικά (McGill, 2005). Έτσι, θα πρέπει να τα χειριζόμαστε με τους πρόποτες τρόπους ασφαλείας. Θα πρέπει δηλαδή, να αποφεύγεται η εισπνοή σκόνης ή ατμών από τις ενώσεις των σπάνιων γαιών και σε περίπτωση επαφής με την σκόνη ή το διάλυμα, το δέρμα θα πρέπει να πλυθεί επιμελώς.

Τοξικές επιδράσεις των σπάνιων γαιών στον άνθρωπο δεν έχουν αναφερθεί, αλλά εκτεταμένες δοκιμές τοξικότητας έχουν διεξαχθεί σε ζώα. Αν οι σπάνιες γαίες χορηγούνται από του στόματος, η τοξικότητα είναι χαμηλή. Όταν έχουμε εισπνοή ατμών ή σκόνης, είναι κάπως πιο τοξικές και απορροφώνται βραδέως από το σώμα. Οι πιο τοξικές αντιδράσεις λαμβάνονται, εάν οι σπάνιες γαίες εισάγονται μέσω ενδοπεριτοναϊκής ή ενδοφλέβιας ένεσης. Τα συμπτώματα της τοξικότητας των σπανίων γαιών περιλαμβάνουν συσπάσεις, αταξία, εργώδη αναπνοή, το περπάτημα στις μύτες των ποδιών με τοξωτά τα πίσω πόδια και τέλος, καταστολή (Bünzli J.-C.G., 2012).

Κεφάλαιο 3

«Ιοντικά Υγρά
και Σπάνιες
Γαίες»

3.1 Ιοντικά υγρά στην μεταλλουργία των σπάνιων γαιών

Η έρευνα για τη διαλυτότητα των σπάνιων γαιών σε ιοντικά υγρά επικεντρώνεται κυρίως, σε άλατα των μετάλλων των σπάνιων γαιών. Συγκεκριμένα, η ερευνητική ομάδα του Branco και των συνεργατών του μελέτησε τη διαλυτότητα του LaCl_3 σε διαφορετικά ιοντικά υγρά της οικογένειας του ιμιδαζολίου (*Abbott A. et al., 2011*). Τα αποτελέσματα της έρευνας αυτής, έδειξαν πολύ χαμηλές διαλυτότητες. Γενικότερα, η διαλυτότητα του LaCl_3 σε ιοντικά υγρά της οικογένειας του ιμιδαζολίου βρέθηκε μεγαλύτερη σε αυτά με το ανιόν BF_4^- από ότι σε εκείνα, με το ανιόν PF_6^- (*Binnemans K., 2006*).

Η διάλυση του LaCl_3 μελετήθηκε επίσης από την ερευνητική ομάδα του Tsuda και των συνεργατών του (*Tsuda T. et al., 2001*) στο σύστημα AlCl_3 - $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$. Παρατήρησαν ότι, η μέγιστη διαλυτότητα του LaCl_3 εμφανίστηκε όταν επικρατούσαν υψηλές συγκεντρώσεις των χλωροαργιλικών ανιόντων $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ πράγμα που συμβαίνει όταν η γραμμομοριακή αναλογία $\text{AlCl}_3 / [\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$ είναι ίση με 2 στο ιοντικό σύστημα AlCl_3 - $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Cl}$. Η μέγιστη διαλυτότητα του LaCl_3 στους 25°C ήταν 45 ± 5 mmol/kg που αντιστοιχεί σε 1,1 g/100g ιοντικού ρευστού. Η αντίδραση που θεωρήθηκε για τη διάλυση αυτή, είναι η ακόλουθη (*Binnemans K., 2006*):



Σύμφωνα με τα αποτελέσματα ανάλογων ερευνών για τη διάλυση του Sc σε ιοντικά υγρά, όπου μελετήθηκε η διάλυση του $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ (*Scandium(III) triflate*) σε ιοντικά υγρά της οικογένειας του ιμιδαζολίου, το $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ παρουσίασε μικρή διαλυτότητα στο $[\text{C}_4\text{mim}]\text{PF}_6$, αλλά πολύ μεγαλύτερη στα ιοντικά υγρά $[\text{C}_4\text{mim}]\text{BF}_4$ και $[\text{C}_4\text{mim}](\text{OTf})$ (*Binnemans K., 2006*). Αντίστοιχη συμπεριφορά είχε επίσης και το άλας του δυσπροσίου $\text{Dy}(\text{OTf})_3$ (*Dysprosium(III) triflate*) στα ίδια ιοντικά υγρά (*Binnemans K., 2006*).

Ο Mehdy και οι συνεργάτες του μελέτησαν τη διαλυτότητα αλάτων του Ce(IV) σε ιοντικά υγρά της οικογένειας του ιμιδαζολίου (*Mehdy H. et al., 2007*). Τα άλατα του Ce(IV) που μελετήθηκαν ήταν τα εξής: $\text{NH}_4\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (CAN), $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4$, $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{OH})_4$, $\text{Ce}(\text{OTf})_4$ και $\text{Ce}(\text{OTf})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Μια γενική παρατήρηση ήταν, πως τα άλατα του Ce(IV) μπορούν με δυσκολία να

διαλυθούν στα ιοντικά υγρά. Από τα άλατα που μελετήθηκαν, μόνο το CAN και το $\text{Ce}(\text{OTf})_4$ (άνυδρο και ένυδρο), ήταν διαλυτά (Abbott A. *et al.*, 2011).

Για την επίδραση της θερμοκρασίας στη διαλυτότητα των αλάτων των λανθανίδων σε ιοντικά υγρά, υπάρχουν πολύ λίγες πληροφορίες. Παρόλα αυτά, υπάρχουν ενδείξεις ότι η διαλυτότητα αυξάνεται, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, όπως άλλωστε συμβαίνει και με πολλούς διαλύτες (Binnemans K., 2006).

Όσον αφορά στα οξειδία των σπανίων γαιών, η διαλυτότητά τους μελετήθηκε σε μια ομάδα ιοντικών υγρών που ονομάζονται *TSILs* (*task-specific ionic liquids*). Συγκεκριμένα, μελετήθηκε η διαλυτότητα των οξειδίων των τρισθενών σπανίων γαιών στο ιοντικό υγρό $[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$ και παρατηρήθηκε ότι η διαλυτότητά τους έπαιρνε υψηλές τιμές ακόμα και σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος (Nockemann P. *et al.*, 2006). Η υψηλή διαλυτότητα, αποδίδεται σύμφωνα με την έρευνα (Nockemann P. *et al.*, 2006), στην παρουσία της όξινης ομάδας $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}$ που αποτελεί το κατιόν του εν λόγω ιοντικού υγρού ($[\text{Hbet}]$) και αντιδρά με τα οξειδία των σπανίων γαιών (Ln_2O_3), σύμφωνα με μια αντίδραση οξέος-βάσεως, δημιουργώντας σύμπλοκες ενώσεις, της μορφής $[\text{Ln}(\text{bet})_3][\text{Tf}_2\text{N}]$ (Binnemans K., 2006 - Nockemann P. *et al.*, 2006). Σύμφωνα με άλλη έρευνα (Lopes L. *et al.*, 1994), η χρήση του ιοντικού υγρού νιτρικού αιθυλαμμωνίου (EAN) με χημικό τύπο $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NH}_3^+\cdot\text{NO}_3^-$, μπορεί να επιτύχει διάλυση του LaCl_3 και του Cs_2UCl_6 , τουλάχιστον κατά 0,05 mol/L, σε θερμοκρασία 25 °C. Το τετρασθενές ουράνιο που βρίσκεται στο Cs_2UCl_6 μπορεί να οξειδωθεί σε αυτό το ιοντικό υγρό σε εξασθενές (*uranyl*), κατά την αντίδραση:



Με την προσθήκη Li_2O σε αυτά τα διαλύματα, σχηματίζονται ιζήματα των La_2O_3 και UO_3 . Είναι ενδιαφέρον το γεγονός ότι, το ιζήμα, το οποίο ανακτούμε από διαλύματα που αρχικά είχαν αναλογία $\text{U} : \text{La} = 1 : 1$, βρέθηκαν να έχουν αναλογία $\text{U} : \text{La} = 4 : 1$. Η στέρεη φάση δηλαδή, έχει εμπλουτιστεί σε ουράνιο, σε αντίθεση με το διάλυμα. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην χαμηλότερη διαλυτότητα του UO_3 , σε σχέση με τη διαλυτότητα του La_2O_3 , στο ιοντικό υγρό νιτρικό αιθυλαμμώνιο (Binnemans K., 2006- Lopes L. *et al.*, 1994).

3.2 Ιοντικά υγρά στην μεταλλουργία μη σιδηρούχων μετάλλων

Διάφορες ερευνητικές εργασίες έχουν δείξει ότι τα ιοντικά υγρά έχουν μεγάλη δυνατότητα εφαρμογής, ως διαλύτες και ως ηλεκτρολύτες, στην εξαγωγική μεταλλουργία μη σιδηρούχων μετάλλων. Η ικανότητά τους να διαλυτοποιούν μια μεγάλη ποικιλία οξειδίων και υδροξειδίων μη σιδηρούχων μετάλλων σε χαμηλές θερμοκρασίες (Tian G. *et al.*, 2010), τα καθιστά εξαιρετικούς «πράσινους» διαλύτες. Οι δυνατότητες αυτές, έχουν αποδειχθεί ερευνητικά, με τη χρήση ιοντικών υγρών για την εξαγωγή χρυσού και αργύρου από τα μεταλλεύματα στα οποία απαντώνται, στην ανάκτηση ουρανίου και πλουτωνίου από υγρά πυρηνικά απόβλητα και στην ηλεκτραπόθεση μετάλλων, όπως Li, Na, Al, Mg και Ti.

Τα τελευταία χρόνια, πολλές ερευνητικές εργασίες έχουν επικεντρωθεί στο πεδίο αυτό, σημειώνοντας μεγάλη πρόοδο. Το 1997, ο Dai και οι συνεργάτες του (Abbott A. *et al.*, 2011), υπολόγισαν ότι, η διάλυση του UO_3 σε ιοντικό υγρό της οικογένειας του ιμιδαζολίου με ανιόν $AlCl_4^-$ ήταν 24,58 mmol/kg, σε θερμοκρασία 65 °C. Η διάλυση του V_2O_5 στο ίδιο ιοντικό υγρό, μελετήθηκε από την ερευνητική ομάδα του Bell (Tian G. *et al.*, 2010), καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι, το οξείδιο αυτό είναι πολύ διαλυτό σε βασικό (0,15 g/g), αλλά και σε ουδέτερο τήγμα. Η ίδια ερευνητική ομάδα αναφέρει ότι, το V_2O_5 αντιδρά με το όξινο τήγμα του ίδιου ιοντικού ρευστού, σχηματίζοντας την πτητική ένωση $VOCl_3$.

Μέχρι στιγμής, τα ιοντικά υγρά έχουν μελετηθεί ως διαλύτες σε διαφορετικά συστήματα εκχύλισης για την εξαγωγή των μετάλλων μετάπτωσης, του χρυσού και του αργύρου, από τα συμπυκνώματα τους. Στις περισσότερες μελέτες, έχουν χρησιμοποιηθεί τα ιοντικά υγρά της οικογένειας του ιμιδαζολίου, τα οποία είναι αναμίξιμα με το νερό. Ειδικότερα, ο McCluskey και οι συνεργάτες του (Tian G. *et al.*, 2010) έχουν διερευνήσει την εκχύλιση του χαλκοπυρίτη χρησιμοποιώντας ως μέσο εκχύλισης του $[Bmim][BF_4^-]$ σε συνδιασμό με το $Fe(BF_4)_3$. Τα αποτελέσματα έδειξαν και ότι η ανάκτηση του χαλκού έφθασε σε ποσοστό 90% και ότι το σύστημα ιοντικού υγρού / νερού / $Fe(BF_4)_3$ οδήγησε σε ταχύτερη διαδικασία εκχύλισης, από εκείνη του συστήματος νερού / $Fe(BF_4)_3$. Ο Whitehead και οι συνεργάτες του μελέτησαν τη χρήση του ιοντικού υγρού $[C_4mim][HSO_4^-]$, σε συνδυασμό με θειουρία

(παράγοντας συμπλοκοποίησης) και $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ (οξειδωτικός παράγοντας) για την εκχύλιση χρυσού και αργύρου από ένα συμπύκνωμα που αποτελείται από χαλκοπυρίτη, σιδηροπυρίτη, σφαλερίτη και γαληνίτη (Tian G. et al., 2010). Σύμφωνα με την έρευνά τους, οι ανακτήσεις του χρυσού ήταν μεγαλύτερες από 85% και του αργύρου, μεγαλύτερες από 60%, όντας σημαντικά καλύτερες, από εκείνες που επιτυγχάνονται με το υδατικό σύστημα εκχύλισης H_2SO_4 / θειουρία / $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, ενώ η διαδικασία εκχύλισης ήταν σχετικά επιλεκτική για το χρυσό και τον άργυρο, σε σχέση με τα άλλα μέταλλα που υπήρχαν στο συμπύκνωμα (Cu, Zn, Pb, Fe). Η ίδια επιστημονική ομάδα, αναφέρει την επιτυχή διάλυση χρυσού, αργύρου και των βασικών μετάλλων Cu, Zn, Pb και Fe, χρησιμοποιώντας το ιοντικό υγρό $[\text{C}_4\text{mim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ [42]. Εκτός από τα αναμίξιμα με το νερό ιοντικά υγρά, έχει μελετηθεί από τον Binnemans και τους συνεργάτες του (Taubert A., 2009) και η ικανότητα των μη αναμιξιμων ιοντικών υγρών που βασίζονται κυρίως, στο κατιόν της βεταΐνης (Hbet), για τη διάλυση μεγάλων ποσοτήτων οξειδίων μετάλλων. Η μέθοδος που μελετήθηκε πειραματικά, απέδειξε την επιλεκτική ικανότητα του ιοντικού υγρού $[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$ να διαλύσει αρκετά μεταλλικά οξείδια και υδροξείδια, όπως τα PbO , ZnO , CdO , HgO , CuO , Ag_2O , NiO , PdO , MnO και UO_3 , συμπεριλαμβανομένων και εκείνων των τρισθενών σπάνιων γαιών όπως τα Sc_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 , Pr_6O_{11} , Nd_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_4O_7 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tm_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 . Αντίθετα, τα οξείδια του σιδήρου, του κοβαλτίου, του αλουμινίου και του πυριτίου, παραμένουν αδιάλυτα ή πολύ ασθενώς διαλυτά στο ίδιο ιοντικό υγρό (Tian G. et al., 2010).

Λόγω του υδροφοβικού του χαρακτήρα, τα μέταλλα που διαλύονται στο ιοντικό υγρό $[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$, μπορούν να εξαχθούν από αυτό με κατεργασία του με ένα όξινο υδατικό διάλυμα (*solvent extraction*) και στη συνέχεια, μπορούν να ανακτηθούν με συμβατικές μεθόδους ανάκτησης, όπως η καταβύθιση, ως υδροξείδια. Η ίδια επιστημονική ομάδα έχει επεκταθεί και στον τομέα της έρευνας και σε άλλα καρβοξυλικά ιοντικά υγρά (Nockemann P. & Binnemans K., 2008). Επιπλέον, ο Abbott και οι συνεργάτες του έχουν πραγματοποιήσει εκτεταμένες μελέτες για τον προσδιορισμό της διαλυτότητας των μεταλλικών οξειδίων σε μια ποικιλία ιοντικών υγρών που καλούνται «ευτηκτικοί διαλύτες» (*Deep Eutectic Solvents, DES*). Πρόκειται κυρίως για ένα μίγμα του χλωριδίου της χολίνης με ουρία σε αναλογία μορίων 1:2, με σημείο τήξης τους $12\text{ }^\circ\text{C}$ (Abbott A. et al., 2011). Η ουρία μπορεί να

αντικατασταθεί, είτε, με παρόμοιες ενώσεις, όπως η θειουρία (*thiourea*) και διάφορα αμίδια (*acetamide*, *benzamide*), είτε με ενώσεις που είναι δότες υδρογονοκατιόντων όπως τα καρβοξυλικά οξέα, οι αλκοόλες και οι αμίνες (*Abbott A. et al., 2011*) σχηματίζοντας με αυτό τον τρόπο μια μεγάλη ομάδα «ευτηκτικών διαλυτών» που προσομοιάζουν στα ιοντικά υγρά και γι'αυτό αποτελούν μια υποκατηγορία τους. Η διαλυτότητα διαφόρων οξειδίων των μετάλλων μετάπτωσης που μετρήθηκε σε αυτούς τους ιοντικούς διαλύτες βρέθηκε υψηλή για αρκετά από αυτά, όπως το V_2O_5 , ZnO και CrO_3 και χαμηλή έως πολύ χαμηλή για άλλα, όπως ο σίδηρος, το κοβάλτιο, το μαγγάνιο, το νικέλιο και τα οξείδια του χαλκού (*Abbott A. et al., 2006*). Επίσης, ο ιοντικός διαλύτης χλωρίδιο της χολίνης / ουρία εφαρμόστηκε σε πιλοτική κλίμακα, για την ανάκτηση του Zn και του Pb από τη σκόνη ηλεκτρικής κάμινου τόξου (*EAF-dust*) των χαλυβουργιών (*Abbott A. et al., 2011*). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι, ο Pb και ο Zn μπορούν να ανακτηθούν επιλεκτικά από τη σκόνη αυτή, ενώ ο σίδηρος και το αλουμίνιο παρέμειναν αδιάλυτα στο στερεό υπόλειμμα της κατεργασίας.

Κεφάλαιο 4

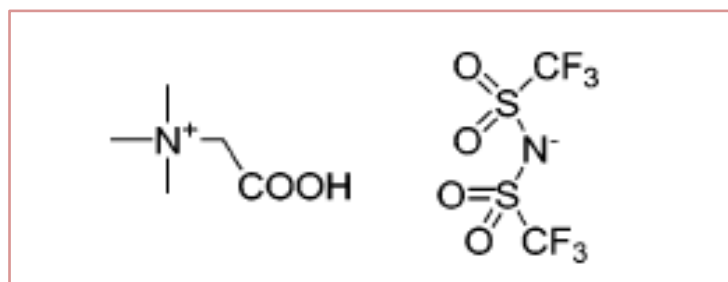
«Πειραματικό
Μέρος»

4.1 Χαρακτηρισμός πρώτων υλών

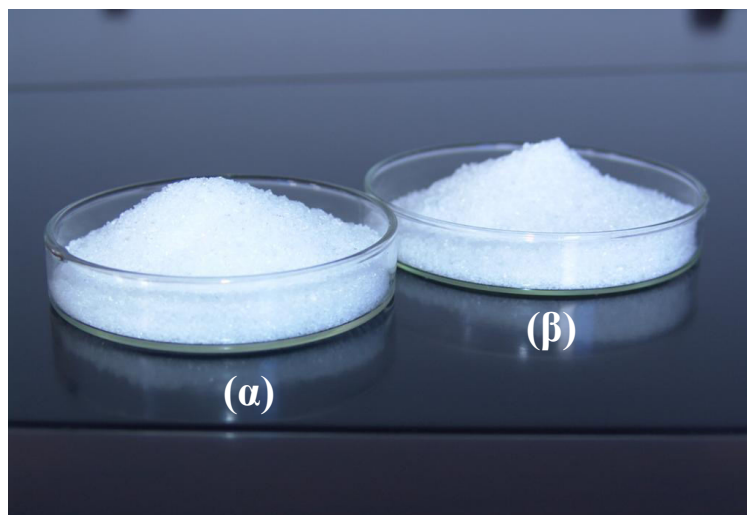
4.1.1 Ιοντικά υγρά

Στη παρούσα Διπλωματική Εργασία, τα ιοντικά υγρά που χρησιμοποιήθηκαν για τη διερεύνηση της διάλυσης του οξειδίου του λανθανίου, ήταν της οικογένεια του ιμιδίου και της οικογένειας του ιμιδαζολίου. Πιο συγκεκριμένα, από την πρώτη εν των προαναφερόμενων ομάδων ιοντικών υγρών, χρησιμοποιήθηκε το πρωτονιομένο Δις(Τριφθορομεθυλοσουλφονο) Ιμίδιο του Βηταϊνίου, (*Protonated Betaine Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide*), [Hbet][Tf₂N] (Σχήμα 4.1) που παρασκευάστηκε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του Ε.Μ.Π., ειδικά για τους σκοπούς αυτής της διπλωματικής. Από τη δεύτερη ομάδα, χρησιμοποιήθηκαν δύο ιοντικά υγρά, το όξινο θειικό άλας του 1-αιθύλ-3-μεθύλ-ιμιδαζολίου (*1-Ethyl-3-methyl imidazolium hydrogen sulfate*), [Emim]HSO₄ και το όξινο θειικό άλας του 1-βουτύλ-3- μεθύλ-ιμιδαζολίου (*1-Butyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate*), [Bmim]HSO₄. Τα δύο αυτά ιοντικά υγρά, ήταν χημικά αντιδραστήρια υψηλής καθαρότητας της εταιρείας ALDRICH.

Για την σύνθεση του [Hbet][Tf₂N] (Σχήμα 4.1) χρησιμοποιήθηκαν χημικά αντιδραστήρια υψηλής καθαρότητας. Συγκεκριμένα, το άλας Υδροχλωρική Βηταΐνη (*Betaine hydrochloride*), με χημικό τύπο (CH₃)₃NCH₂CO₂ · HCl και το άλας Δις(Τριφθορομεθυλοσουλφονο)ιμίδιο του Λιθίου (*Lithium Bistriflimide* ή αλλιώς *Lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide*), με χημικό τύπο C₂F₆LiNO₄S₂ και μοριακό βάρος 287,09. Και τα δυο αυτά άλατα προμηθεύτηκαν από την εταιρεία Alfa Aesar και χρησιμοποιήθηκαν όπως ήταν (Εικόνα 4.1). Η διαδικασία που ακολουθήθηκε για την παρασκευή του ιοντικού υγρού [Hbet][Tf₂N] περιγράφεται αναλυτικά στην ακόλουθη Ενότητα 4.2.

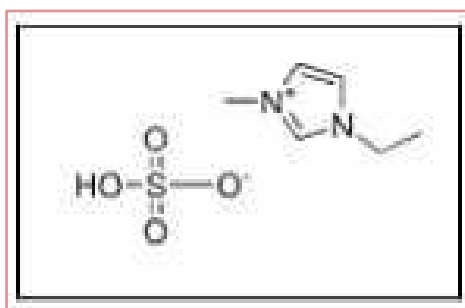


Σχήμα 4.1: Δομή του ιοντικού υγρού [Hbet][Tf₂N].



Εικόνα 4.1: Τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή του ιοντικού υγρού [Hbet][Tf₂N], **(α)** το άλας Υδροχλωρική Βηταΐνη (*Betaine hydrochloride*) και **(β)** το άλας Δις(Τριφθορομεθυλοσουλφονο)ιμίδιο του Λιθίου (*Lithium Bistriflimide*)

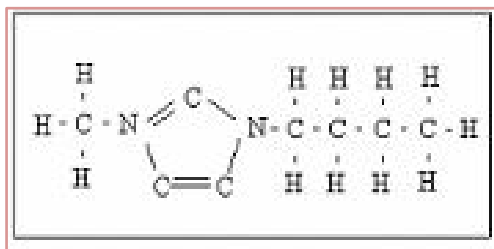
Το όξινο θειικό άλας του 1-αιθύλ-3-μεθύλ-ιμιδαζόλιου, [Emim]HSO₄ (Σχήμα 4.2), έχει χημικό τύπο C₆H₁₂N₂O₄S και μοριακό βάρος 208,24 g/mol. Πρόκειται για ένα αρκετά ιξώδες υγρό με χρυσοκίτρινο χρώμα. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.2, το ιοντικό υγρό δομείται από ένα οργανικό κατιόν και ένα ανόργανο ανιόν (το όξινο θειικό ανιόν, HSO₄⁻). Το οργανικό κατιόν αποτελείται από έναν πενταμελή ετεροκυκλικό δακτύλιο με δύο άτομα αζώτου (ιμιδαζόλιο), το ένα εκ των οποίων είναι τεταρτοταγές (θέση 3) και ενωμένο με ένα μεθύλιο, ενώ το άλλο (θέση 1) είναι συνδεδεμένο με ένα αιθύλιο (C₂H₅⁻).



Σχήμα 4.2: Δομή του ιοντικού υγρού [Emim]HSO₄.

Το όξινο θειικό άλας του 1-βουτύλ-3-μεθύλ-ιμιδαζόλιου, [Bmim]HSO₄, με μοριακό τύπο C₈H₁₆N₂O₄S και μοριακό βάρος 236,29 g/mol, αποτελείται από ένα οργανικό κατιόν και από ένα ανόργανο ανιόν, το HSO₄⁻. Το οργανικό κατιόν (Σχήμα 4.3), έχει

την ίδια δομή με αυτήν του [Emim], με τη διαφορά ότι το άτομο του αζώτου στη θέση 1, είναι ενωμένο με ένα βουτύλιο.



Σχήμα 4.3: Κατιόν του ιοντικού υγρού [Bmim]HSO₄.



Εικόνα 4.2: Τα ιοντικά υγρά [Bmim]HSO₄ και [Emim]HSO₄.

Ο χαρακτηρισμός των ιοντικών υγρών, περιλαμβάνει τη μέτρηση της πυκνότητάς τους σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας διάσπασής τους και τη μελέτη της αναμειξιμότητάς τους με το νερό.

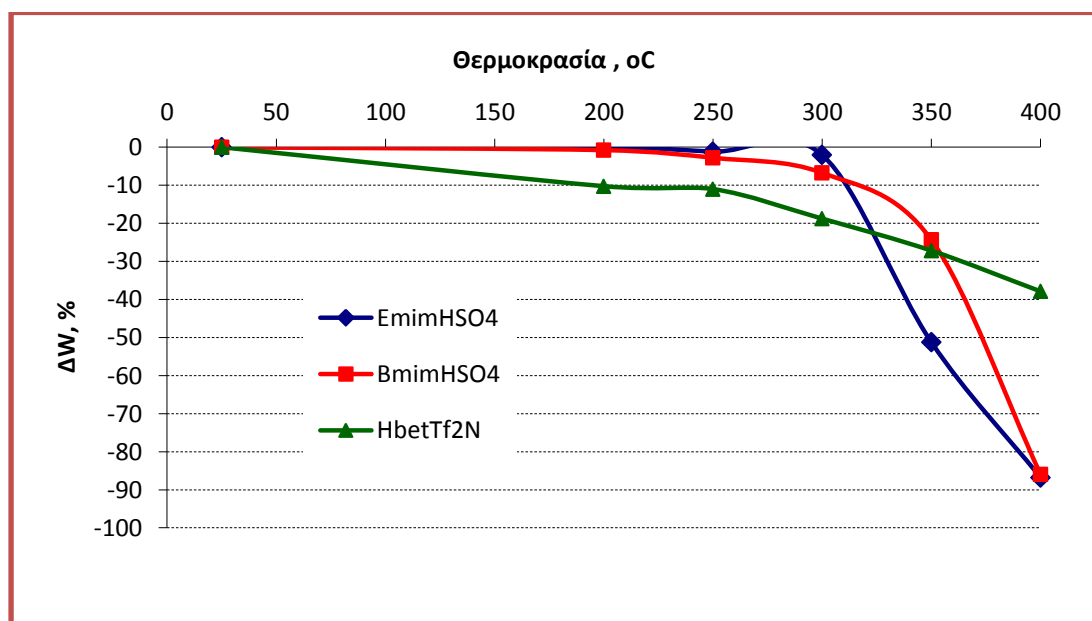
Για τη μέτρηση της πυκνότητας των ιοντικών υγρών, χρησιμοποιήθηκε εργαστηριακό πυκνόμετρο. Το ιοντικό υγρό τοποθετήθηκε σε ογκομετρικό κύλινδρο και στη συνέχεια, βυθίστηκε εντός του, το πυκνόμετρο. Η μετρήσεις της πυκνότητας έγιναν σε κλίμακα βαθμών Baumé και μετατράπηκαν σε μονάδες g/cm³, σύμφωνα με την Εξίσωση (4.1). Τα αποτελέσματα των σχετικών μετρήσεων, συνοψίζονται στον Πίνακα 4.1 που ακολουθεί.

$$\text{Specific Gravity (g/cm}^3\text{)} = \frac{145}{145 - \text{Baumé}} \quad (4.1)$$

Πίνακας 4.1: Μετρήσεις πυκνότητας των ιοντικών υγρών

T	Πυκνότητα [Emim]HSO ₄	Πυκνότητα [Bmim]HSO ₄	Πυκνότητα [Hbet][Tf ₂ N]
25°C	1,367 g/cm ³	1,218 g/cm ³	1,496 g/cm ³

Για τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας διάσπασης κάθε ιοντικού υγρού, έγινε η εξής δοκιμή. Σε προζυγισμένο χωνευτήριο πλατίνας, τοποθετήθηκε ποσότητα ιοντικού υγρού και το χωνευτήριο ζυγίστηκε, μαζί με το ιοντικό υγρό, σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων, προκειμένου να υπολογιστεί το αρχικό βάρος του ιοντικού υγρού. Το χωνευτήριο στη συνέχεια, τοποθετήθηκε σε εργαστηριακό φούρνο υψηλών θερμοκρασιών, όπου παρέμεινε για χρόνο 30 min σε προεπιλεγμένες θερμοκρασίες, 200, 250, 300, 350 και 400 °C. Μετά το πέρας του χρόνου παραμονής του σε κάθε θερμοκρασία, το χωνευτήριο έβγαινε από το φούρνο και τοποθετούνταν σε ξηραντήρα, όπου παρέμενε για μία ώρα, προτού ζυγιστεί στον αναλυτικό ζυγό. Από τη διαφορά του βάρους του χωνευτηρίου συνολικά, πριν από τη δοκιμή και μετά την παραμινή του σε κάθε θερμοκρασία, υπολογίστηκε η απώλεια βάρους του ιοντικού υγρού (ΔW) στις διάφορες θερμοκρασίες, η οποία εκφράστηκε σε ποσοστό επί τοις εκατό, με βάση το αρχικό βάρος του ιοντικού υγρού. Τα αποτελέσματα των δοκιμών αυτών παρουσιάζονται στο ακόλουθο Σχήμα 4.4.



Σχήμα 4.4: Μεταβολή του βάρους των ιοντικών υγρών [Hbet][Tf₂N], [Emim]HSO₄ και [Bmim]HSO₄, συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Σύμφωνα με το Σχήμα 4.4, η θερμική διάσπαση του ιοντικού υγρού [Hbet][Tf₂N] φαίνεται να αρχίζει σε αρκετά χαμηλή θερμοκρασία, περίπου 100 – 120 °C. Αντίθετα,

τα ιοντικά υγρά [Emim]HSO₄ και [Bmim]HSO₄ παρουσιάζονται θερμικώς σταθερά σε μεγάλο εύρος υψηλών θερμοκρασιών και συγκεκριμένα, μέχρι τη θερμοκρασία περίπου 300 °C και 250 °C, αντίστοιχα, οπότε και αρχίζει η θερμική διάσπασή τους.

Η αναμειξιμότητα των ιοντικών υγρών με το νερό μελετήθηκε, σύμφωνα με την ακόλουθη πειραματική δοκιμή. Σε ποτήρι ζέσεως που ήταν τοποθετημένο σε εργαστηριακή, θερμενόμενη πλάκα μαγνητικής ανάδευσης, μεταφέρθηκε αρχικά, όγκος ιοντικού υγρού ίσος με 5 mL. Στη συνέχεια, προστέθηκε στο ποτήρι ο ίδιος όγκος νερού (5 mL) και το μίγμα που σχηματίστηκε τέθηκε υπό ανάδευση. Το σύστημα ιοντικού υγρού / νερού θερμάνθηκε σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες, με τη βοήθεια θερμοστοιχείου που ήταν βυθισμένο σε αυτό και συνδεδεμένο με μηχανισμό ελέγχου της θερμοκρασίας (*controller*) που έφερε η συσκευή. Όταν η θερμοκρασία του συστήματος έφτανε στην επιθυμητή τιμή, σταματούσε η ανάδευση και γινόταν οπτική παρατήρηση της αναμειξιμότητας του ιοντικού υγρού με το νερό.

Για τα ιοντικά υγρά της οικογένειας του ιμιδαζολίου, παρατηρήθηκε ότι, η αναμειξιμότητά τους με το νερό ήταν πλήρης, σε κάθε θερμοκρασία που εξετάστηκε.

Για το ιοντικό υγρό [Hbet][Tf₂N], τα αποτελέσματα της σχετικής δοκιμής συνοψίζονται στον Πίνακα 4.2, από τα οποία προκύπτει ότι, υπάρχει πλήρης αναμειξιμότητα του ιοντικού υγρού [Hbet][Tf₂N] με το νερό σε θερμοκρασία ίση ή μεγαλύτερη των 50 °C.

Πίνακας 4.2: Αναμειξιμότητα ιοντικού υγρού με νερό, σε διάφορες θερμοκρασίες.

Θερμοκρασία	Παρατήρηση
30 °C	Διαχωρίζονται
50 °C	Δεν διαχωρίζονται
70 °C	Δεν διαχωρίζονται
90 °C	Δεν διαχωρίζονται

Μετά από το πέρας των προαναφερόμενων δοκιμών, τα ποτήρια ζέσεως τοποθετήθηκαν σε εργαστηριακό φούρνο κενού, και θερμάνθηκαν σε θερμοκρασία 120 °C, μέχρι πλήρους εξάτμισης του νερού. Μετά την πάροδο δύο ωρών περίπου, ζυγίστηκαν οι ποσότητες των υγρών που είχαν απομείνει στα ποτήρια ζέσεως. Τα βάρη των ποσοτήτων αυτών, βρέθηκε ίσα με τα αρχικά βάρη των αντίστοιχων ιοντικών υγρών. Επομένως, μετά από εξάτμιση του νερού, είναι δυνατόν να ληφθούν τα ιοντικά υγρά στην αρχική τους κατάσταση.

4.1.2 Οξείδιο του Λανθανίου

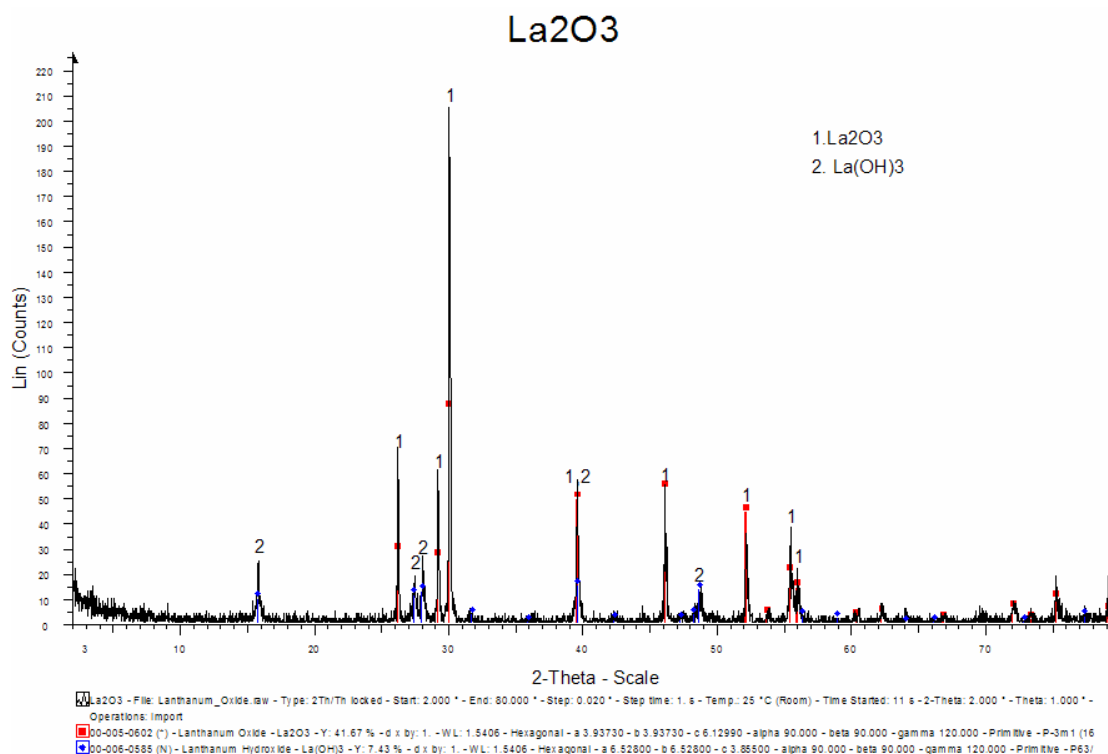
Το οξείδιο του Λανθανίου (*Lanthanum oxide*, La_2O_3) που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία (Εικόνα 4.4) ήταν χημικό αντιδραστήριο της εταιρείας χημικών αντιδραστηρίων MERCK υψηλής καθαρότητας, $\geq 99,5\%$, με μέγεθος κόκκων -325 mesh (ή $< 44 \mu\text{m}$).



Εικόνα 4.3: Το οξείδιο του λανθανίου

Ο χαρακτηρισμός του οξειδίου του λανθανίου περιλαμβάνει την ορυκτολογική του ανάλυση με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας με ακτίνες X (XRD). Για την ανάλυση αυτή, χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο ακτίνων-X (XRD) Bruker D8 Focus που βρίσκεται εγκατεστημένο στη Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Ε.Μ.Π. Κατά την ανάλυση, εφαρμόστηκαν συνθήκες λειτουργίας του οργάνου 40 kV, 30 mA και χρησιμοποιήθηκε $\text{CuK}\alpha$ ακτινοβολία ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$). Το δείγμα σαρώθηκε με ταχύτητα $2^\circ / \text{min}$ σε περιοχή 2θ από 5° ως 80° . Το σχετικό διάγραμμα παρουσιάζεται στο ακόλουθο Σχήμα 4.5.

Σύμφωνα με το Σχήμα 4.5, πρόκειται για καθαρό οξείδιο του λανθανίου, το οποίο περιέχει επιπλέον, ελάχιστη ποσότητα υδροξειδίου του λανθανίου ($\text{La}(\text{OH})_3$), πιθανόν ως αποτέλεσμα της ατελούς θερμικής διάσπασης κατά την παρασκευή του.



Σχήμα 4.5: Ακτινοδιάγραμμα (XRD) οξειδίου του Λανθανίου (La₂O₃)

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης La στο υδατικό διάλυμα που προέκυπτε ύστερα από κάθε πειραματική δοκιμή, έγινε με τη μέθοδο της φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα (*Atomic Absorption Spectroscopy, AAS*) στο Εργαστήριο της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Ε.Μ.Π. Για τις μετρήσεις αυτές, ακολουθήθηκε η εξής μέθοδος, η οποία προτυποποιήθηκε για τις ανάγκες αυτής της Διπλωματικής Εργασίας:

Αρχικά, από το πρότυπο διάλυμα La 1000 ppm, δημιουργήθηκαν με αραίωση 6 διαλύματα, με συγκεντρώσεις La 900 ppm, 700 ppm, 500 ppm, 400 ppm, 300 ppm και 250 ppm. Η καμπύλη αναφοράς για τις μετρήσεις της συγκέντρωσης του La στα προς ανάλυση δείγματα προσδιορίζεται με βάση τις μετρήσεις La στο πρότυπο διάλυμα συγκέντρωσης 1000 ppm και σε αυτό, με συγκέντρωση 500 ppm. Στη συνέχεια, λαμβάνονταν στο φασματοφωτόμετρο οι μετρήσεις της συγκέντρωσης La όλων των προαναφερόμενων διαλυμάτων, συμπεριλαμβανομένων και αυτών με συγκέντρωση 1000 ppm και 500 ppm. Με βάση τις θεωρητικές τιμές της συγκέντρωσης La αυτών των διαλυμάτων και τις τιμές της συγκέντρωσης που λαμβάνονταν από τις μετρήσεις τους στο φασματοφωτόμετρο, δημιουργούνταν μια

γραμμική σχέση, μεταξύ των θεωρητικών και των μετρούμενων συγκεντρώσεων La. Με βάση τη σχέση αυτή, υπολογιζόταν η συγκέντρωση λανθανίου στα προς ανάλυση υδατικά διαλύματα που προέκυπταν, κατά τις πειραματικές δοκιμές.

4.2 Σύνθεση ιοντικού υγρού [Hbet][Tf₂N]

Για την παρασκευή του ιοντικού υγρού [Hbet][Tf₂N], το πρώτο βήμα ήταν η προπαρασκευή των υδατικών διαλυμάτων Betaine Hydrochloride και Lithium Bistriflimide και στην συνέχεια, η ανάμειξή τους. Η λεπτομερής ανάλυση της μεθόδου που χρησιμοποιήσαμε είναι η εξής:

Πρώτο βήμα: Προπαρασκευή υδατικού διαλύματος Betaine Hydrochloride

Σε γυάλινο ποτήρι ζέσεως 500 mL τοποθετήσαμε 133,7722 g του άλατος Υδροχλωρική Βηταΐνη. Η ποσότητα του άλατος ζυγίστηκε σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων. Εντός του ποτηριού, προστέθηκε επίσης, μαγνητικός αναδευτήρας και το ποτήρι τοποθετήθηκε επί εργαστηριακής πλάκας μαγνητικής ανάδευσης. Στην συνέχεια θέσαμε την ανάδευση σε λειτουργία και σταδιακά κάναμε την προσθήκη 250 mL απιονισμένου νερού με την βοήθεια ενός υδροβολέα. Ύστερα από ώρα, αφού είχε πραγματοποιηθεί πλήρης διάλυση του άλατος, τοποθετήσαμε την υγρή φάση που παρασκευάστηκε σε ογκομετρική φιάλη των 250 mL και συμπληρώσαμε με απιονισμένο νερό, έως την χαραγή της φιάλης.

Δεύτερο βήμα: Προπαρασκευή υδατικού διαλύματος Lithium Bistriflimide

Σε γυάλινο ποτήρι ζέσεως 1000 mL τοποθετήσαμε 249,57 g του άλατος Δις(Τριφθορομεθυλοσουλφονο)μίδιο του Λιθίου. Η ποσότητα του άλατος ζυγίστηκε σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων. Εντός του ποτηριού προστέθηκε επίσης, μαγνητικός αναδευτήρας και το ποτήρι τοποθετήθηκε επί εργαστηριακής πλάκας μαγνητικής ανάδευσης. Στην συνέχεια, θέσαμε την ανάδευση σε λειτουργία και σταδιακά κάναμε την προσθήκη 450 mL απιονισμένου νερού με την βοήθεια ενός υποβολέα. Ύστερα από ώρα, αφού είχε πραγματοποιηθεί πλήρης διάλυση του άλατος, τοποθετήσαμε το υδατικό διάλυμα που παρασκευάστηκε σε ογκομετρική φιάλη των 500 ml και συμπληρώσαμε με απιονισμένο νερό, έως την χαραγή της φιάλης.

Τρίτο βήμα: Παρασκευή ιοντικού υγρού [Hbet][Tf₂N]

Σε γυάλινο ποτήρι ζέσεως 1000 mL προσθέσαμε τα 500 mL του υδατικού διαλύματος Lithium Bistriflimide, μαζί με έναν μαγνητικό αναδευτήρα και τοποθετήσαμε το ποτήρι σε εργαστηριακή πλάκα μαγνητικής ανάδευσης. Σταδιακά, πραγματοποιήσαμε την προσθήκη του υδατικού διαλύματος Betaine Hydrochloride, αφού το πρώτο υδατικό διάλυμα βρισκόταν υπό ανάδευση. Αφήσαμε τα δυο υδατικά διαλύματα υπό ανάδευση για 1 ώρα, σε θερμοκρασία δωματίου (Εικόνα 4.5).



Εικόνα 4.4: Τα δύο υδατικά διαλύματα (Lithium Bistriflimide και Betaine Hydrochloride) στην εργαστηριακή πλάκα μαγνητικής ανάδευσης.

Μετά το πέρας της μιας ώρας, είχαν διαχωριστεί στο ποτήρι ζέσεως δυο υγρές φάσεις. Η υπερκείμενη, ήταν η υδατική φάση (υδατικό διάλυμα LiCl₂), ενώ κάτω από αυτήν, βρισκόταν το ιοντικό υγρό [Hbet][Tf₂N]. Αφού αφαιρέσαμε την περισσότερη ποσότητα της υδατικής φάσης με την βοήθεια σιφωνίου, μεταφέραμε την οργανική φάση σε διαχωριστική χοάνη των 500 mL (Εικόνες 4.6 – 4.7).



Εικόνα 4.5: Πειραματική διάταξη διαχωρισμού των δύο υγρών φάσεων, με την βοήθεια διαχωριστικής χοάνης

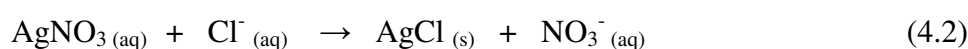


Εικόνα 4.6: Επιφάνεια διαχωρισμού οργανικής και υδατικής φάσης στην διαχωριστική χοάνη

Στη συνέχεια, πραγματοποιήσαμε πλύσεις στο ιοντικό υγρό, με 40 mL απιονισμένου νερού στην κάθε πλύση, για την απομάκρυνση των χλωριόντων που τυχόν είχαν απομείνει σε αυτό. Οι πλύσεις έγιναν ως εξής: με τη βοήθεια της διαχωριστικής χοάνης, μεταφέραμε το ιοντικό υγρό σε μια δεύτερη διαχωριστική χοάνη, στην οποία

προσθέσαμε το απιονισμένο νερό. Το μίγμα ιοντικού υγρού / νερού ανακινήθηκε ζωηρά και ύστερα, αφέθηκε να ηρεμήσει για να διαχωριστούν και πάλι οι δύο φάσεις, υδατική και οργανική. Η πλύση του ιοντικού υγρού επαναλήφθηκε έξι φορές συνολικά, μέχρι να απομακρυνθούν πλήρως τα περιεχόμενα χλωριόντα. Η ανίχνευση των χλωριόντων στο νερό, μετά από κάθε πλύση, πραγματοποιήθηκε με διάλυμα AgNO_3 0,1 M.

Η χρησιμοποίηση διαλύματος AgNO_3 για την ανίχνευση χλωριόντων σε ένα υδατικό διάλυμα, είναι απλή. Όταν σε ένα υδατικό διάλυμα που περιέχει Cl^- προστεθεί διάλυμα AgNO_3 , πραγματοποιείται η εξής χημική αντίδραση:



Η παραπάνω χημική αντίδραση έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία στερεού AgCl , το οποίο παρατηρείται μακροσκοπικά, καθώς το διάλυμα θολώνει.

Μετά τις πλύσεις, το καθαρό πλέον ιοντικό υγρό, τοποθετήθηκε για 30 min σε φούρνο κενού και θερμάνθηκε σε θερμοκρασία 120 °C, προκειμένου να εξατμιστεί το υπολειμματικό νερό. Τέλος, τα περίπου 190 mL ιοντικού υγρού που παρασκευάστηκαν, τοποθετήθηκαν σε σκουρόχρωμη υάλινη φιάλη για φύλαξη.

4.3 Πειραματικές διατάξεις και μεθοδολογία

4.3.1 Μελέτη διάλυσης του La_2O_3 στο ιοντικό υγρό $[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$

Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για τη μελέτη της διάλυσης του οξειδίου του λανθανίου (La_2O_3) στο ιοντικό υγρό $[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$ παρουσία νερού, χρησιμοποιήθηκε δίλιμη σφαιρική φιάλη. Στο ένα άνοιγμα της φιάλης αυτής, είχε τοποθετηθεί υάλινος ψυκτήρας, στον οποίο κυκλοφορούσε συνεχώς νερό για την συμπίκνωση των υδρατμών που σχηματίζονταν. Μέσω του δευτέρου ανοίγματος της φιάλης, είχε βυθιστεί στο σύστημα στερεού / υγρού θερμοστοιχείο που ήταν συνδεδεμένο με την θερμαινόμενη πλάκα ανάδευσης και ρύθμιζε τη θερμοκρασία του συστήματος, μέσω ενός ενσωματωμένου στη συσκευή ελεγκτή (*controller*) της θερμοκρασίας. Η θερμοκρασία που επιλέγηκε για την πραγματοποίηση των συγκεκριμένων πειραμάτων ήταν 90 °C, χαμηλότερη από το σημείο βρασμού του νερού.

Η πειραματική μεθοδολογία που ακολουθήθηκε στα πειράματα αυτά ήταν η εξής: Αρχικά, στη δίλιμη φιάλη τοποθετούνταν 10 g από το ιοντικό υγρό [Hbet][Tf₂N] και ποσότητα στερεού La₂O₃ ίση με 1,5 g, οι οποίες ζυγίζονταν σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων. Στη φιάλη μεταφερόταν επιπλέον, όγκος απιονισμένου νερού, ίσος με 20 mL. Στην συνέχεια, η φιάλη τοποθετούνταν επί εργαστηριακής θερμαινόμενης πλάκας μαγνητικής ανάδευσης που ήταν συνδεδεμένη επιπλέον, με ηλεκτρονικό θερμοστοιχείο. Το θερμοστοιχείο ήταν βυθισμένο στο σύστημα [Hbet][Tf₂N] – νερού / La₂O₃, καθ' όλη τη διάρκεια κάθε πειράματος και ρύθμιζε της θερμοκρασίας του συστήματος, με τη βοήθεια ενός μηχανισμού ελέγχου της θερμοκρασίας που έφερε η θερμαινόμενη πλάκα. Έτσι, το σύστημα [Hbet][Tf₂N] – νερού / La₂O₃ παρέμενε σε σταθερή θερμοκρασία (90 °C) μέχρι το τέλος κάθε πειράματος. Επιπλέον, το σύστημα ιοντικού ρευστού – νερού / στερεού αναδευόταν διαρκώς, με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα. Η ταχύτητα ανάδευσης του συστήματος ρυθμιζόταν έτσι ώστε, να σχηματίζεται ο χαρακτηριστικός «κώνος ανάδευσης» εντός της φιάλης. Μόλις το σύστημα έφτανε σε θερμοκρασία 90 °C, παρέμενε υπό ανάδευση εντός της φιάλης, για προκαθορισμένο χρόνο.

Μετά το πέρας κάθε πειράματος, ακολουθούσε διαχωρισμός των δύο φάσεων, στερεής και υγρής, με διήθηση υπό κενό, χρησιμοποιώντας φίλτρο με διάμετρο πόρων 2 μm. Η υγρή φάση, τοποθετούνταν σε ποτήρι ζέσεως και θερμαινόταν υπό κενό σε θερμοκρασία 120 °C, μέχρι εξάτμισης του νερού που περιέχονταν σε αυτήν. Στη συνέχεια, μεταφερόταν σε διαχωριστική χοάνη, στην οποία προσθέτονταν 10 ml πυκνό HCl (30%), προκειμένου να πραγματοποιηθεί η αποφόρτιση (*stripping*) του ιοντικού υγρού από τα ιόντα La (ή διαφορετικά, η αναγέννηση του ιοντικού υγρού). Μετά από παρατεταμένη ανακίνηση της διαχωριστικής χοάνης δημιουργούνταν δύο υγρές φάσεις που διαχωρίζονταν πλήρως μεταξύ τους. Η υπερκείμενη, ήταν η υδατική φάση του HCl που περιείχε πλέον και τα ιόντα La, ενώ ακριβώς κάτω από αυτήν, βρισκόταν η οργανική φάση του ιοντικού υγρού, [Hbet][Tf₂N]. Η κατεργασία του ιοντικού υγρού με HCl επαναλαμβανόταν ακόμη δύο φορές και τα υδατικά διαλύματα μετά το διαχωρισμό, συλλέγονταν σε ογκομετρική φιάλη, όπου ογκομετρούνταν και οδηγούνταν προς ανάλυση για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης La με τη μέθοδο AAS, ακολουθώντας την διαδικασία που έχει περιγραφεί προηγουμένως. Το ιοντικό υγρό, μετά το διαχωρισμό, οδηγούνταν σε

φούρνο ξήρανσης και παρέμενε σε θερμοκρασία 120 °C υπό κενό, μέχρι να απομακρυνθεί τυχόν υδατική φάση που υπήρχε σε αυτό.

Όσον αφορά στα πειράματα που πραγματοποιήσαμε απουσία νερού, ακολουθήθηκε ακριβώς η ίδια πειραματική διάταξη και μεθοδολογία, με τη διαφορά ότι, στα πειράματα αυτά, χρησιμοποιήθηκε ποτήρι ζέσεως 250 mL, αντί για τη δίλιμη σφαιρική φιάλη.

4.3.2 Μελέτη διάλυσης του La_2O_3 στα ιοντικά υγρά $[Emim]HSO_4$ και $[Bmim]HSO_4$.

Στα πειράματα διάλυσης του La_2O_3 στα ιοντικά υγρά $[Emim]HSO_4$ και $[Bmim]HSO_4$, ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία: Αρχικά, σε υάλινο ποτήρι ζέσεως όγκου 50 mL, τοποθετούνταν με τη βοήθεια σύριγγας, 20 mL ιοντικού υγρού. Εντός του ποτηριού, προσθέτονταν επίσης, μαγνητικός αναδευτήρας και το ποτήρι τοποθετούνταν στη συνέχεια, επί εργαστηριακής θερμαινόμενης πλάκας μαγνητικής ανάδευσης που ήταν συνδεδεμένη με ηλεκτρονικό θερμοστοιχείο. Μόλις η θερμοκρασία του ιοντικού υγρού έφτανε στην προκαθορισμένη τιμή και σταθεροποιούνταν, προσθέταμε προζυγισμένη ποσότητα La_2O_3 και το σύστημα υγρό / στερεό παρέμενε υπό ανάδευση για προκαθορισμένο χρόνο.

Μετά το πέρας κάθε πειράματος ακολουθούσε διαχωρισμός στερεής / υγρής φάσης με διήθηση υπό κενό, χρησιμοποιώντας ηθμό με διάμετρο πόρων 2 μm . Κατά το διαχωρισμό των δύο φάσεων, το ποτήρι ζέσεως και ο ηθμός εκπλένονταν με απιονισμένο νερό. Στην υγρή φάση που προέκυπτε, γινόταν μετά από ογκομέτρηση, χημική ανάλυση για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης La με τη μέθοδο AAS, ακολουθώντας την διαδικασία που έχει περιγραφεί προηγουμένως.

Κεφάλαιο 5

«Παρουσίαση
αποτελεσμάτων

-

Συζήτηση»

5.1 Διερεύνηση της διάλυσης του La_2O_3 στο ιοντικό υγρό $[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$.

Το ιοντικό υγρό $[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$ που μελετήθηκε στην παρούσα Διπλωματική Εργασία, αποτελείται από ένα οργανικό κατιόν, το $[\text{Hbet}]$ και ένα οργανικό ανιόν, το $[\text{Tf}_2\text{N}]$. Η αντίδραση που προτείνεται για το σύστημα $[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}] / \text{La}_2\text{O}_3$ περιγράφεται από την Εξίσωση (5.1).



Με βάση την στοιχειομετρία της χημικής αντίδρασης (5.1) προκύπτει ότι, 10 g ιοντικού υγρού $[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($\text{MB} = 398,93 \text{ g/mol}$) είναι ικανά να διαλύσουν 1,02 g La_2O_3 ($\text{MB} = 325,809 \text{ g/mol}$).

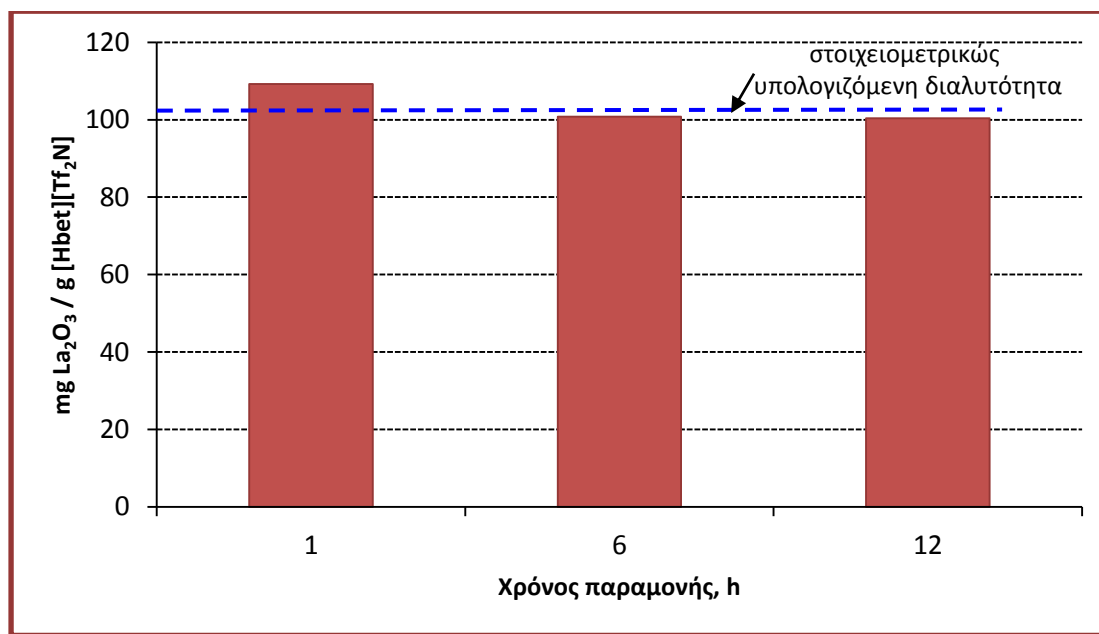
Η διερεύνηση της διάλυσης του La_2O_3 στο ιοντικό υγρό $[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$ περιλαμβάνει τη μελέτη τριών βασικών παραμέτρων του συστήματος: **του χρόνου παραμονής, της παρουσίας νερού και της θερμοκρασίας.**

5.1.1 Επίδραση του χρόνου παραμονής

Η μελέτη της επίδρασης του χρόνου παραμονής, στη διάλυση του La_2O_3 στο ιοντικό υγρό $[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$, περιλαμβάνει τρία πειράματα με διάρκεια 1 ώρα, 6 ώρες και 12 ώρες, τα οποία πραγματοποιήθηκαν σε σταθερή θερμοκρασία, 90 °C. Σε καθένα από τα πειράματα αυτά, χρησιμοποιήθηκε ποσότητα ιοντικού υγρού ίση με 10 g, οξειδίου του λανθανίου, ίση με 1,5 g και απιονισμένου νερού, ίση με 20 mL. Τα πειραματικά αποτελέσματα συνοψίζονται στο Σχήμα 5.1, όπου η διάλυση του La_2O_3 στο ιοντικό υγρό (IL) εκφράζεται ως βάρος (mg) κατά βάρος (g) ιοντικού υγρού.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.1, η ποσότητα του La_2O_3 που διαλύεται στο ιοντικό υγρό είναι η ίδια, ανεξάρτητα από το χρόνο παραμονής. Αυτό σημαίνει πρακτικά ότι, η αντίδραση διάλυσης του La_2O_3 στο $[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$ είναι ταχύτερη, αφού η διεργασία ολοκληρώνεται, από την πρώτη κιόλας ώρα. Επιπλέον, σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα του Σχήματος 5.1, η διάλυση του La_2O_3 στο ιοντικό υγρό είναι πλήρης, καθώς βάσει της στοιχειομετρίας της αντίδρασης του συστήματος (Εξίσωση 5.1), επιτυγχάνεται η στοιχειομετρικά υπολογιζόμενη διαλυτότητα του La_2O_3 , η οποία είναι ίση με 0,102 g La_2O_3 / g $[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Καθώς στα πειράματα αυτά είχε

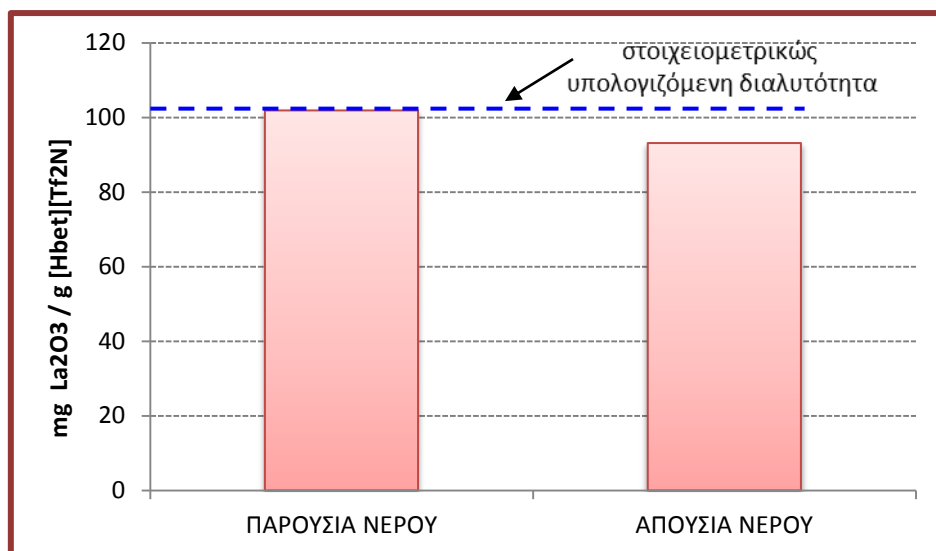
χρησιμοποιηθεί περίσσεια La_2O_3 , το γεγονός αυτό, επαληθεύει ουσιαστικά την προτεινόμενη χημική αντίδραση για το σύστημα $[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}] / \text{La}_2\text{O}_3$ (Εξίσωση 5.1). Στο Σχήμα 5.1, η διακεκομμένη ευθεία γραμμή αντιστοιχεί στη διαλυτότητα του La_2O_3 στο $[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$, όπως υπολογίστηκε με βάση τη στοιχειομετρία της σχετικής χημικής αντίδρασης (Εξίσωση 5.1).



Σχήμα 5.1: Γραφική απεικόνιση της ποσότητας του La_2O_3 (mg) που διαλύθηκε στο $[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$, στους διάφορους χρόνους παραμονής που μελετήθηκαν (90 °C).

5.1.2 Επίδραση της προσθήκης νερού

Η μελέτη της επίδρασης του νερού στη διάλυση του La_2O_3 στο ιοντικό υγρό $[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$, περιλαμβάνει δύο πειράματα. Τα πειράματα αυτά, πραγματοποιήθηκαν στην ίδια θερμοκρασία (90 °C) και με τον ίδιο χρόνο παραμονής (1 h), ενώ χρησιμοποιήθηκαν και στα δύο, οι ίδιες ποσότητες La_2O_3 (1,5 g) και ιοντικού υγρού (10 g). Όσον αφορά στην προσθήκη νερού, στο πρώτο από τα δύο πειράματα προστέθηκε στο σύστημα $[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}] / \text{La}_2\text{O}_3$ ποσότητα απιονισμένου νερού, ίση με 20 mL, ενώ στο δεύτερο, το νερό απουσίαζε. Τα αποτελέσματα των δύο αυτών πειραμάτων παρουσιάζονται γραφικά στο Σχήμα 5.2, στο οποίο σημειώνεται επίσης, η διαλυτότητα του La_2O_3 στο ιοντικό υγρό $[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$ (διακεκομμένη ευθεία), όπως υπολογίστηκε από τη στοιχειομετρία της χημικής αντίδρασης (5.1).

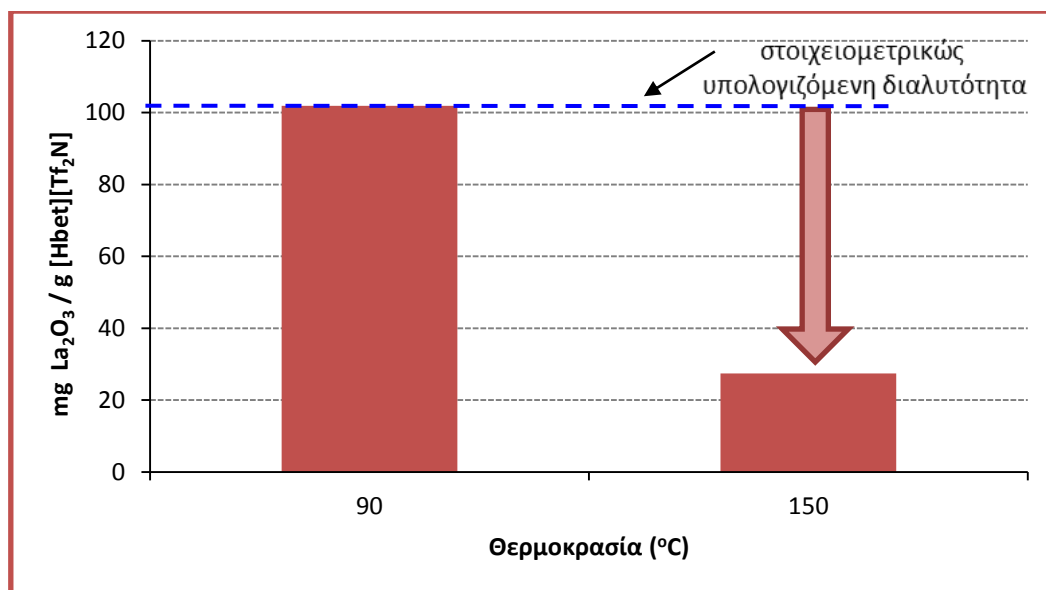


Σχήμα 5.2: Γραφική απεικόνιση της επίδρασης του νερού στο σύστημα $[Hbet][Tf_2N]$ / La_2O_3 .

Σύμφωνα με το Σχήμα 5.2, η ποσότητα του La_2O_3 που διαλύεται ανά μονάδα μάζας $[Hbet][Tf_2N]$ είναι ανεξάρτητη από την παρουσία νερού στο σύστημα. Σε ένα σύστημα στερεού / ιοντικού υγρού, η προσθήκη νερού συνεπάγεται γενικά, μείωση του ιξώδους του ιοντικού υγρού, γεγονός που αναμένεται να έχει ως αποτέλεσμα την καλύτερη διαβροχή των κόκκων του στερεού και συνεπώς, την αύξηση της ποσότητας του στερεού που διαλύεται στο ιοντικό υγρό, καθώς επίσης και του ρυθμού διάλυσής του. Καθώς η προσθήκη νερού στο υπό μελέτη σύστημα δε φαίνεται να επέδρασε στην ποσότητα του La_2O_3 που διαλύεται ανά μονάδα μάζας $[Hbet][Tf_2N]$, μπορούμε να συμπεράνουμε ότι, το ιξώδες του $[Hbet][Tf_2N]$ είναι ιδιαίτερα χαμηλό στη θερμοκρασία των $90\text{ }^\circ\text{C}$ και δε μεταβάλλεται ουσιαστικά, με την προσθήκη νερού.

5.1.3 Επίδραση της θερμοκρασίας

Η επίδραση της θερμοκρασίας, κατά τη διάλυση του La_2O_3 στο $[Hbet][Tf_2N]$, μελετήθηκε σε δύο θερμοκρασίες, $90\text{ }^\circ\text{C}$ και $150\text{ }^\circ\text{C}$. Πρόκειται ουσιαστικά, για δύο πειράματα που είχαν διάρκεια 1 h και πραγματοποιήθηκαν απουσία νερού, καθώς η προσθήκη νερού θα καθιστούσε αδύνατη την επιβολή θερμοκρασιών, υψηλότερων από $100\text{ }^\circ\text{C}$ (σημείο βρασμού του νερού). Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών απεικονίζονται γραφικά, στο ακόλουθο Σχήμα 5.3. Για συγκριτικούς λόγους, στο Σχήμα 5.3 σημειώνεται επίσης, και η στοιχειομετρικώς υπολογιζόμενη διαλυτότητα του La_2O_3 στο $[Hbet][Tf_2N]$, σύμφωνα με τη χημική αντίδραση (5.1).



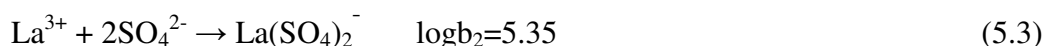
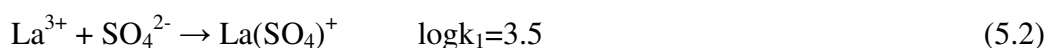
Σχήμα 5.3: Γραφική απεικόνιση της επίδρασης της θερμοκρασίας στο σύστημα $[Hbet][Tf_2N] / La_2O_3$.

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.3, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία, έχουμε δραστική μείωση της ποσότητας του La_2O_3 που διαλύεται ανά μονάδα μάζας ιοντικού υγρού. Ωστόσο, σύμφωνα με την βιβλιογραφία, αλλά και από προγενέστερη εμπειρία στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του Ε.Μ.Π. σε παρόμοια συστήματα, η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί τη διάλυση των οξειδίων των μετάλλων στα ιοντικά υγρά, καθώς επιφέρει ουσιώδη μείωση του ιξώδους τους (Πουλημένου, 2012) και επιταχύνει τις χημικές δράσεις που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα στερεού / ιοντικού υγρού.

Στο σύστημα $[Hbet][Tf_2N] / La_2O_3$, η απότομη μείωση του ποσού διάλυσης του La_2O_3 που παρατηρήθηκε στη θερμοκρασία των 150 °C, σε σχέση με τη θερμοκρασία των 90 °C (Σχήμα 5.3), οφείλεται μάλλον στη θερμική διάσπαση του ιοντικού υγρού που λαμβάνει χώρα σε αυτή τη θερμοκρασία. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.4, το οποίο παρουσιάζεται στο προηγούμενο Κεφάλαιο της Διπλωματικής Εργασίας, η θερμική διάσπαση του ιοντικού υγρού $[Hbet][Tf_2N]$ φαίνεται ότι αρχίζει να συμβαίνει σε χαμηλή θερμοκρασία, σχεδόν από τους 100 °C. Επομένως, στη θερμοκρασία των 150 °C, το ιοντικό υγρό έχει αρχίσει πρακτικά να καταστρέφεται, καταστέλλοντας τη διάλυση του La_2O_3 σε αυτό.

5.2 Διερεύνηση της διάλυσης του La_2O_3 σε ιοντικά υγρά της οικογένειας του ιμιδαζολίου

Τα ιοντικά υγρά της οικογένειας του ιμιδαζολίου που επιλέχθηκαν στην παρούσα Διπλωματική Εργασία, αποτελούνται από ένα οργανικό κατιόν, το [Emim] ή το [Bmim] που βασίζεται στο δακτύλιο του ιμιδαζολίου και ένα ανόργανο ανιόν, το HSO_4^- . Τα άτομα υδρογόνου που περιλαμβάνονται στο κατιόν αυτών των ιοντικών υγρών, δεν συμπεριφέρονται ως πρωτόνια, με αποτέλεσμα το κατιόν να έχει μηδενική πιθανότητα συμπλοκοποίησης και επομένως, να μη δύναται να αντιδράσει με το ιόν La^{3+} , όπως στην περίπτωση του ιοντικού υγρού [Hbet][Tf₂N]. Κατά συνέπεια, η διάλυση του οξειδίου του λανθανίου στα ιοντικά υγρά της οικογένειας του ιμιδαζολίου θεωρείται ότι στηρίζεται στο ανιόν των ιοντικών υγρών. Ουσιαστικά, κατά τη διάλυση αυτή, θεωρείται ότι το ιόν La^{3+} λαμβάνει τη θέση του πρωτονίου στο ανιόν του ιοντικού υγρού, σχηματίζοντας ένα σύμπλοκο χημικό είδος με το SO_4^{2-} . Τα πιθανά σύμπλοκα χημικά είδη που μπορούν να σχηματιστούν μεταξύ των ιόντων La^{3+} και SO_4^{2-} , καθώς επίσης και οι χημικές αντιδράσεις που οδηγούν στο σχηματισμό τους, δίνονται από τις Εξισώσεις (5.2) και (5.3) που ακολουθούν.



Όπως προκύπτει από τις τιμές των σταθερών σχηματισμού των δύο συμπλόκων, η σταθερά σχηματισμού του $La(SO_4)_2^-$ είναι περίπου 70 φορές μεγαλύτερη από αυτήν, του $La(SO_4)^+$. Επομένως, στο σύστημα που μελετάται, θεωρείται επικρατέστερος ο σχηματισμός του συμπλόκου $La(SO_4)_2^-$, σύμφωνα με την Εξίσωση (5.2).

Λαμβάνοντας λοιπόν, υπόψη τα παραπάνω, οι αντιδράσεις που προτείνονται για τα συστήματα $[Emim]HSO_4 / La_2O_3$ και $[Bmim]HSO_4 / La_2O_3$ δίνονται από τις Εξισώσεις (5.4) και (5.5) αντίστοιχα.



Από τη στοιχειομετρία της χημικής αντίδρασης (5.4) προκύπτει ότι, 20 mL $[Emim]HSO_4$ (MB = 208,24 g/mol, d = 1,367 g/ml) είναι ικανά να διαλύσουν 10,7 g La_2O_3 (MB = 325,809 g/mol). Αντίστοιχα, από τη στοιχειομετρία της χημικής

αντίδρασης (5.5) προκύπτει ότι, 20mL [Bmim]HSO₄ (MB = 236,29 g/mol, d = 1,218 g/ml) είναι ικανά να διαλύσουν 8,39 g La₂O₃ (MB = 325,809 g/mol).

Η διερεύνηση της διάλυσης του La₂O₃ στα ιοντικά υγρά της οικογένειας του ιμιδαζολίου [Emim]HSO₄ και [Bmim]HSO₄, περιλαμβάνει μια σειρά πειραμάτων που στοχεύουν στον καθορισμό των συνθηκών εκείνων, υπό τις οποίες επιτυγχάνεται διάλυση της μεγαλύτερης δυνατής ποσότητας La₂O₃ στα ιοντικά υγρά.

Στα δύο πρώτα πειράματα της σειράς αυτής, επιδιώχθηκε η διάλυση 10,7 και 8,39 g La₂O₃ σε όγκο 20 mL των ιοντικών υγρών [Emim]HSO₄ και [Bmim]HSO₄, αντίστοιχα, δηλαδή των ποσοτήτων La₂O₃ που προκύπτουν από τη στοιχειομετρία των χημικών αντιδράσεων (5.4) και (5.5), αντίστοιχα. Η θερμοκρασία που επιλέχθηκε για τα πειράματα αυτά, ήταν 210 °C, καθώς σε αυτή τη θερμοκρασία, το ιξώδες και των δύο ιοντικών υγρών είναι ιδιαίτερα χαμηλό (Πουλημένου, 2012), προάγοντας τη διαβροχή των κόκκων του προς διάλυση στερεού με συνέπεια, την αύξηση του ρυθμού διάλυσής του. Παρ' όλα αυτά, μετά την προσθήκη των προαναφερόμενων ποσοτήτων La₂O₃ στα ιοντικά υγρά, σε θερμοκρασία 210 °C, δημιουργήθηκαν μίγματα εξαιρετικά ιξώδη που η ανάδυσή τους ήταν πρακτικά αδύνατη, με αποτέλεσμα τη διακοπή των σχετικών πειραμάτων. Το γεγονός αυτό, μας οδήγησε να προσεγγίσουμε τη διερεύνηση της διάλυσης του La₂O₃ στα ιοντικά υγρά [Emim]HSO₄ και [Bmim]HSO₄, με διαφορετικό τρόπο. Ουσιαστικά, θα εξεταζόταν αρχικά, η δυνατότητα διάλυσης μιας μικρής ποσότητας La₂O₃ σε κάθε ιοντικό υγρό και στη συνέχεια, η ποσότητα αυτή θα αυξανόταν, μέχρι τη μέγιστη δυνατή ποσότητα La₂O₃ που θα μπορούσε να διαλυθεί στο κάθε ιοντικό υγρό, λαμβάνοντας υπ' όψιν τις πρακτικές δυσκολίες κατά την ανάδευση του σχηματιζόμενου μίγματος.

Έτσι λοιπόν, στα επόμενα δύο πειράματα, σε όγκο 20 mL των ιοντικών υγρών [Emim]HSO₄ και [Bmim]HSO₄ προστέθηκαν ποσότητες La₂O₃ ίσες με 3 g και 2 g, αντίστοιχα. Τα πειράματα αυτά, πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία 210 °C και η διάρκειά τους ήταν 3 h για το σύστημα [Emim]HSO₄ / La₂O₃ και 24 h για το σύστημα [Bmim]HSO₄ / La₂O₃, καθώς στο δεύτερο σύστημα, διαπιστώθηκε μακροσκοπικά μετά την πάροδο των τριών ωρών, ότι υπήρχε αδιάλυτο La₂O₃. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών, στο ιοντικό υγρό [Emim]HSO₄ είχαμε πλήρη διάλυση του προστιθέμενου La₂O₃, ενώ στο [Bmim]HSO₄, διαλύθηκε ποσοστό 96 % του La₂O₃ που προσθέσαμε. Πρακτικά δηλαδή, η διάλυση του La₂O₃ ήταν σχεδόν πλήρης και στα δύο ιοντικά υγρά.

Η συνέχεια της μελέτης της διάλυσης του La_2O_3 στα ιοντικά υγρά της οικογένειας του μιδαζολίου, αφορά σε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με το ιοντικό υγρό $[\text{Emim}]\text{HSO}_4$, καθώς θεωρήθηκε ότι η συμπεριφορά των δύο συστημάτων ιοντικού υγρού / La_2O_3 στη μεταβολή διαφόρων παραμέτρων, θα ήταν παρόμοια.

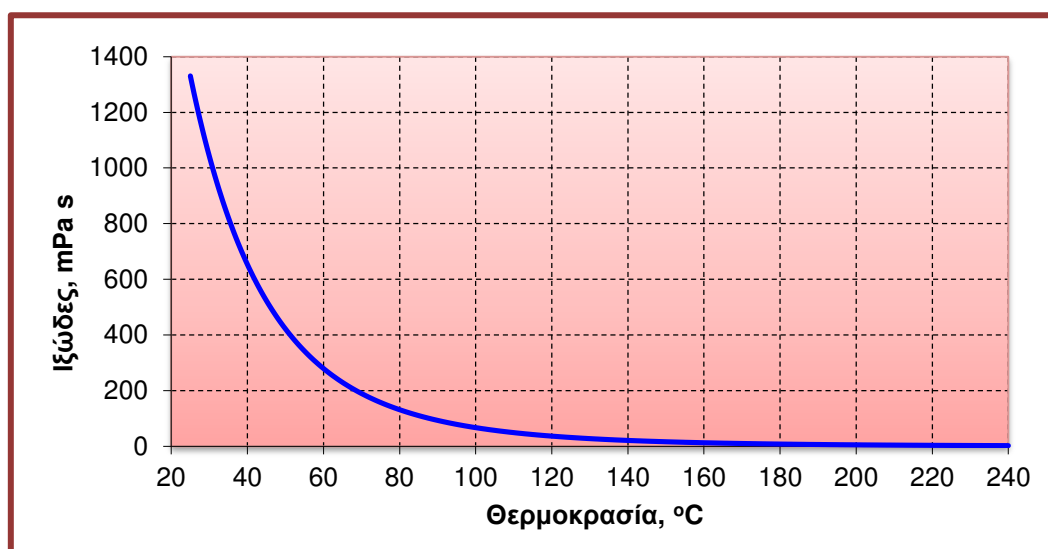
Ο διπλασιασμός της ποσότητας του La_2O_3 (6 g) που προστέθηκε στον ίδιο όγκο (20 mL) ιοντικού υγρού $[\text{Emim}]\text{HSO}_4$, στις ίδιες συνθήκες θερμοκρασίας και χρόνου, οδήγησε επίσης σε πλήρη διάλυση του στερεού. Αυτό πρακτικά σημαίνει ότι, θα μπορούσε να διαλυθεί ακόμη μεγαλύτερη ποσότητας La_2O_3 σε όγκο 20 mL ιοντικού υγρού. Ωστόσο, στην προσπάθεια να αυξηθεί η μάζα του La_2O_3 που προστίθονταν στο συγκεκριμένο όγκο ιοντικού υγρού, παρουσιάστηκαν δυσκολίες κατά την ανάδευση του σχηματιζόμενου μίγματος. Πιο συγκεκριμένα, μετά την προσθήκη του στερεού, δημιουργήθηκε μια ιδιαίτερα ιξώδης φάση που ήταν αδύνατον να αναδευτεί με το μαγνητικό αναδευτήρα, εμποδίζοντας την ολοκλήρωση της διεργασίας.

Παρόμοιες δυσκολίες που αφορούν στην ανάδευση του σχηματιζόμενου μίγματος, σημειώθηκαν επίσης και κατά τη μελέτη της επίδρασης της θερμοκρασίας στη διάλυση του La_2O_3 στο ιοντικό υγρό $[\text{Emim}]\text{HSO}_4$, εμποδίζοντας την ολοκλήρωσή της. Συγκεκριμένα, τα πειράματα που έγιναν σε θερμοκρασίες 150 °C και 100 °C, αντίστοιχα και διάρκεια 3 h, παρόλο που χρησιμοποιήθηκαν ποσότητες στερεού και ιοντικού υγρού 3 g και 20 mL αντίστοιχα, όπως και στην περίπτωση του πειράματος στη θερμοκρασία των 210 °C, οδήγησαν σε μίγματα που αναδεύονταν με δυσκολία, ενώ μετά το πέρας των τριών ωρών, προέκυψε και στις δύο περιπτώσεις, μια λευκή / υποκίτρινη ιξώδης φάση και όχι η αναμενόμενη διαυγής υγρή φάση. Θεωρώντας ότι η αντίδραση που πραγματοποιείται στο σύστημα $[\text{Emim}]\text{HSO}_4 / \text{La}_2\text{O}_3$ είναι εξώθερμη (παρατήρηση αύξησης της θερμοκρασίας στην αρχή της διεργασίας), θα ήταν αναμενόμενο με τη μείωση της θερμοκρασίας να ευνοείται η διάλυση του La_2O_3 στο ιοντικό υγρό. Ωστόσο, η πρακτική δυσκολία της ανάδευσης του συστήματος στερεού / ιοντικού υγρού που σημειώθηκε, δεν επέτρεψε την εξαγωγή σχετικών συμπερασμάτων.

Η δυσκολία της διάλυσης του La_2O_3 στο ιοντικό υγρό στις χαμηλές θερμοκρασίες που μελετήθηκαν, μπορεί να αποδοθεί σε κινητικούς παράγοντες και κυρίως στο ιξώδες του συστήματος, καθώς πρόκειται για τον πλέον βασικό παράγοντα που θεωρείται ότι επηρεάζει την κινητική παρόμοιων συστημάτων. Όσο υψηλότερη είναι η τιμή του ιξώδους ενός ιοντικού υγρού, τόσο μεγαλύτερες είναι οι φυσικές πεδησεις

που συνδεόνται με την διαβροχή των κόκκων του στερεού που επιθυμούμε να διαλύσουμε σε αυτό, εμποδίζοντας τη διάλυσή του. Η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση του ιξώδους, προάγοντας τα φαινόμενα διαβροχής των κόκκων του στερεού στο σύστημα, με αποτέλεσμα την αύξηση του ρυθμού διάλυσής του στερεού.

Σύμφωνα με προγενέστερη έρευνα που έγινε στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του Ε.Μ.Π. (Πουλημένου, 2012), το ιοντικό υγρό [Emim]HSO₄ παρουσιάζει σχετικά υψηλό ιξώδες σε χαμηλές θερμοκρασίες. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, το ιξώδες του ιοντικού υγρού [Emim]HSO₄ είναι ίσο με 1330 mPa.s, ενώ με βάση την προαναφερόμενη έρευνα, η μεταβολή του ιξώδους του [Emim]HSO₄, συναρτήσει της θερμοκρασίας, παρουσιάζεται στο Σχήμα 5.4.

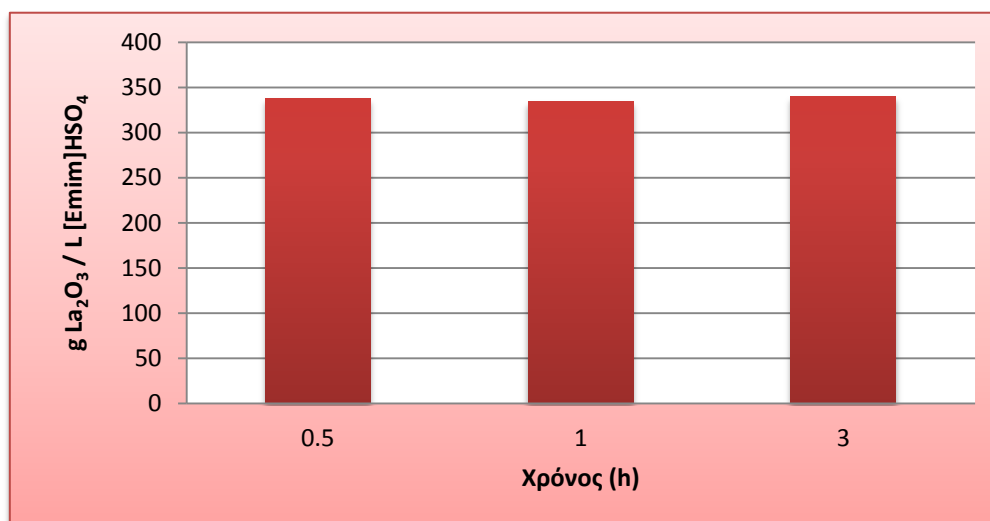


Σχήμα 5.4: Μεταβολή του ιξώδους του ιοντικού υγρού [Emim]HSO₄, συναρτήσει της θερμοκρασίας.

Με βάση το Σχήμα 5.4, το ιξώδες του [Emim]HSO₄ μειώνεται ραγδαία με την αύξηση της θερμοκρασίας, μέχρι τη θερμοκρασία των 150 °C, περίπου. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, η γραφική παράσταση του ιξώδους τείνει ασυμπτωματικά προς τον άξονα των θερμοκρασιών. Σε αυτές τις θερμοκρασίες, οι τιμές του ιξώδους είναι μικρότερες από 10mPa.s., δηλαδή 133 φορές μικρότερο, από ό,τι στη θερμοκρασία περιβάλλοντος (1330 mPa.s).

Τα τελευταία πειράματα της διερεύνησης της διάλυσης του La₂O₃ στο ιοντικό υγρό [Emim]HSO₄ αφορούν στη μελέτη της επίδρασης του χρόνου παραμονής. Για τη μελέτη αυτή, πραγματοποιήθηκαν τρία πειράματα συνολικά, με την προσθήκη της

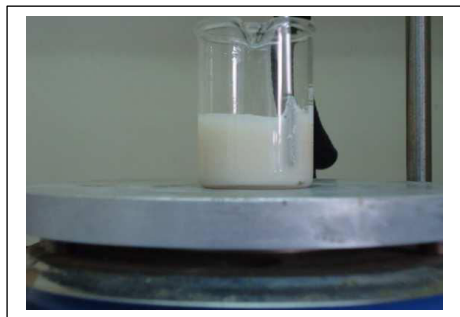
μέγιστης ποσότητας La_2O_3 που διαλύθηκε σε όγκο 20 mL του ιοντικού υγρού, σε θερμοκρασία 210 °C. Η χρονική διάρκεια των πειραμάτων αυτών, ήταν 3 h, 1 h και 0,5 h. Τα σχετικά αποτελέσματα παρουσιάζονται γραφικά στο Σχήμα 5.5.



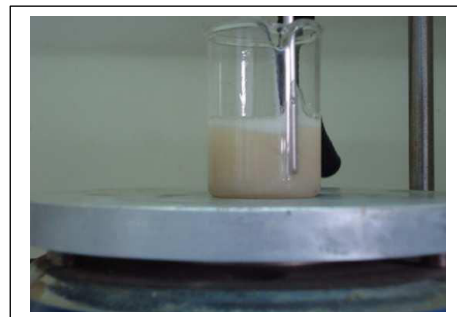
Σχήμα 5.5: Διάλυση του La_2O_3 στο $[\text{Emim}]\text{HSO}_4$, στους διάφορους χρόνους παραμονής που μελετήθηκαν (210 °C).

Σύμφωνα με το Σχήμα 5.5, η διάλυση του La_2O_3 στο ιοντικό υγρό $[\text{Emim}]\text{HSO}_4$ είναι ταχύτερη, καθώς από την πρώτη κιόλας, μισή ώρα της διεργασίας, έχουμε πλήρη διάλυση της ποσότητας του La_2O_3 που προστέθηκε (6 g La_2O_3 σε 20 mL $[\text{Emim}]\text{HSO}_4$ αντιστοιχούν σε 300 g La_2O_3 / L $[\text{Emim}]\text{HSO}_4$).

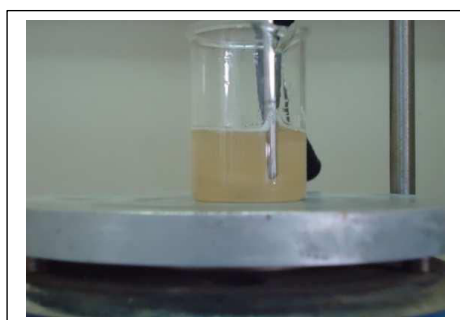
Σε όλα τα προαναφερόμενα πειράματα, η διάλυση του La_2O_3 στο $[\text{Emim}]\text{HSO}_4$ οδήγησε σε ένα διαυγές υγρό, κιτρινωπού χρώματος. Κατά την διάρκεια της διεργασίας, δεν παρατηρήθηκε σχηματισμός συσσωμάτων στερεού. Η αντίδραση διάλυσης ήταν εξώθερμη, οδηγώντας στο σχηματισμό μορίων νερού (Εξίσωση 5.4) που εξατμίστηκε ακαριαία, δημιουργώντας φυσαλίδες εντός του ιοντικού υγρού. Στην παρακάτω Εικόνα 5.1, παρουσιάζεται η μεταβολή του χρώματος και της διαύγειας του συστήματος La_2O_3 / $[\text{Emim}]\text{HSO}_4$, σε διάφορα στάδια της διεργασίας, σε θερμοκρασία 210 °C.



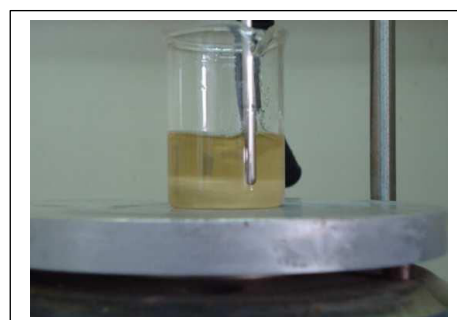
(α)



(β)



(γ)



(δ)

Εικόνα 5.1: Μεταβολή του χρώματος και της διαύγειας του συστήματος $[\text{Emim}]\text{HSO}_4 / \text{La}_2\text{O}_3$ (α) κατά την έναρξη, (β) και (γ) κατά την διάρκεια και (δ) μετά το πέρας της διεργασίας, σε θερμοκρασία 210 °C.

«Συμπεράσματα»

Στην παρούσα Διπλωματική Εργασία διερευνήθηκε η διάλυση του La_2O_3 στα ιοντικά υγρά $[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$, $[\text{Emim}]\text{HSO}_4$ και $[\text{Bmim}]\text{HSO}_4$.

Τα σημαντικότερα συμπεράσματα που απορρέουν από την έρευνα για τη διάλυση του La_2O_3 στο ιοντικό υγρό $[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$ είναι τα ακόλουθα:

1. Το ιοντικό υγρό $[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$ μπορεί να αποτελέσει ένα αποτελεσματικό και εναλλακτικό μέσο για την εξαγωγή του λανθανίου από το οξείδιο του. Το οξείδιο του λανθανίου διαλύεται εύκολα και γρήγορα στο ιοντικό υγρό, σε θερμοκρασία $90\text{ }^\circ\text{C}$, αφού επιτυγχάνεται η διαλυτότητά του σε μικρό σχετικά χρονικό διάστημα (1 h).
2. Η παρουσία νερού στο σύστημα $[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}] / \text{La}_2\text{O}_3$ δεν επηρεάζει τη διάλυση του La_2O_3 . Το ιοντικό υγρό $[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$ έχει χαμηλό ιξώδες, ήδη από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος, γεγονός που ευνοεί την πλήρη διαβροχή των κόκκων του προς διάλυση στερεού και επιταχύνει τη διάλυσή του.
3. Η διεργασία της διάλυσης του La_2O_3 στο ιοντικό υγρό $[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$ είναι αποδοτική σε θερμοκρασίες χαμηλότερες των $100 - 120\text{ }^\circ\text{C}$. Η εφαρμογή υψηλότερων θερμοκρασιών στο σύστημα $[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}] / \text{La}_2\text{O}_3$ αναστέλλει τη διάλυση του La_2O_3 , καθώς σε αυτή τη θερμοκρασιακή περιοχή αρχίζει η θερμική διάσπαση του $[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$.
4. Το ιοντικό υγρό $[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$ είναι ένα ανακυκλώσιμο μέσο για τη διάλυση μεταλλικών ιόντων, καθώς μετά την αποφόρτισή του με το κατάλληλο μέσον, μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί στη ίδια διεργασία.

Τα κυριότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από τη διερεύνηση της διάλυσης του La_2O_3 στα ιοντικά υγρά της οικογένειας του ιμιδαζολίου είναι τα παρακάτω:

1. Τα ιοντικά υγρά $[\text{Emim}]\text{HSO}_4$ και $[\text{Bmim}]\text{HSO}_4$ αποτελούν καλούς διαλύτες για το La_2O_3 , αλλά λιγότερο αποτελεσματικούς, σε σύγκριση με το ιοντικό υγρό $[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$. Η αναποτελεσματικότητα αυτή, αναφέρεται στην αδυναμία επίτευξης της διαλυτότητας του La_2O_3 στα προαναφερόμενα ιοντικά υγρά και συνδέεται με τη δημιουργία ιδιαίτερα ιξωδών συστημάτων κατά τη διεργασία και την πρακτική δυσκολία της ανάδευσής τους.
2. Η αντίδραση που πραγματοποιείται στο σύστημα $[\text{Emim}]\text{HSO}_4 / \text{La}_2\text{O}_3$ σε θερμοκρασία $210\text{ }^\circ\text{C}$ είναι ταχύτατη, αφού επιτυγχάνεται πλήρης διάλυση του

La_2O_3 που προστίθεται στο ιοντικό υγρό, σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα (30 min). Αντιθέτως, το ιοντικό υγρό $[\text{Bmim}]\text{HSO}_4$ δεν παρουσιάζει την ίδια θετική συμπεριφορά κατά τη διάλυση του La_2O_3 . Στο $[\text{Bmim}]\text{HSO}_4$, διαλύθηκε ποσοστό 96% της ποσότητας του La_2O_3 που προστέθηκε, παρόλο που η διάρκεια του σχετικού πειράματος υπερπολλαπλασιάστηκε (24 h), σε σύγκριση με το αντίστοιχο πείραμα που έγινε με το $[\text{Emim}]\text{HSO}_4$.

3. Η διάλυση του La_2O_3 στο $[\text{Emim}]\text{HSO}_4$ ευνοείται σε υψηλές θερμοκρασίες, μεγαλύτερες των $150\text{ }^\circ\text{C}$, λόγω της σημαντικής μείωσης του ιξώδους του ιοντικού υγρού που συμβαίνει στις υψηλές θερμοκρασίες. Η μείωση αυτή, καθιστά αποτελεσματικότερη τη διαβροχή των κόκκων του στερεού, ευνοώντας την διάλυσή του.

Συγκρίνοντας τα τρία ιοντικά υγρά που εξετάστηκαν για τη διάλυση του La_2O_3 , το $[\text{Hbet}][\text{Tf}_2\text{N}]$ φαίνεται να πλεονεκτεί, για τους ακόλουθους λόγους: (i) επιτυγχάνει τη διάλυση της μέγιστης δυνατής ποσότητας La_2O_3 , με βάση τη θεωρούμενη διαλυτότητα του, σε χαμηλή θερμοκρασία και σε μικρό χρονικό διάστημα, (ii) λειτουργεί ως ιονανταλλακτικό μέσον κατά τη διεργασία, καθώς φορτίζεται με μεταλλικά ιόντα και αποφορτίζεται από αυτά, με τη χρήση απλών υδατικών διαλυμάτων και (iii) είναι εύκολα διαχωρίσιμο από το νερό και τα υδατικά διαλύματα, διευκολύνοντας τη διαδικασία της αποφόρτισής του.

Βιβλιογραφικές Αναφορές

Abbott A. P. & McKenzie K. J. “Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals”, Physical Chemistry Chemical Physics, RCS Publishing, Vol. 8, pp. 4265–4279, 2006

Abbott A. P. , Frisch G., Hartley J.& Ryder K. S. “Processing of metals oxides using ionic liquids”, Green Chemistry Vol. 13, pp. 471-481, 2011

Austen Angell C., “Parallel Developments in Aprotic and Protic Ionic Liquids: Physical Chemistry and Application”, Acc. Chem. Res., Vol. 40, pp. 1228 -1236, 2007

Binnemans K., Lanthanides and Actinides in Ionic Liquids, 2006

Bünzli J.-C.G., “LANTHANIDES”, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley J. and Sons Ed., Vol. 14, pp. 1-30, 2012

Cardarellin F. , “Materials handbook” , Springer, pp. 422-432, 2008

Chum H. L., Koch V. R., Miller L.L. and Osteryoung R.A., J.Am. Chem. Soc.,97, 1975

Clare B., Sirwardana A. and MacFarlane D. R. “Synthesis, Purification and Characterization of Ionic Liquids”, Springer Publisher, pp. 17-18, 2009

Cotton S., Wilkinson G., “Advanced Inorganic chemistry”, 5th edn. Wiley Interscience, New York, 1988.

Earle M.J., Seddon R.K., “Ionic liquids: Green solvents for the future”, Rure Appl. Chem, Vol. 72, No7, pp. 1391-1393, 2002

Freemantle M., “Designer Solvents. Ionic liquids may boost clean technology development”, Chem. Eng. News 76 no. pp. 13 – 37, 1998

Freudenmann D.,Wolf S., Wolff M. & Feldmann C. , “Ionic Liquids: New Perspectives for Inorganic Synthesis”, Angewandte Chemie International Edition, Wiley Publishing, Vol. 50, pp. 11050 – 11060, 2011

Gale R.J., Gilbert B. and Osteryoung R.A., Inorg. Chem,17, 1978

Galinski M., Lewandowski A., Stepniak I., “Ionic liquids as electrolytes”, Electrochimica Acta Vol.51, pp. 5567–5580, 2006

Gambogi J., “Rare Earths”, U.S. Geological Survey, Mineral Commodity Summaries, January 2013

Gambogi J., Cordier D.J., “Rare earths,[advance release]”, 2010 Minerals Yearbook, USGS, September 2012

- Graenacher C., "Cellulose solution", US. Pat., 1934
- Hua Zhao and Sanjay V. Malhotra, "Applications of Ionic Liquids in organic synthesis", *Aldrichimica Acta*, vol 35, No 3, 2002
- J. S. Wilkes and C. L. Hussey, 'Selection of Cations for Ambient Temperature Chloroaluminate Molten Salts Using MNDO Molecular Orbital Calculations', FJSRL-TR-82-0002, Frank J. Seiler Research Laboratory Technical Report, 1982
- J. S. Wilkes and M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1992
- Johnson K.E., "What's an Ionic Liquid?", *The Electrochemical Society Interface*, Spring 2007
- Lopes L., Martinot L. and Michaux C. J., *Radionucl. Nucl. Chem.*, 1994
- Ma Zhen, Yu Jihong, Dai Sheng, «Preparation of Inorganic Materials Using Ionic Liquids», Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, pp. 261-285, 2010
- McGill I., "Rare Earth Elements", Johnson Matthey Technology Center, England, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, pp.1-46, 2005
- Mehdy H., Bodor A., Lantos D., Horvath I. T., De Vos D. E. and Binnemans K., *Org. Chem.*, 2007
- Mudring Anja-Verena and Tang Sifou, "Ionic Liquids for Lanthanide and Actinide Chemistry", Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, pp. 2569-2581, 2010
- Nockemann P., Thijs B., Parac-Vogt T., Van Hecke K., Van Meervelt L., Tinant B., Hartenbach I., Schleid T., Ngan V., Nguyen M. and Binnemans K., "Carboxyl-Functionalized Task-Specific Ionic Liquids for Solubilizing Metal Oxides", *Inorganic Chemistry*, Vol. 47, pp. 9987-9999, 2008
- Nockemann P., Thijs B., Pittois S., Thoen J., Glorieux C., Van Hecke K., Van Meervelt L., Kirchner B. and Binnemans K., "Task-Specific Ionic Liquid for Solubilizing Metal Oxides", *J. Phys. Chem. B* 110:20987-20992, 2006
- Olivier-Bourbigou H., Magna L., Morgan D., "Ionic Liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications", *Applied Catalysis A, General* 373, pp. 3-56, 2010
- Prasant S. Kulkarni, Luis C. Branco, Joao G. Crespo, M. Cristiana Nunes, Anabela Raymundo and Carlos A.M. Afonso, "Comparison of Physicochemical Properties of New Ionic Liquids Based on Imidazolium, Quaternary Ammonium, and Guanidium Cations", Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, pp. 8478-8488, 2007
- Rooney D., Jacquemin J., Gardas R., "Thermophysical Properties of Ionic Liquids", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, *Top. Curr Chem* Vol. 290, pp. 185-212, 2009

Stark A., Seddon K. R. "Ionic Liquids" , Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley J and Sons Ed. Vol. 26, pp. 836-902, 2007

Taubert A., "Heavy Elements in Ionic Liquids" , Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Top. Curr Chem Vol. 290, pp. 127-159, 2009

Tian Guo-cai, Li Jian, Hua Yi-xin, "Application of ionic liquids in hydrometallurgy of nonferrous metals", Trans. Nonferrous Met. Soc. China 20(2010), pp. 513-520, 2010

Tokuda H., Tsuzuki S., Susan M., Hayamizu K., Watanabe M., J. Phys. Chem, B110: 19593 , 2006

Tsuda T., Nohira T. and Ito Y., Electrochim. Acta, 2001

Walters A., Lusty P., Hill A., "Rare Earth Elements", Mineral commodity profile, British Geological Survey, November 2011

Wang C., Luo H. , Jiang D., Li H., & Dai S., "Carbon Dioxide Capture by Superbase-Derived Protic Ionic Liquids", Angewandte Chemie 122, pp. 6114 – 6117, 2010

Wasserscheid P. and Welton T. "Ionic Liquids in Synthesis". Wiley- VCH VERLAG & Co. KGaA Weinheim, pp. 1-6, 56-65,109-118. 2002

Wytze Meindersma G., Maase M., De Haan Andre B. "Ionic liquids", ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry, Willey-VCH Ed., Vol. 19, pp. 548-563, 2002

Zhao D., Liao Y., Zhang Z., "Toxicity of Ionic Liquids", Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, pp. 42-48, 2006

Βενετσάνου Α., "Ηλεκτρανάκτηση αλουμινίου από το ιοντικό ρευστό EMIM[HSO₄]: μια εναλλακτική πράσινη τεχνολογία για την παραγωγή αλουμινίου", Μεταπτυχιακή εργασία του προγράμματος «Περιβάλλον και Ανάπτυξη» ΕΜΠ, 2013

Δούκα Α., "Σύνθεση και μελέτη ιοντικών υγρών ως διαλύτες σε οργανικές αντιδράσεις και έλεγχος της βιοαποικοδομησιμότητάς τους". Διπλωματική εργασία της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, 2012

Λυμπεροπούλου Θ. , "Προσδιορισμός και ανάκτηση σπανίων γαιών από βωξίτες και ερυθρά ιλύ", Διδακτορική διατριβή της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, 1996

Μαρούλης Α.Ι., Χατζηαντωνίου Κ., Τσιτσιριδάκη Α. "Εναλλακτικοί διαλύτες, ιοντικοί διαλύτες" 2ο Πανελλήνιο Συμπόσιο «Πράσινη Χημεία και Βιώσιμη Ανάπτυξη», Συνεδριακό και Πολιτιστικό Κέντρο του Πανεπιστημίου Πατρών – Ρίο: 8-10 Μαρτίου, 2007

Πασχαλίδης Δ., "Σπάνιες Γαίες: Η πράσινη προσέγγιση", Μεταπτυχιακή εργασία του προγράμματος «Διδακτική της Χημείας και Νέες Εκπαιδευτικές Τεχνολογίες», Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2004

Πουλημένου Ν., “Εργαστηριακή διερεύνηση μιας νέας μεθόδου παραγωγής αλουμινίου με χρήση ιοντικών ρευστών”, Διπλωματική Εργασία της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών ΕΜΠ, 2012

Τσαραμπίδης Α., Περιοδικό: Επίκαιρα, Τεύχος 177, 2013

Διαδικτυακοί Τόποι

<http://el.wikipedia.org/wiki/Λανθάνιο>

<http://el.wikipedia.org/wiki/Δημήτριο>

<http://el.wikipedia.org/wiki/Πρασεοδύμιο>

<http://el.wikipedia.org/wiki/Νεοδύμιο>

<http://el.wikipedia.org/wiki/Σαμάριο>

<http://el.wikipedia.org/wiki/Ευρώπιο>

<http://el.wikipedia.org/wiki/Γαδολίνιο>

<http://el.wikipedia.org/wiki/Τέρβιο>

<http://el.wikipedia.org/wiki/Δυσπρόσιο>

<http://el.wikipedia.org/wiki/Ολμιο>

<http://el.wikipedia.org/wiki/Ερβιο>

<http://el.wikipedia.org/wiki/Θούλιο>

<http://el.wikipedia.org/wiki/Υτέρβιο>

<http://el.wikipedia.org/wiki/Λουτέτσιο>

<http://el.wikipedia.org/wiki/Υτριο>

<http://el.wikipedia.org/wiki/Σκάνδιο>