



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ - ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
(Δ.Π.Μ.Σ.) "ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ"

**ΗΛΕΚΤΡΑΝΑΚΤΗΣΗ ΑΛΟΥΝΙΝΙΟΥ
ΑΠΟ ΤΟ ΙΟΝΤΙΚΟ ΡΕΥΣΤΟ $EMIM[HSO_4]$:
ΜΙΑ ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΗ ΠΡΑΣΙΝΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ**

Βενετσάνου Αφροδίτη, Χημικός Μηχανικός ΕΜΠ

Μεταπτυχιακή Εργασία η οποία υποβάλλεται
για μερική εκπλήρωση των απαιτήσεων για το
Διεπιστημονικό-Διατμηματικό Δίπλωμα Ειδίκευσης
του Δ.Π.Μ.Σ. του Ε.Μ. Πολυτεχνείου
«Περιβάλλον και Ανάπτυξη»

Αθήνα, Μάρτιος 2013

**Περιβάλλον
και
Ανάπτυξη**

Επιβλέπουσα: Επίκουρη Καθηγήτρια Ε. Ρεμουντάκη

Επιτροπή παρακολούθησης:

Επίκουρη Καθηγήτρια Ε. Ρεμουντάκη

Αναπληρωτής Καθηγητής Δ. Πάνιας

Επίκουρος Καθηγητής Δ. Δαμίγος

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία με θέμα «Ηλεκτρανάκτηση αλουμινίου από το ιοντικό ρευστό EMIM[HSO₄]: μια εναλλακτική πράσινη τεχνολογία για την παραγωγή αλουμινίου» πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο του Διεπιστημονικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών (Δ.Π.Μ.Σ.) «Περιβάλλον και Ανάπτυξη» του Ε.Μ.Π., στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας του Ε.Μ.Π.

Η ερευνητική αυτή εργασία είχε ως στόχο τη διερεύνηση της ηλεκτρανάκτησης του αλουμινίου από το ιοντικό ρευστό [EMIM]HSO₄, καθώς από τη βιβλιογραφία υπάρχουν δεδομένα που καταδεικνύουν ότι μία τέτοια μέθοδος μπορεί να αποτελέσει μια πολύ ενδιαφέρουσα εναλλακτική για τις τεχνολογίες που εφαρμόζονται μέχρι σήμερα στη βιομηχανία, καθώς θα είναι οικονομικά αποδοτικότερη και περιβαλλοντικά φιλικότερη.

Η εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας σε ένα καινοτόμο πεδίο έρευνας, μου έδωσε την ευκαιρία να αποκτήσω νέες γνώσεις και εμπειρίες. Η επίτευξη των υψηλών στόχων που τέθηκαν, και η ολοκλήρωση της διπλωματικής εργασίας απαιτήσε επίπονη προσπάθεια όχι μόνο από εμένα, αλλά και από όλους όσους με βοήθησαν σε αυτή την πορεία. Έτσι, για την πραγματοποίηση της παρούσας εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω:

Την τριμελή επιτροπή:

Την επιβλέπουσά μου, κ. Εμμανουέλλα Ρεμουντάκη, Επίκουρη Καθηγήτρια ΕΜΠ για την ανάθεση και την υποστήριξη του θέματος.

Τον κ. Δημήτριο Πάνια, Αναπληρωτή Καθηγητή ΕΜΠ, για το χρόνο που αφιέρωσε, τις εύστοχες παρατηρήσεις και υποδείξεις. Η πορεία μου μέχρι το τέλος θα ήταν διαφορετική χωρίς την ανεκτίμητη συμβολή του.

Τον κ. Δημήτριο Δαμίγο, Επίκουρο καθηγητή ΕΜΠ, που διεύρυνε την οπτική μου για τα περιβαλλοντικά ζητήματα.

Την ερευνητική ομάδα του εργαστηρίου Μεταλλουργίας του ΕΜΠ και ιδιαιτέρως την κυρία Ιωάννα Γιαννοπούλου, ερευνήτρια Ε.Μ.Π. για τη βοήθεια και τις συμβουλές της κατά την εκπόνηση των πειραμάτων.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την ψυχική συμπαράσταση σε αυτή την προσπάθεια.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	1
ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΙΝΑΚΩΝ	6
ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ	6
ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	8
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	9
ABSTRACT	10
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	11

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 14

1.1.ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ ΣΤΗΝ 14

ΗΛΕΚΤΡΟΑΠΟΘΕΣΗ ΤΟΥ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ

1.1.1.Γενικά	14
1.1.2. Περιβαλλοντικές συνέπειες της συμβατικής παραγωγής αλουμινίου	17
1.1.3. Περιβαλλοντική επίδραση των ιοντικών ρευστών	19
1.1.4. Οικονομική αποτίμηση	20
1.1.5.Αποτίμηση της διερεύνησης εφαρμογής των ιοντικών ρευστών στην ηλεκτροαπόθεση του αλουμινίου	21

1.2. ΙΟΝΤΙΚΑ ΡΕΥΣΤΑ 23

1.2.1. Γενικά	23
1.2.2. Δομή	24
1.2.3. Ιδιότητες	26
1.2.4. Σύνθεση ιοντικών ρευστών	30
1.2.5. Εφαρμογές των ιοντικών ρευστών	32

1.3.ΒΑΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ ΩΣ 35

ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

1.3.1. ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ	35
1.3.1.1. Γενικά	35
1.3.1.2.Η αγωγιμότητα στα υγρά διαλύματα	36
1.3.1.3.Μέθοδοι μέτρησης αγωγιμότητας διαλυμάτων	37

1.3.1.4.Ιοντική Αγωγιμότητα	38
1.3.1.5.Θεωρητικά μοντέλα υπολογισμού της αγωγιμότητας	40
1.3.1.6.Συμπεριφορά αγωγιμότητας ιοντικών ρευστών της οικογένειας του ιμιδαζολίου	45
1.3.1.7.Συμπεριφορά αγωγιμότητας [Emim]HSO ₄	51
1.3.2. ΙΞΩΔΕΣ	54
1.3.2.1.Γενικά	54
1.3.2.2.Μέθοδοι μέτρησης του ιξώδους	55
1.3.2.3.Θεωρητικά μοντέλα υπολογισμού του ιξώδους	58
1.3.2.4.Ιξώδες ιοντικών ρευστών	60
1.3.2.5.Ιξώδες ιοντικών ρευστών της οικογένειας του ιμιδαζολίου	61
1.3.2.6.Συμπεριφορά ιξώδους EMIM[HSO ₄]	63
1.3.3. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟ ΠΑΡΑΘΥΡΟ	64
1.3.3.1.Γενικά	64
1.3.3.2.Προσδιορισμός ηλεκτροχημικού παραθύρου ιοντικών ρευστών	66
1.3.3.3.Παράγοντες που επηρεάζουν το ηλεκτροχημικό παράθυρο	68
1.3.3.4.Ηλεκτροχημικό παράθυρο των ιοντικών ρευστών της οικογένειας του ιμιδαζολίου	71
1.3.4. ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΑ	73
1.3.4.1. Γενικά για τις ηλεκτροαναλυτικές μεθόδους	73
1.3.4.2.Οργανολογία	73
1.3.4.3.Ηλεκτροχημικές δράσεις	76
1.3.4.4.Κατάταξη ηλεκτροχημικών τεχνικών	78
1.3.4.5.Τύποι βολταμμετρίας	78
1.3.4.6.Βολταμμογραφήματα	79
1.3.4.7.Ερμηνεία βολταμμογραφημάτων	81

<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</u>	85
2.1. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΙΟΝΤΙΚΟΥ ΡΕΥΣΤΟΥ	85
2.2. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ [EMIM]HSO ₄ / Al ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ	90
2.3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΑΣ	93
2.3.1. Προετοιμασία διαλυμάτων	93
2.3.2. Πειράματα γραμμικής βολταμετρίας για το [EMIM]HSO ₄	93
2.3.3. Πειράματα γραμμικής βολταμετρίας για το διάλυμα [EMIM]HSO ₄ / Al συγκέντρωσης 100,5 ppm σε [Al]	98
2.3.4. Πειράματα γραμμικής βολταμετρίας για το διάλυμα [EMIM]HSO ₄ / Al συγκέντρωσης 962 ppm σε [Al]	100
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ, ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ</u>	102
3.1.ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ	102
3.2.ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΑΣ	104
3.3.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ	108
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	109

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1: Συγκριτικός πίνακας ιδιοτήτων οργανικών διαλυτών και ιοντικών ρευστών	30
Πίνακας 2: Ειδική ιοντική αγωγιμότητα και γραμμομοριακή αγωγιμότητα των αλάτων του ιμιδαζολίου στους 25 °C	46
Πίνακας 3: Ιοντική αγωγιμότητα ιοντικών ρευστών που περιέχουν άλατα του λιθίου στους 25 °C	47
Πίνακας 4: Βασικές ιδιότητες ιοντικών ρευστών της οικογένειας του ιμιδαζολίου	48
Πίνακας 5: Παράμετροι εξίσωσης VFT για δεδομένα ιξώδους ιοντικών ρευστών	60
Πίνακας 6: Ιξώδες ιοντικών ρευστών και άλλων διαλυτών σε θερμοκρασία δωματίου (25 °C)	61
Πίνακας 7: Τιμές ηλεκτροχημικών παραθύρων για διάφορα ιοντικά ρευστά	65
Πίνακας 8: Τιμές ηλεκτροχημικών παραθύρων για διάφορα ιοντικά ρευστά	71
Πίνακας 9: Τιμές ηλεκτροχημικών παραθύρων ιοντικών ρευστών που χρησιμοποιούνται συνήθως ως διαλύτες	72
Πίνακας 10: Βασικά χαρακτηριστικά βολταμογραφήματος	82
Πίνακας 11: Μετρήσεις πυκνότητας και ιξώδους για το [Emim]HSO ₄ .	88
Πίνακας 12: Μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας [Emim]HSO ₄	89
Πίνακας 13: Μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας [EMIM]HSO ₄ / Al	91
Πίνακας 14: Μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας [Emim]HSO ₄ και [EMIM]HSO ₄ / Al	92

ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Μερικά ευρέως χρησιμοποιούμενα συστήματα ιοντικών ρευστών	24
Εικόνα 2: Παραδείγματα πλήρως διαλυτού και πλήρως αδιάλυτου ιοντικού ρευστού στο νερό	29
Εικόνα 3: Δομή του πρωτικού ιοντικού ρευστού 2-imidazolidone-CF ₃ COOH	31
Εικόνα 4: Δομές ορισμένων απρωτικών ιοντικών ρευστών	32
Εικόνα 5: Αγωγιμόμετρο	36
Εικόνα 6: Τριχοειδή ιξωδόμετρα Ostwald (A) και Cannon-Fenske (B)	56
Εικόνα 7: Σύστημα τριών ηλεκτροδίων : (1) ηλεκτρόδιο εργασίας, (2) βοηθητικό ηλεκτρόδιο, (3) ηλεκτρόδιο αναφοράς	74
Εικόνα 8: Ροή ηλεκτρονίων σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα	77
Εικόνα 9: Το ιοντικό ρευστό [Emim]HSO ₄	85
Εικόνα 10: Δομή του ιοντικού ρευστού [Emim]HSO ₄	85
Εικόνα 11 : Διάταξη μέτρησης πυκνότητας του [Emim]HSO ₄	86
Εικόνα 12: Διάταξη μέτρησης ιξώδους του [Emim]HSO ₄	87

ΠΙΝΑΚΑΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1: Σύγκριση ιοντικού διαλύματος και ιοντικού ρευστού	25
Σχήμα 2: Εξάρτηση σημείου τήξεως ανάλογα με το μέγεθος της αλκυλικής αλυσίδας στα 1-άλκυλ-3-μεθυλιμιδαζολικά άλατα.	28
Σχήμα 3: Διάγραμμα ιξώδους-αγωγιμότητας για τα ιοντικά ρευστά του πίνακα 4	42
Σχήμα 4: Το διάγραμμα Walden για τα ιοντικά ρευστά του πίνακα 4	43
Σχήμα 5: Παραδείγματα καμπυλών Arrhenious για την αγωγιμότητα που εξαρτάται από τη θερμοκρασία [EMIM][BF ₄] (κύκλοι), [EMIM][(CF ₃ SO ₂) ₂ N] (τετράγωνα), [PMMIM][(CF ₃ SO ₂) ₂ N] (ρόμβοι)	44
Σχήμα 6 : Τιμές αγωγιμότητας σαν συνάρτηση του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για δεδομένα που αφορούν τα [Cnmim][BF ₄] ILs	50
Σχήμα 7: Θεωρητική καμπύλη VFT για το [Emim]HSO ₄	51
Σχήμα 8: Διάγραμμα θερμοκρασίας αγωγιμότητας για ορισμένα ιοντικά ρευστά της οικογένειας του ιμιδαζολίου	52
Σχήμα 9: Διάγραμμα θερμοκρασίας-αγωγιμότητας για το [Emim]HSO ₄ κατά τους Zhang Yi et al.	53
Σχήμα 10: Εξάρτηση της αγωγιμότητας του [Emim]HSO ₄ από το ιξώδες και τη θερμοκρασία κατά τους Gao et al.	53
Σχήμα 11: Διαγράμματα Arrhenious για το ιξώδες ορισμένων ιοντικών ρευστών	59
Σχήμα 12: Ιξώδες ορισμένων συνήθων ιοντικών ρευστών στους 298 K σαν εξάρτηση του μήκους της αλυσίδας	62
Σχήμα 8: Διάγραμμα ιξώδους-αγωγιμότητας για ορισμένα ιοντικά ρευστά της οικογένειας του ιμιδαζολίου	63
Σχήμα 14: Διάγραμμα θερμοκρασίας-ιξώδους για το [Emim]HSO ₄ κατά τους Zhang Yi et al.	64
Σχήμα 15: Τυπικό γραμμικό βολταμογράφημα ιοντικών ρευστών θερμοκρασίας δωματίου. Επισημαίνονται δύο ξεχωριστά βολταμογραφήματα	67
Σχήμα 16: Μεταβολή εφαρμοζόμενου δυναμικού με το χρόνο σε πείραμα κυκλικής βολταμετρίας	79
Σχήμα 17: Γραμμικά βολταμογραφήματα σε διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης του δυναμικού, υ, για την δράση R→O+ ne ⁻ .	80
Σχήμα 18: Κυκλικό βολταμογράφημα της ίδιας δράσης (τα βέλη δείχνουν τη φορά της σάρωσης)	81
Σχήμα 19: Μεταβολή της συγκέντρωσης του αντιδρώντος R με την απόσταση από το ηλεκτρόδιο εργασίας σε διάφορες τιμές δυναμικού (βλ. Σχ.17) για πείραμα μη σταθερής κατάστασης.	83
Σχήμα 20: Μεταβολή της συγκέντρωσης του αντιδρώντος R με την απόσταση από το ηλεκτρόδιο εργασίας σε διάφορες τιμές δυναμικού (βλ. Σχ.17) για πείραμα σταθερής κατάστασης.	83
Σχήμα 21: Μελέτη θερμικής διάσπασης [Emim]HSO ₄	88
Σχήμα 22: Διάγραμμα αγωγιμότητας-θερμοκρασίας EMIM[HSO ₄]	90
Σχήμα 23: Διάγραμμα αγωγιμότητας-θερμοκρασίας EMIM[HSO ₄]/Al	92
Σχήμα 24: Ανοδικές σαρώσεις LSV για το EMIM[HSO ₄]	94
Σχήμα 25: Καθοδικές σαρώσεις LSV για το EMIM[HSO ₄]	95
Σχήμα 26: Προσδιορισμός E _{Al} για το EMIM[HSO ₄]	96
Σχήμα 27: Προσδιορισμός E _{Cl} για το EMIM[HSO ₄]	97
Σχήμα 28: Ανοδικές σαρώσεις LSV διαλύματος 100,5 ppm σε Al	98
Σχήμα 29: Καθοδικές σαρώσεις LSV διαλύματος 100,5 ppm σε Al	99
Σχήμα 30: Ανοδικές σαρώσεις LSV διαλύματος 962 ppm σε Al	100

Σχήμα 31: Καθοδικές σαρώσεις LSV διαλύματος 962 ppm σε Al	101
Σχήμα 32: Συγκριτικά διαγράμματα δεδομένων αγωγιμότητας	103
Σχήμα 33: Σύγκριση καθοδικών σαρώσεων ΠL, αραιού και πυκνού διαλύματος ΠL/Al	104
Σχήμα 34: Σύγκριση καθοδικών σαρώσεων ΠL, και αραιού διαλύματος ΠL/Al	105
Σχήμα 35: Σύγκριση καθοδικών σαρώσεων ΠL, και πυκνού διαλύματος ΠL/Al	106

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε με στόχο τη διερεύνηση της ηλεκτρανάκτησης του αλουμινίου από το ιοντικό ρευστό [EMIM]HSO₄ (όξινο θειικό άλας του 1-αιθυλο-3-μέθυλο-ιμιδαζόλιου, 1-Ethyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate).

Στη βιομηχανία, για την παραγωγή του αλουμινίου χρησιμοποιείται η μέθοδος Hall-Heroult μια διαδικασία ιδιαίτερα ενεργοβόρος, και με σημαντικές αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Τα αποτελέσματα των ερευνών που έχουν γίνει, δείχνουν ότι η εφαρμογή των ιοντικών ρευστών στην παραγωγή αλουμινίου αποτελεί μια πολύ ενδιαφέρουσα εναλλακτική για τις τεχνολογίες που εφαρμόζονται μέχρι σήμερα, κάτι που αποτέλεσε και το έναυσμα για την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Τα ιοντικά ρευστά είναι υγρά άλατα σε ένα μεγάλο εύρος θερμοκρασιών που περιλαμβάνει και τη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Θεωρούνται ιδανικοί διαλύτες λόγω της χαμηλής τάσης ατμών, του χαμηλού σημείου τήξης και της καλής διαλυτικής τους δράσης. Επίσης, έχουν χημική και φυσική σταθερότητα και μικρή τοξικότητα.

Για τα πειράματα που διεξήχθησαν χρησιμοποιήθηκε το ιοντικό ρευστό [EMIM]HSO₄. Αρχικά, έγινε ο χαρακτηρισμός του με μέτρηση της πυκνότητας, του ιξώδους και της ηλεκτρικής του αγωγιμότητας σε διάφορες θερμοκρασίες, και προσδιορίστηκε η θερμοκρασία διάσπασης του. Ακολούθως παρασκευάστηκαν διαλύματα [EMIM]HSO₄ / Al συγκεκριμένων συγκεντρώσεων και μελετήθηκε η ηλεκτρική αγωγιμότητα του συστήματος [EMIM]HSO₄ / Al σε διάφορες θερμοκρασίες. Τέλος, μελετήθηκε η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του ιοντικού ρευστού [EMIM]HSO₄ και του συστήματος [EMIM]HSO₄ / Al με τη χρήση γραμμικής βολταμετρίας. Από τα πειράματα αυτά, φάνηκε ότι υπάρχουν ενδείξεις για το ότι είναι εφικτή η ηλεκτρανάκτηση του αλουμινίου από το ιοντικό ρευστό EMIM[HSO₄] και μάλιστα σε συνθήκες θερμοκρασίας δωματίου.

ABSTRACT

The objective of the present diploma thesis was the investigation of the electrodeposition of aluminium from the ionic liquid [EMIM]HSO₄ (1-Ethyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate).

In industry, for the production of aluminium is being used the Hall-Heroult process, which is known to be highly energy consuming and has significant adverse environmental impacts. The result of the investigations carried out, show that the application of ionic liquids in the production of aluminium is a very interesting alternative to the technologies applied today, which was the motivation for preparing this thesis.

Ionic liquids are liquid salts in a wide temperature range that includes room temperature. They are considered to be ideal solvents because of their low vapor pressure, low melting point and good solvating action. In addition, they exhibit good chemical and physical stability and low toxicity.

For the experiments that were carried out was used the ionic liquid [EMIM]HSO₄. Initially was made the characterization of the ionic liquid by measuring its density, viscosity and electrical conductivity at various temperatures, and by the determination of its decomposition temperature. Then were prepared solutions of [EMIM]HSO₄ / Al with specific concentrations and was investigated the electrical conductivity of the system [EMIM]HSO₄ / Al at different temperatures. Finally was investigated the electrochemical behavior of the ionic liquid [EMIM]HSO₄ and the system [EMIM]HSO₄ / Al using linear scan voltammetry. From these experiments was shown that there are indications that it is possible the electrodeposition of aluminium from the ionic liquid [EMIM]HSO₄ even at room temperature conditions.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το αλουμίνιο είναι ένα από τα πιο δημοφιλή υλικά στις βιομηχανίες αυτοκινήτων, αεροπλάνων, πλοίων, τροφίμων, συσκευασίας κυρίως λόγω του μικρού βάρους του και της αντοχής του στη διάβρωση. Η ετήσια παραγωγή αυτού του μετάλλου αυξάνεται κατά 2% ετησίως. Η τεχνολογία παραγωγής αλουμινίου που εφαρμόζεται σε μια βιομηχανία βασίζεται στην ηλεκτροαπόθεσή του μέσα από τήγμα κρυσταλλικού, και είναι η μέθοδος Hall-Heroult. Αυτή η διαδικασία θεωρείται πολύ ενεργοβόρος και έχει αποδειχτεί ότι έχει σημαντικές αρνητικές περιβαλλοντικές επιπτώσεις. Για το λόγο αυτό γίνονται προσπάθειες εύρεσης μιας νέας μεθόδου για την παραγωγή του, που θα είναι οικονομικά αποδοτικότερη και περιβαλλοντικά φιλικότερη.

Τα αποτελέσματα των ερευνών που έχουν γίνει, δείχνουν ότι η εφαρμογή των ιοντικών ρευστών στην παραγωγή αλουμινίου αποτελεί μια πολύ ενδιαφέρουσα εναλλακτική για τις τεχνολογίες που εφαρμόζονται μέχρι σήμερα στη βιομηχανία.

Τα ιοντικά ρευστά είναι υγρά άλατα σε μία περιοχή θερμοκρασιών από $-85\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως $223\text{ }^{\circ}\text{C}$, ενώ τα συνηθισμένα άλατα είναι υγρά μόνο στη θερμοκρασία τήξεώς τους, που είναι αρκετά υψηλή (π.χ. NaCl με σ. τ. $801\text{ }^{\circ}\text{C}$ και LiCl με σ. τ. $604\text{ }^{\circ}\text{C}$). Για τις περισσότερες εφαρμογές χρησιμοποιούνται ιοντικά ρευστά στην περιοχή θερμοκρασιών από $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ έως $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, ενώ μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα ιοντικά ρευστά που είναι υγρά κοντά στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μία εξαιρετική ιδιότητά τους είναι ότι έχουν μικρή τάση ατμών, οπότε δεν μπορούν να εξατμιστούν και να οδηγήσουν σε εκπομπές συστατικών στο περιβάλλον. Έτσι, θεωρούνται ιδανικοί διαλύτες. Επίσης, έχουν μεγάλη περιοχή θερμοκρασιών υγρής κατάστασης, είναι χημικά και φυσικά σταθερά, με χαμηλή τοξικότητα.

Συνεπώς, παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον η πειραματική διερεύνηση μιας νέας, πράσινης τεχνολογίας παραγωγής αλουμινίου, με τη χρήση ιοντικών ρευστών, κάτι που αποτέλεσε και το έναυσμα για την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Για τα πειράματα που διεξήχθησαν χρησιμοποιήθηκε το ιοντικό ρευστό $[\text{EMIM}]\text{HSO}_4$ (όξινο θειικό άλας του 1-αιθυλο-3-μέθυλο-ιμιδαζόλιου, 1-Ethyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate) τα οποία έγιναν ως εξής:

1. Χαρακτηρισμός του ιοντικού ρευστού [EMIM]HSO₄. Συγκεκριμένα, μετρήθηκαν η πυκνότητα και το ιξώδες του σε διάφορες θερμοκρασίες, προσδιορίστηκε η θερμοκρασία διάσπασης και μελετήθηκε η συμπεριφορά της ηλεκτρικής του αγωγιμότητας σε σχέση με τη θερμοκρασία.
2. Παρασκευή διαλυμάτων [EMIM]HSO₄ / Al συγκεκριμένων συγκεντρώσεων και μελέτη της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του συστήματος [EMIM]HSO₄ / Al.
3. Μελέτη ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς του ιοντικού ρευστού [EMIM]HSO₄ και του συστήματος [EMIM]HSO₄ / Al με τη χρήση γραμμικής βολταμμετρίας. Από τα πειράματα αυτά, φάνηκε ότι υπάρχουν σημαντικές ενδείξεις για το ότι είναι εφικτή η ηλεκτρανάκτηση του αλουμινίου από το ιοντικό ρευστό EMIM[HSO₄] και μάλιστα σε συνθήκες θερμοκρασίας δωματίου.

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει την ακόλουθη δομή:

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1:ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα υπάρχοντα δεδομένα που αφορούν την έρευνα που έχει γίνει μέχρι τώρα για τα ιοντικά ρευστά, και την εφαρμογή τους για την ηλεκτρανάκτηση του αλουμινίου καθώς και στοιχεία για τη βολταμμετρία., καθώς στα πειράματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκε η γραμμική βολταμμετρία..

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο πειραματικό μέρος, περιγράφεται η διαδικασία χαρακτηρισμού του ιοντικού ρευστού EMIM[HSO₄],η παρασκευή των διαλυμάτων [EMIM]HSO₄ / Al και η μελέτη της αγωγιμότητας του συστήματος αυτού, καθώς και η μελέτη της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς του ιοντικού ρευστού [EMIM]HSO₄ και του συστήματος [EMIM]HSO₄ / Al με τη χρήση γραμμικής βολταμμετρίας.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ, ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Εδώ, γίνεται η παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων αγωγιμότητας και βολταμμετρίας όσον αφορά το προς μελέτη σύστημα. Επίσης προκύπτουν τα συμπεράσματα της παρούσης διπλωματικής εργασίας, και οι προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Περιλαμβάνει τις βιβλιογραφικές αναφορές και τους δικτυακούς τόπους που χρησιμοποιήθηκαν στη διπλωματική εργασία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1.ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ ΣΤΗΝ ΗΛΕΚΤΡΟΑΠΟΘΕΣΗ ΤΟΥ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ

1.1.1.Γενικά

Ο φυσικός πόρος για την πρωτογενή παραγωγή αλουμινίου είναι το μέταλλευμα του βωξίτη. Η παραγωγή του αλουμινίου περιλαμβάνει δύο βασικά στάδια: την παραγωγή αλουμίνιας από βωξίτη με τη μέθοδο Bayer και ακολούθως την εξαγωγή του αλουμινίου από την αλουμίνα με την ηλεκτρολυτική μέθοδο Hall-Heroult. Στη μέθοδο Hall-Heroult η αλουμίνα διαλύεται σε λουτρό τετηγμένου κρυσταλλικού (Na₃AlF₆) 1000 °C από το οποίο αποτίθεται κατά μήκος των ηλεκτροδίων άνθρακα με την επιβολή ηλεκτρικού ρεύματος.

Τα ενεργειακά κόστη αυτής της διαδικασίας είναι πολύ υψηλά και επιπλέον, υπάρχουν επιπλέον κόστη που σχετίζονται με την παραγωγή του αλουμινίου και με τους κανονισμούς για την προστασία του περιβάλλοντος. Μπορούν να διαχωριστούν σε δύο ρεύματα: πρώτον είναι το αέριο υδροφθορικό οξύ (HF) και οι αέριες εκπομπές φθοριδίων εξαιτίας της αντίδρασης υδρόλυσης κατά τη διαδικασία της ηλεκτροαπόθεσης. Αυτό μπορεί να εμποδιστεί πλήρως είτε με ανταλλαγή των οξειδίων που φέρουν υγρασία με άνυδρα είτε με την απομάκρυνση των διαλυμάτων που περιέχουν φθόριο. Διαφορετικά μπορεί να μειωθεί κατασκευάζοντας αποτελεσματικότερα τις συσκευές παγίδευσης των αερίων. Ένα άλλο περιβαλλοντικό ζήτημα είναι η εκπομπή διοξειδίου του άνθρακα κατά την παραγωγική διαδικασία. Υπολογίστηκε ότι παράγεται περισσότερο CO₂ παρά αλουμίνιο από μια μονάδα μάζας του μεταλλεύματος. Εξαιτίας αυτών των παραγόντων, διεξάγεται εκτεταμένη έρευνα από αρκετές ερευνητικές ομάδες για την εύρεση ενός καλύτερου ηλεκτρολύτη, ο οποίος θα επιτρέπει την απόθεση του αλουμινίου σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, χωρίς το σχηματισμό επιβλαβών ουσιών .

Η ηλεκτροαπόθεση από υδατικά διαλύματα είναι γνωστό ότι είναι ανεφάρμοστη εξαιτίας του δυναμικού αναγωγής του αλουμινίου και το σχηματισμό υδρογόνου κατά τη διαδικασία. Οι οργανικοί διαλύτες, όπως οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες ή οι

αιθέρες προτάθηκαν ως αντικαταστάτες του κρυολίθου αλλά δεν κρίθηκαν ανώτεροι εξαιτίας της χαμηλής τους αγωγιμότητας, του σχετικά στενού ηλεκτροχημικού τους παραθύρου και του ρίσκου αυτανάφλεξης και έκρηξης. Επιπλέον, υφίστανται περιβαλλοντικά θέματα που σχετίζονται με την εφαρμογή των πτητικών οργανικών ενώσεων [volatile organic compounds (VOC's)] στη βιομηχανία καθώς υπολογίζεται ότι ετησίως απελευθερώνονται 20 δισεκατομμύρια κιλά VOC's στην ατμόσφαιρα.

Τη δεκαετία του 1980, προτάθηκε η εφαρμογή ενός νέου τύπου διαλυτών για την βιομηχανία παραγωγής αλουμινίου, τα ιοντικά ρευστά (ILs), κάτι που διερευνάται μέχρι σήμερα.

Τα ιοντικά ρευστά έχουν σημεία τήξης συνήθως κάτω των 100 °C εξαιτίας των μεγάλων μη συμμετρικών οργανικών κατιόντων. Αν αντικαταστήσουν τον κρυόλιθο, μπορούν να συνεισφέρουν σημαντικά στη μείωση της κατανάλωσης ενέργειας στη διαδικασία παραγωγής του αλουμινίου. Επιπροσθέτως τα ιοντικά ρευστά έχουν ένα αξιοσημείωτα ευρύ ηλεκτροχημικό παράθυρο συχνά μέχρι 5V. Αυτή η ιδιότητα τα καθιστά ιδιαιτέρως κατάλληλα για την ηλεκτροαπόθεση των μετάλλων και των ημιαγωγών καθώς δεν υφίστανται ούτε αναγωγή ούτε οξείδωση στο αντίστοιχο εύρος δυναμικού. Άλλα πλεονεκτήματα της εφαρμογής των ILs στη διαδικασία παραγωγής του αλουμινίου είναι: καλές ιδιότητες διαλύτη που επιτρέπουν υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων εντός του ηλεκτρολύτη, χαμηλή τάση ατμού που περιορίζει τις απώλειες και τη μόλυνση του αέρα, και καλή θερμική και χημική σταθερότητα.

Η πρώτη αναφορά στη βιβλιογραφία για ηλεκτροαπόθεση αλουμινίου από ιοντικά ρευστά ήταν η χρήση των λεγόμενων ιοντικών ρευστών πρώτης γενιάς, τα οποία είναι ένας συνδυασμός $AlCl_3$ και οργανικών χλωριδίων (π.χ. υποκατεστημένο πυριδίνιο και χλωρίδια ιμιδαζολίου). Το κύριο μειονέκτημα αυτών των διαλυτών ήταν η υγροσκοπική φύση τους εξαιτίας της οποίας η συνολική διαδικασία έπρεπε να διεξάγεται σε ατμόσφαιρα αδρανών αερίων. Επιπλέον το κατιόν πυριδινίου είναι ευαίσθητο σε αναγωγή, κι έτσι περιορίζεται το ηλεκτροχημικό παράθυρο των ILs που βασίζονται στο πυριδίνιο. Κάποιες ερευνητικές ομάδες προσπάθησαν να αλλάξουν το ανιόν με ένα σταθερότερο: τετραφθοροβορικό (BF_4^-) ή εξαφθοροφωσφορικό (PF_6^-). Δυστυχώς αποδείχτηκε ότι αυτά απελευθερώνουν HF μετά την έκθεσή τους σε υγρασία. Τα ILs τρίτης γενιάς – που περιλαμβάνουν περισσότερα υδροφοβικά κατιόντα, όπως για παράδειγμα: τριφθορομεθανοσουλφονικό, ($CF_3SO_3^-$), δι-

(τριφθορομεθυλοσουλφονυλ)αμίδιο $[(CF_3SO_2)_2N^-]$, ή τρι(τριφθορομεθανοσουλφόνυλο) μεθίδιο $[(CF_3SO_2)_3C^-]$, αποδίδουν καλής ποιότητας αποθέσεις αλουμινίου χωρίς ταυτόχρονη αποσύνθεση του διαλύτη ή τοξικά/επικίνδυνα παραπροϊόντα κατά την εξέλιξη της αντίδρασης. Επιπλέον η αγωγιμότητα των ILs που μπορούν να εφαρμοστούν στην βιομηχανία του αλουμινίου είναι κατά μία τάξη μεγέθους μικρότερη από αυτή του κρυολίθου, αλλά ακόμα υψηλότερη από αυτή του τετραυδροφουρανίου ή του τολουενίου. Παρά τη χαμηλή αγωγιμότητα η θερμοκρασία της διαδικασίας θα είναι δύο τάξεις μεγέθους χαμηλότερη απ' ότι με κρυόλιθο.

Γενικά θεωρείται ότι τα ILs, κυρίως αυτά που έχουν ως βάση το ιμιδαζόλιο και το πυριδίνιο είναι υποσχόμενοι διαλύτες για το αλουμίνιο και την παραγωγή άλλων μετάλλων σε ευρεία κλίμακα. Παρόλα αυτά υπάρχουν ακόμα μερικά προβλήματα που χρειάζεται να επιλυθούν πριν την ενσωμάτωσή τους στη βιομηχανία. Αυτά είναι κυρίως: το υψηλό κόστος της παραγωγής των ILs, η χαμηλότερη αγωγιμότητα που παρουσιάζουν συγκριτικά με τον κρυόλιθο όπως επίσης και η έλλειψη πληροφοριών για την περιβαλλοντική και τη χημική τους επίδραση. Ήδη υπάρχουν αρκετά διεθνή προγράμματα που έχουν ως στόχο την προστασία της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος εισάγοντας κανονισμούς που αφορούν την ασφαλή χρήση και διαχείριση των χημικών ουσιών. Η Ευρωπαϊκή Επιτροπή με το σύστημα REACH (Registration, Evaluation and Authorisation of Chemicals system) και η Ατζέντα 21 των Ηνωμένων Εθνών, είναι δύο από τους πιο σημαντικούς φορείς που προσπαθούν να συλλέξουν πληροφορίες για την περιβαλλοντική επίδραση, κινητικότητα, τοξικότητα, και την πιθανότητα μόλυνσης των χημικών που χρησιμοποιούνται στις βιομηχανικές διαδικασίες πριν την εφαρμογή τους. Αυτή η γνώση είναι αναγκαία για την παροχή καθορισμένου συνόλου πληροφοριών για τις ιδιότητες των χημικών ουσιών και τις πιθανές στρατηγικές διαχείρισης του κινδύνου.

1.1.2. Περιβαλλοντικές συνέπειες της συμβατικής παραγωγής αλουμινίου

Το πιο σημαντικό μειονέκτημα της συμβατικής Hall-Heroult μεθόδου είναι οι ενεργειακές της απαιτήσεις. Η θεωρητικά ελάχιστη ποσότητα ενέργειας που απαιτείται για την αναγωγή της αλουμίνας σε αλουμίνιο σύμφωνα με την ενθαλπία της αντίδρασης είναι 29.9 GJ/Mg για το Al. Παρόλα αυτά στις πραγματικές διαδικασίες παραγωγής αλουμινίου ανάλογα με την εφαρμοζόμενη τεχνολογία απαιτούνται 46-60 GJ/Mg . Οι υψηλές θερμοκρασίες που απαιτούνται για να παραμείνει ο κρυστάλλος τηγμένος είναι υπεύθυνες για το υψηλό ποσό ηλεκτρισμού που απαιτείται. Παρά το ότι από την εισαγωγή της μεθόδου το 1886 έχουν γίνει σημαντικές βελτιώσεις στην αποτελεσματικότητα της ενέργειας, οι συνεχώς αυξανόμενες τιμές του ηλεκτρισμού δεν επέτρεψαν τη δραστική μείωση του κόστους της παραγωγικής διαδικασίας.

Επίσης σημαντική είναι και η ρύπανση του περιβάλλοντος. Οι κύριοι αέριοι ρυπαντές από την παραγωγή του αλουμινίου που μπορεί να εισέλθουν στη ατμόσφαιρα είναι: φθορίδια, υπερφθοράνθρακες (perfluorocarbons - PFC), πίσσα, πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, διοξείδιο του θείου και άλλες ενώσεις που περιέχουν θείο, σκόνη, ενώσεις που περιέχουν μέταλλα, οξείδια του αζώτου, διοξείδιο και μονοξείδιο του άνθρακα. Για να μειωθεί η θερμοκρασία τήξης ενός λουτρού το φθοριούχο συστατικό, συχνά το AlF_3 , προστίθεται σε στοιχειομετρικό πλεόνασμα. Όσο μεγαλύτερο είναι το πλεόνασμα του AlF_3 τόσο υψηλότερη είναι και η εκπομπή των φθοριούχων στην ατμόσφαιρα. Η συνολική ποσότητα φθορίου που παράγεται από τις διαδικασίες ηλεκτροαπόθεσης κυμαίνονται από 20 kg - 40 kg F/Mg Al, ενώ μετά τον καθαρισμό των αποβλήτων αερίων αυτές οι τιμές μειώνονται στο 0,4 kg - 1,0 kg F/Mg Al. Άλλες επικίνδυνες ουσίες που προκύπτουν κατά τη διαδικασία της ηλεκτροαπόθεσης είναι οι υπερφθοράνθρακες, κυρίως το τετραφθορομεθάνιο και το εξαφθοροαιθάνιο που παράγονται με αναλογία 10:1. Μόλις παραχθούν, δε μπορούν να απομακρυνθούν από το αέριο ρεύμα με τις διαθέσιμες τεχνολογίες, και υπολογίζεται ότι ο χρόνος ζωής τους στην ατμόσφαιρα είναι 50.000 και 10.000 χρόνια αντίστοιχα. Τα λεγόμενα «ανοδικά φαινόμενα» , που είναι υπεύθυνα για το σχηματισμό τους, προκαλούνται από τη μείωση της ποσότητας της αλούμινας στο λουτρό κάτω από 1-2%. Καθώς η τάση αυξάνεται, προσεγγίζει την τιμή που είναι αρκετά υψηλή ώστε να προκαλέσει οξείδωση των φθοριούχων συστατικών που

βρίσκονται στο λουτρό στην άνοδο και να σχηματιστούν PFC. Τα ILs, που είναι κατάλληλα για την παραγωγή αλουμινίου, σύμφωνα με τη βιβλιογραφία είναι αυτά που περιέχουν μίγμα αλογονιδίων του ιμιδαζολίου και χλωριούχου αργιλίου. Κατά την ηλεκτροαπόθεση του αλουμινίου σε αυτά τα ILs, η παρουσία PFC λόγω ανοδικών φαινομένων δεν αναμένεται καθώς δεν υπάρχουν ενώσεις που να φέρουν φθόριο ώστε να οξειδωθούν, παρόλα αυτά το χλώριο ακόμα παράγεται. Εξαιτίας των χαμηλών θερμοκρασιών το αλουμίνιο ηλεκτροαποτίθεται στην κάθοδο.

Οι τεχνολογικά προηγμένες γραμμές αλουμινίου, χρησιμοποιούν αυτόματη ημιδιαλείπουσα τροφοδοσία αλουμίνας στο λουτρό, κάτι που μπορεί να μειώσει τις εκπομπές των PFC στο 0,02-0,1 kg PFC /Mg Al. Εκτιμάται ότι η τεχνολογική τροποποίηση της διαρρύθμισης ενός κελιού ηλεκτροαπόθεσης, μπορεί να μειώσει την απαίτηση σε ενέργεια κατά 15% .

Επιπλέον τα στερεά απόβλητα που παράγονται κατά την παραγωγή του Al με τη μέθοδο Hall-Heroult αποτελούν μια περιβαλλοντική απειλή. Οι εξοφλημένες λεκάνες ηλεκτρόλυσης (Spent Pot Lining - SPL) παράγονται όταν ο άνθρακας της πυρίμαχης επένδυσης ενός δοχείου τήξης αλουμινίου φτάνει στο τέλος του κύκλου ζωής του. Κατά τη διάρκεια ζωής της η κάθοδος ραγίζει και προσροφά ένα υψηλό επίπεδο φθοριούχων και κυανιούχων ενώσεων, γι' αυτό και το δοχείο με τη μολυσμένη επένδυση έχει ταξινομηθεί ως επικίνδυνο απόβλητο υλικό. Καθ' όλες τις δεκαετίες, η ποσότητα των απορριμμάτων που περιέχουν φθόριο είναι σημαντική, δεδομένου ότι ένα τυπικό εργοστάσιο αλουμινίου μπορεί να έχει ετήσια παραγωγή 670.000 τόνους αλουμινίου (201 τόννοι/έτος αποβλήτων που φέρουν φθόριο). Σε παγκόσμιο επίπεδο, παράγονται ετησίως ποσότητες SPL που υπερβαίνουν τους 500.000 τόνους. Το μεγαλύτερο ποσοστό SPL είναι ανεπεξέργαστο και αποθηκεύεται ή θάβεται με άδεια υγειονομικής ταφής. Αυτός ο τύπος διάθεσης ενέχει την πιθανότητα επίδρασης στο περιβάλλον καθώς τα στραγγίσματα τέτοιων απορριμμάτων μπορούν να εισέλθουν στο έδαφος και στους υδροφόρους ορίζοντες.

Υπάρχει μια ποικιλία τεχνολογιών που επιτρέπει την ασφαλέστερη διάθεση των SPL αποβλήτων μετά την παραγωγή του αλουμινίου. Αυτές περιλαμβάνουν τη χρήση ιονεναλλαγής για την απομάκρυνση του φθορίου από τα στραγγίσματα, με ενσωμάτωση σε τσιμέντο ή με οξείδωση του γραφίτη. Η χρήση ενός ιοντικού

ρευστού ως ηλεκτρολύτη θα μπορούσε να επηρεάσει την αποτελεσματικότητα οποιασδήποτε ή όλων αυτών των μεθόδων διάθεσης των SPL αποβλήτων. Παρόλα αυτά κάποιες από αυτές τις μεθόδους, όπως π.χ. η σταθεροποίηση με τσιμέντο έχει αποδειχτεί ότι είναι αποτελεσματική και με κάποιες οργανικές ενώσεις.

1.1.3. Περιβαλλοντική επίδραση των ιοντικών ρευστών

Τα ιοντικά ρευστά είναι γνωστά για τη μη πτητικότητά τους, γι' αυτό και έχουν χαμηλή πιθανότητα ρύπανσης της ατμόσφαιρας ή δηλητηρίασης των ανθρώπων μέσω της εισπνοής. Παρόλα αυτά, επειδή είναι διαλυτά στο νερό και μπορούν να απορροφηθούν από τα στερεά, είναι δυνατόν να ρυπάνουν το νερό και το έδαφος. Η ακούσια απελευθέρωσή τους στο περιβάλλον μπορεί να δημιουργήσει απειλές για την ανθρώπινη ζωή και υγεία, κάτι που πρέπει να εμποδιστεί με κάθε τρόπο. Προς το παρόν η έρευνα που έχει γίνει για την περιβαλλοντική επίδραση των ιοντικών ρευστών είναι περιορισμένη και απαιτείται άμεσα επιπλέον γνώση για το θέμα. Ένα από τα πιο σημαντικά θέματα για την εκτίμηση του οικολογικού ρίσκου των ILs είναι η αποικοδομησιμότητά τους και η κινητικότητά τους στα υδατικά και χερσαία οικοσυστήματα. Εξαιτίας της υδροφοβικότητας των αλκυλοϋποκαταστατών και του θετικού φορτίου, τα ιοντικά ρευστά μπορεί να προσροφηθούν στην οργανική ύλη και στα ανόργανα συστατικά μέσω των δυνάμεων Van Der Waals και της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης αντιστοίχως, επίσης υπάρχει η πιθανότητα δημιουργίας δεσμού υδρογόνου μεταξύ των ατόμων υδρογόνου των ILs και των πολικών τμημάτων της οργανικής ύλης του εδάφους. Τελικά αν οι δοθέντες τρεις μηχανισμοί συνδυαστούν μεταξύ τους καταλήγουν σε υψηλότερη καθαρή ρόφηση. Η ισχύς της ρόφησης θα προσδιορίσει το δυναμικό της ρύπανσης του εδάφους και του νερού. Ισχυρή προσρόφηση σε σωματίδια του εδάφους ή σε οργανική ύλη μπορεί να αποτρέψει τη διαρροή σε υπόγεια ύδατα, η οποία μπορεί να προκαλέσει περαιτέρω μόλυνση του πόσιμου νερού. Μπορεί επίσης να μειώσει την τοξικότητα στη χλωρίδα και στην πανίδα αφού τα δεσμευμένα χημικά είδη δεν είναι διαθέσιμα για πρόσληψη. Ομοίως ο διαχωρισμός μεταξύ ιζημάτων και υδάτινων σωμάτων θα μειώσει την τοξικότητα για υδάτινους οργανισμούς.

Αρκετές ερευνητικές ομάδες διερεύνησαν το φαινόμενο της ρόφησης των ILs στο έδαφος και το νερό. Το συνολικό συμπέρασμα ήταν ότι τα ILs της οικογένειας του διακυλμιδαζολίου δεν μπορούν να επιβραδυνθούν κατά την είσοδό τους στα περισσότερα γεωλογικά συστήματα σε μεγάλο βαθμό, λαμβάνοντας υπόψη και τους πληθυσμούς βακτηρίων, εκτός από την περίπτωση που είναι παρούσα σημαντική ποσότητα πηλού ή οργανικής ύλης. Συνεπώς μπορούν να εισέλθουν στους υπόγειους υδροφορείς και να λειτουργήσουν ως ρυπαντές. Επίσης επιβεβαιώθηκε ότι η ρόφηση μπορεί να μεταβληθεί ανάλογα με το pH του εδάφους, καθώς όσο πιο όξινο είναι το pH του εδάφους τόσο λιγότερες αρνητικά φορτισμένες δραστικές θέσεις είναι διαθέσιμες, και τόσο μικρότερη είναι η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων [cation exchange capacity (CEC)]. Έτσι μειώνοντας το pH του εδάφους ή του διαλύματος μπορεί να προκληθεί εκρόφηση των ILs που έχουν ήδη ακινητοποιηθεί από το έδαφος και έκπλυση αυτών. Επιπλέον, η ιοντική ισχύς του διαλύματος αποδείχτηκε ότι επηρεάζει τη ρόφηση εξαιτίας του ανταγωνισμού των κατιόντων των ILs και των κατιόντων των αλάτων για τις αρνητικά φορτισμένες δραστικές θέσεις των στερεών. Δεδομένα που λήφθηκαν ανεξάρτητα, από τους Stepnowski Matzke κατέδειξαν ότι τα πιο υδρόφιλα ILs (με μικρότερη αλκυλοαλυσίδα) θα ήταν περισσότερο κινητικά στο περιβάλλον σε σχέση με τα πιο υδρόφοβα εξαιτίας του περιορισμένου αριθμού πιθανών αλληλεπιδράσεων με το χόμα/οργανικό σύστημα, καθώς οι ουσίες που απαντώνται στο χόμα έχουν αποδειχτεί υπεύθυνες για τη διατήρηση των ILs, παρόλα αυτά, η αλληλεπίδραση με ιονεναλλαγή παίζει επίσης ρόλο στη διαδικασία της ρόφησης. Ακριβείς μηχανισμοί ρόφησης δεν έχουν περιγραφεί ακόμα, διότι υπάρχουν διαφορές στα αποτελέσματα των πειραμάτων ροφήσεως που γίνονται από τους διάφορους ερευνητές. Επίσης, δεν είναι δυνατόν να αναφερθεί κατηγορηματικά ποια παράμετρος του συστήματος επηρεάζουν τη ρόφηση των ILs στο περιβάλλον.

1.1.4. Οικονομική αποτίμηση

Η συνολική ενεργειακή απαίτηση για την πρωτογενή παραγωγή του αλουμινίου είναι περίπου 170 GJ/Mg, το 16-20 % αυτής της ενέργειας απαιτείται για τη μέθοδο Bayer και το 65% για την ηλεκτροαπόθεση στη Hall-Heroult διαδικασία. Περίπου το 60% του ηλεκτρισμού που χρησιμοποιείται για την παραγωγή του αλουμινίου προέρχεται από την υδροηλεκτρική ενέργεια. Η πηγή της ενέργειας που τροφοδοτεί το

ηλεκτρολυτικό λουτρό είναι ένας σημαντικός παράγοντας από περιβαλλοντική άποψη, καθώς οι εκπομπές του διοξειδίου του άνθρακα ποικίλουν ανάλογα με το αν η πηγή της ενέργειας είναι ο άνθρακας ή υδροηλεκτρική ενέργεια. Η υποκατάσταση του κρυολίθου με ιοντικά ρευστά δε συμβάλλει μόνο στην μείωση της ενεργειακής ζήτησης, αλλά μπορεί να αποτρέψει και την εκπομπή των αερίων του θερμοκηπίου στην ατμόσφαιρα. Σύμφωνα με έρευνες, η εφαρμογή των ιοντικών ρευστών, μπορεί να περιορίσει το κόστος του ηλεκτρισμού που απαιτείται για τη μέθοδο Hall-Heroult κατά 30% περίπου και ταυτόχρονα να μειώσει την ατμοσφαιρική ρύπανση.

Η υποκατάσταση του κρυολίθου με ILs είναι επωφελής από οικονομική και περιβαλλοντική άποψη. Σημαντική μείωση της ενεργειακής ζήτησης είναι εφικτή εξαιτίας της χαμηλής θερμοκρασίας που απαιτείται κατά την ηλεκτρόλυση με ILs. Καθώς τα κόστη ηλεκτρισμού είναι ένας σημαντικός παράγοντας για την παραγωγή αλουμινίου η μείωση της ενέργειας τροφοδοσίας μπορεί να προσφέρει σημαντική εξοικονόμηση. Λαμβάνοντας υπόψη ότι σχεδόν το 40% της ενέργειας για την τήξη προέρχεται από εγκαταστάσεις ηλεκτροπαραγωγής με καύση άνθρακα, ή δυνατότητα εφαρμογής ILs στη βιομηχανία αλουμινίου προσφέρει μια δυνατότητα μείωσης του απαιτούμενου ποσού ενέργειας καθώς και του κόστους της διαδικασίας. Επιπλέον, μπορεί να επιτευχθεί μια σημαντική μείωση των εκπομπών επιβλαβών αερίων όταν οι ηλεκτρολύτες που φέρουν φθόριο αποκλεισθούν από τη διαδικασία.

1.1.5. Αποτίμηση της διερεύνησης εφαρμογής των ιοντικών ρευστών στην ηλεκτροαπόθεση του αλουμινίου

Σύμφωνα με τα παραπάνω, η ηλεκρανάκτηση του αλουμινίου από τα ιοντικά ρευστά δείχνει να είναι μια πολλά υποσχόμενη εναλλακτική λύση, που αξίζει να διερευνηθεί, έναντι της συμβατικής μεθόδου Hall-Heroult που είναι ενεργοβόρος και περιβαλλοντικά επιβλαβής.

Η τρέχουσα έρευνα που διεξάγεται αναφορικά με το φαινόμενο της ρόφησης των ILs σε διάφορα εδάφη δίνει ορισμένες φορές αντιφατικά αποτελέσματα. Ανεξάρτητα από το επίπεδο της αβεβαιότητας, αναφορικά με την ισχύ της ρόφησης, πρέπει να μην ξεχνιέται, ότι όλα τα οφέλη που συνδέονται με την κατάλληλη διαχείριση της χρήσης

τους μπορούν να εισαγάγουν μια σημαντική βελτίωση στην οικονομία και την οικολογία της παραγωγής του αλουμινίου. Επιπλέον, σύμφωνα με τις διαθέσιμες προβλέψεις, τα ιοντικά ρευστά δεν είναι πολύ πιο επικίνδυνα από τον κρυόλιθο αν και έχουν διερευνηθεί λιγότερο.

Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι σε περίπτωση χρήσης των ιοντικών ρευστών σε μεγάλη κλίμακα, αυτή πρέπει να γίνεται με προσοχή καθώς οι περιβαλλοντικές τους επιδράσεις δεν είναι ακόμη πλήρως γνωστές. Στις διαδικασίες βιομηχανικής χρήσης χημικών ουσιών, ο κίνδυνος ακούσιας απελευθέρωσής είναι πάντα υπαρκτός και πρέπει να λαμβάνεται υπόψη. Συνεπώς, πριν την εφαρμογή μιας τέτοιας τεχνολογίας, είναι απαραίτητη μια αξιολόγηση που να περιλαμβάνει εκτίμηση των πιθανών αρνητικών συνεπειών, και των περιβαλλοντικών επιπτώσεων (Markiewicz *et al.*, 2009)

1.2. ΙΟΝΤΙΚΑ ΡΕΥΣΤΑ

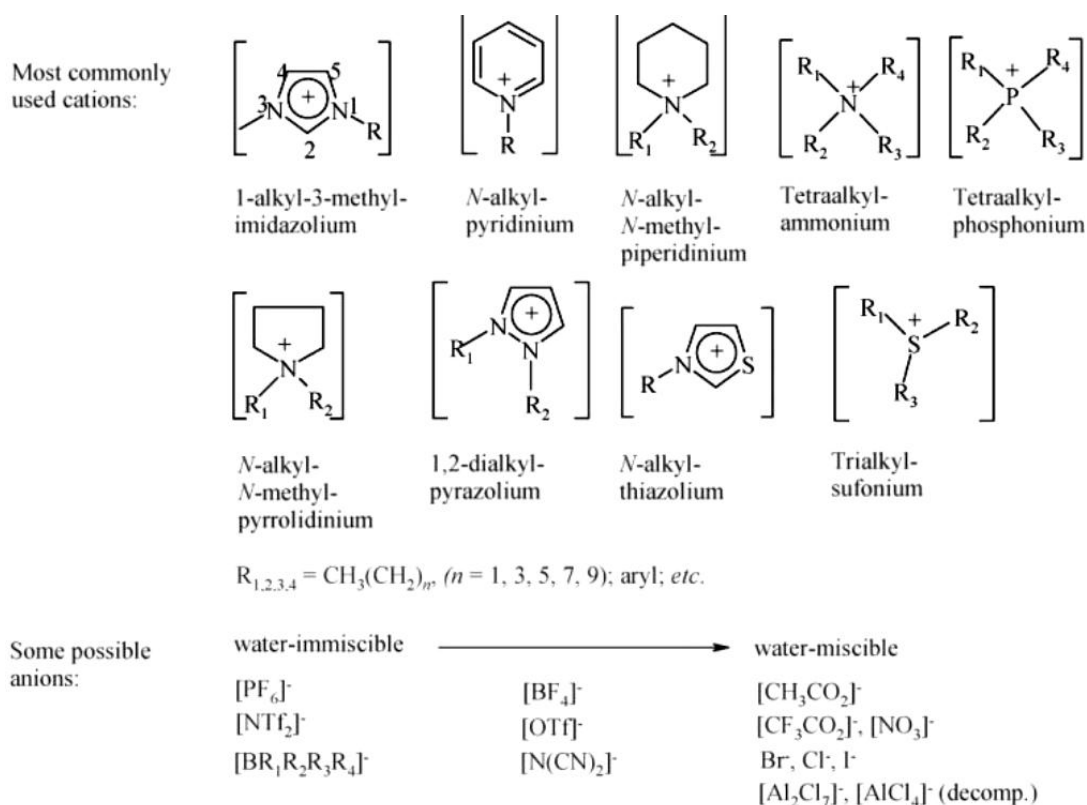
1.2.1. Γενικά

Ο όρος ιοντικά ρευστά χρησιμοποιείται συνήθως, για άλατα με σημείο τήξης χαμηλότερο των 100 °C. Τα ιοντικά ρευστά είναι υγρά άλατα σε μία περιοχή θερμοκρασιών από -85 °C έως 223 °C, ενώ τα συνηθισμένα άλατα είναι υγρά μόνο στη θερμοκρασία τήξεώς τους, που είναι αρκετά υψηλή (πχ, NaCl σ.τ. 801 °C και LiCl σ.τ. 604 °C). Για τις περισσότερες εφαρμογές χρησιμοποιούνται ιοντικά υγρά στην περιοχή θερμοκρασιών από -20 °C έως 100 °C, ενώ μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζουν τα ιοντικά υγρά που είναι υγρά κοντά στη θερμοκρασία περιβάλλοντος. Μία εξαιρετική ιδιότητα τους είναι ότι τα ιοντικά υγρά έχουν αμελητέα μικρή τάση ατμών, οπότε δεν μπορούν να εξατμιστούν και να οδηγήσουν σε εκπομπές συστατικών στο περιβάλλον. Έτσι, θεωρούνται ιδανικοί διαλύτες. Έχουν πολύ χαμηλή αστάθεια και μεγάλη περιοχή θερμοκρασιών υγρής κατάστασης, είναι χημικά και φυσικά σταθερά, ανακυκλώσιμα και επαναχρησιμοποιήσιμα (Μαρούλης *et al*, 2007).

Με αφορμή το νιτρικό αιθυλαμμώνιο [(C₂H₅)NH₃⁺][NO₃⁻] ή [EtH₃N⁺][NO₃⁻], το οποίο παρουσίασε το 1914 ο Paul Walden και έχει σημείο τήξης στους 12 °C, τα ιοντικά ρευστά είναι γνωστά εδώ και σχεδόν έναν αιώνα. Στις διάφορες βιβλιογραφικές αναφορές, τα ιοντικά ρευστά ονομάζονται συχνά, υγρά οργανικά άλατα, τετηγμένα άλατα, ιοντικά τήγματα, ενώ οι συντομογραφίες με τις οποίες αποδίδονται στην ξένη βιβλιογραφία είναι ILs (ionic liquids, ιοντικά υγρά), NAILs (non-aqueous ionic liquids, μη υδατικά ιοντικά υγρά), OILs (organic ionic liquids, οργανικά ιοντικά υγρά) και RTILs (room temperature ionic liquids, ιοντικά υγρά σε θερμοκρασία δωματίου). Σήμερα, υπάρχουν 1018 ιοντικά ρευστά που μπορούν να παραχθούν και μερικές εκατοντάδες από αυτά είναι ήδη διαθέσιμα στο εμπόριο. (Wiley, 2007).

1.2.2. Δομή

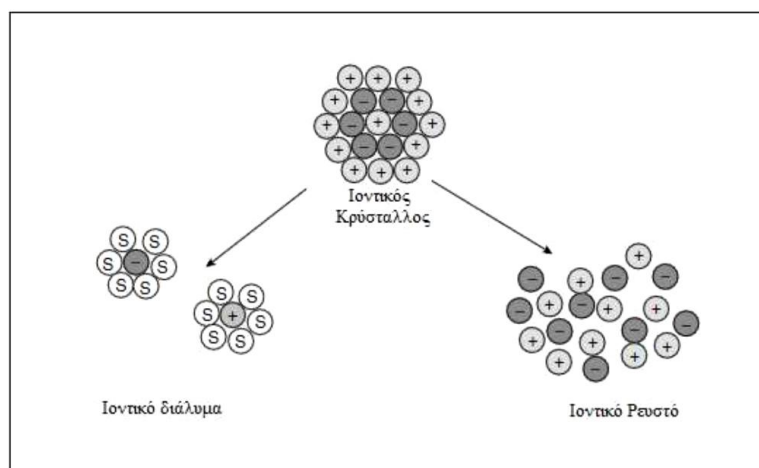
Η δομή τους εμφανίζει την ιδιαιτερότητα να περιλαμβάνει ένα μεγάλο οργανικό κατιόν και ένα συνήθως μικρό ανόργανο ανιόν, ενώ σε πιο σπάνιες περιπτώσεις το μικρό ανιόν είναι επίσης οργανικό. Έτσι, η τελική δομή που προκύπτει είναι μη κρυσταλλική αφού δεν υπάρχει δυνατότητα συμμετρικής διάταξης, οπότε 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^- , $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$, 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).



Εικόνα 1: Μερικά ευρέως χρησιμοποιούμενα συστήματα ιοντικών ρευστών.

Διαφορά ιοντικών ρευστών και ιοντικών διαλυμάτων

Ερμηνεύοντας τον όρο ιοντικά ρευστά, 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 (Wiley,2007). Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται σχηματικά η διαφορά των δύο όρων.



Σχήμα 1: Σύγκριση ιοντικού διαλύματος και ιοντικού ρευστού.

Διαφορά ιοντικών ρευστών 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 βασισμένο στη θερμοκρασία 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 υγρά σε θερμοκρασία δωματίου. Το σημείο τήξης τους είναι αμφιλεγόμενο για πολλά από αυτά, καθώς είναι υλικά που σχηματίζουν με ευκολία υαλώδεις μορφές, με αποτέλεσμα κάποια να κρυσταλλοποιούνται ξαφνικά μετά από εβδομάδες ή μήνες πειραμάτων. Το χαρακτηριστικό τους που τα συγχέει με τα τηγμένα άλατα, γιατί είναι κοινό, είναι το ευρύ φάσμα στο οποίο διατηρούν την υγρή μορφή τους, το οποίο είναι το διάστημα των θερμοκρασιών μεταξύ του σημείου τήξης και του σημείου βρασμού. Κανένας μοριακός διαλύτης, εκτός κάποιων υγρών πολυμερών δεν μπορεί να προσεγγίσει το υγρό φάσμα των ιοντικών υγρών ή των τηγμένων αλάτων. Η διαφορά

των ιοντικών υγρών από τα τηγμένα άλατα αφορά στο πού ακριβώς βρίσκεται το ευρύ υγρό φάσμα στην κλίμακα της θερμοκρασίας (Wasserscheid and Welton, 2002).

1.2.3. Ιδιότητες

Οι πλέον αξιοσημείωτες ιδιότητες των ιοντικών ρευστών 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, σε σχέση με τους υδατικούς διαλύτες (Abbott *et al*, 2011).

Η ποικιλία των ανιόντων και των αλκυλικών αλυσίδων που ενώνονται με το κατιόν τύπου μιδαζολίου, πυριδινίου, πυρρολιδινίου, αμμωνίου και φωσφονίου, προσδίδει τις ιδιότητες που θα έχει κάθε ιοντικό ρευστό (Wytze Meindersma *et al*, 2002) Επομένως, δίνεται η δυνατότητα βελτιστοποίησης των ιδιοτήτων του ιοντικού ρευστού, με τη σταδιακή μετάθεση των ανιόντων και των αλκυλικών αλυσίδων, επιτρέποντας έτσι τη ρύθμιση των ιδιοτήτων του διαλύτη, ανάλογα με την εφαρμογή. Βέβαια, ενώ στις βιβλιογραφικές αναφορές αναφέρεται μία μεγάλη γκάμα κατιόντων και ανιόντων που μπορεί να συνθέσουν ένα ιοντικό ρευστό, μόνο ένα μικρό μέρος αυτών μπορεί να εφαρμοστεί σε μεταλλουργικές διεργασίες (Abbott and McKenzie, 2006) και αυτό έχει να κάνει με τον απαιτούμενο συνδυασμό των ιδιοτήτων που χαρακτηρίζει κάθε ιοντικό ρευστό, όπως η δραστηριότητα, η διαλυτότητα και το ιξώδες (Wytze Meindersma *et al*, 2002)

Προσεγγιστικά 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

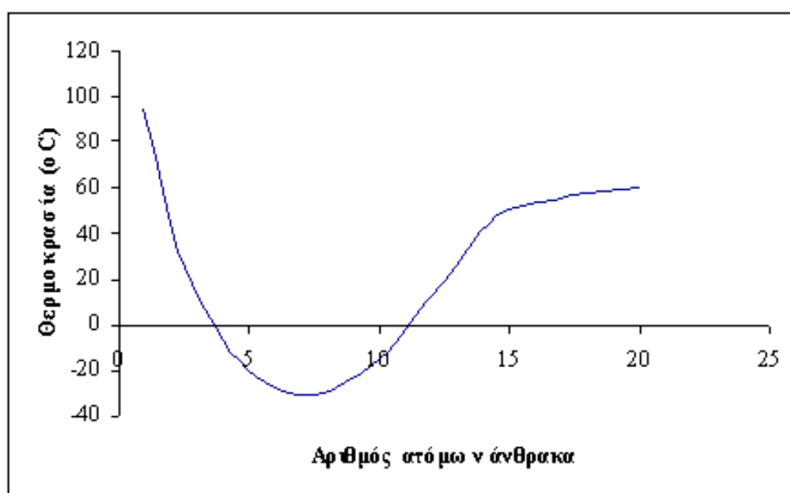
Το σημείο τήξης των ιοντικών ρευστών είναι χαμηλότερο των 100 °C και τα περισσότερα ιοντικά ρευστά βρίσκονται σε υγρή κατάσταση, σε θερμοκρασία δωματίου (25 °C). το σημείο τήξης των περισσότερων ιοντικών υγρών είναι ασταθές και αβέβαιο, καθώς αυτά αφενός μπορεί να υποβληθούν σε υπέρψυξη και αφετέρου μπορεί να περιέχουν προσμίξεις (Δούκα, 2012).

Περιοχή θερμοκρασιών υγρής κατάστασης

Οι περιοχές θερμοκρασιών υγρής κατάστασης που εκτίθενται για τα ιοντικά υγρά είναι πολύ μεγαλύτερες από εκείνες που βρίσκονται 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 γυαλιού, ενώ η θερμοκρασία θερμικής αποσύνθεσης διαμορφώνει το αντίστοιχο ανώτερο όριο θερμοκρασίας δεδομένου ότι τα ιοντικά υγρά είναι αμετάβλητα.

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 τα σημεία 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.



Σχήμα 2: Εξάρτηση σημείου τήξεως ανάλογα με το μέγεθος της αλκυλικής αλυσίδας στα 1-άλκυλ-3-μεθυλιμιδαζολικά άλατα.

Τάση ατμών

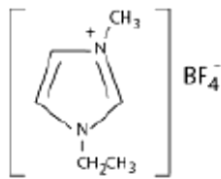
Γενικά, οι τιμές επιφανειακής τάσης υγρού / αέρα των ιοντικών υγρών είναι κάπως υψηλότερες απ' ό,τι για τους συμβατικούς διαλύτες (εξάνιο: 18 dyn/cm), αλλά όχι τόσο υψηλός όσο το νερό (73 dyn/cm). Το μήκος της αλκυλικής αλυσίδας του κατιόντος έχει μεγαλύτερη επίδραση στην επιφανειακή τάση, καθώς αύξηση του μήκους της αλυσίδας οδηγεί σε χαμηλότερες τιμές (Μαρούλης *et al.*, 2007).

Θερμική και Χημική Σταθερότητα

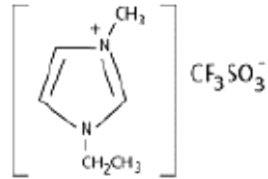
Η έναρξη της θερμικής αποσύνθεσης των ιοντικών υγρών υπολογισμένη με τη μέθοδο της θερμοβαρμετρικής ανάλυσης (TGA) απέδωσε υψηλή θερμική σταθερότητα για θερμοκρασίες μεγαλύτερες των 350°C. Ωστόσο, προέκυψαν και χαμηλότερες τιμές για ιοντικά υγρά με μακράς διάρκειας σταθερότητα, χαρακτηριστικό σημαντικό για καταλυτικές διεργασίες, ενώ υπάρχουν και ιοντικά υγρά που αποσυντίθεται τελείως σε πτητικά προϊόντα σε ένα στάδιο (Δούκα, 2012).

Διαλυτότητα και διάλυση

Τα ιοντικά υγρά, ως ιοντικές ενώσεις, θεωρούνται πολικοί διαλύτες, ο βαθμός όμως της πολικότητας μπορεί να σχεδιαστεί σε μεγάλο βαθμό, με την κατάλληλη επιλογή των ιόντων. Η δυνατότητα ανάμιξης με το νερό μπορεί να ποικίλει από την πλήρη δυνατότητα ανάμιξης για να καταλήξει σχεδόν τελείως αδιάλυτο με την αλλαγή του ανιόντος, όπως φαίνεται στο ακόλουθο παράδειγμα:



Πλήρως διαλυτό στο νερό



Πλήρως αδιάλυτο στο νερό

Εικόνα 2: Παραδείγματα πλήρως διαλυτού και πλήρως αδιάλυτου ιοντικού ρευστού στο νερό.

Η παρουσία νερού στο ιοντικό υγρό μπορεί να έχει εντυπωσιακή επίδραση στις φυσικές ιδιότητές. Η παρουσία νερού και άλλες προσμίξεις, όπως τα αλογόνα, προκύπτουν από την προετοιμασία 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 αμοιβαίες 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).

Οι ιδιότητες της αγωγιμότητας, του ιξώδους και του ηλεκτροχημικού παραθύρου αναλύονται διεξοδικά στο επόμενο κεφάλαιο καθώς αποτελούν τα βασικά χαρακτηριστικά που εξετάζονται κατά τη μελέτη ενός ηλεκτρολύτη.

Παρακάτω παρουσιάζεται ένας συγκριτικός πίνακας των ιδιοτήτων των οργανικών διαλυτών και των ιοντικών ρευστών:

Πίνακας 1: Συγκριτικός πίνακας ιδιοτήτων οργανικών διαλυτών και ιοντικών ρευστών.

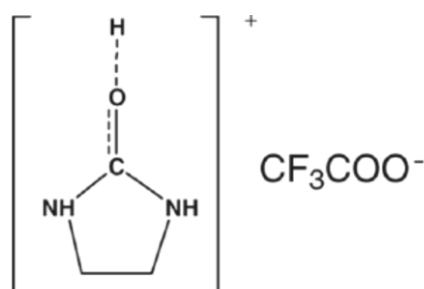
Ιδιότητα	<i>ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΔΙΑΛΥΤΕΣ</i>	<i>ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ</i>
Διαθέσιμος αριθμός διαλυτών	>1000	>1,000,000
Εφαρμοστικότητα	περιορισμένη	ευρεία (πολυλειτουργικότητα)
Καταλυτική δραστηριότητα	σπάνια	συνηθίζεται & προσαρμόζεται στις απαιτήσεις
Χειρομορφία	σπάνια	συνηθίζεται & προσαρμόζεται στις απαιτήσεις
Τάση ατμών	υπακούει στην εξίσωση Clausius - Clapeyron	αμελητέα τάση ατμών υπό κανονικές συνθήκες
Ευφλεκτότητα	συνήθως εύφλεκτα	συνήθως ΜΗ εύφλεκτα
Διαλυτότητα	ασθενώς διαλυτικοί	Ισχυρά διαλυτικοί
Πολικότητα	συμβατικές θεωρίες πολικότητας	υπό εξέταση
Προσαρμοστικότητα	περιορισμένο εύρος διαθέσιμων διαλυτών	πρακτικά απεριόριστο εύρος διαθέσιμων διαλυτών («διαλύτες του σχεδιαστή»)
Κόστος	συνήθως οικονομικοί	μεταξύ 2 και 100 φορές το κόστος των οργανικών διαλυτών
Ανακυκλωσιμότητα	αναγκαία για εξασφάλιση «πράσινης» συμπεριφορά	αναγκαία για οικονομία
Ιξώδες (cP)	0.2-100	22-40,000
Πυκνότητα (g cm ⁻³)	0.6-1.7	0.8-3.3
Δείκτης διάθλασης	1.3-1.6	1.5-2.2

1.2.4. Σύνθεση ιοντικών ρευστών

A. Ιοντικά ρευστά, ως πρωτικοί διαλύτες

Η κατηγορία αυτή των ιοντικών ρευστών, 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 ρευστών, 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 ρευστού 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, (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 ρευστών, 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 φαίνεται, η δομή ενός πρωτικού ιοντικού ρευστού.

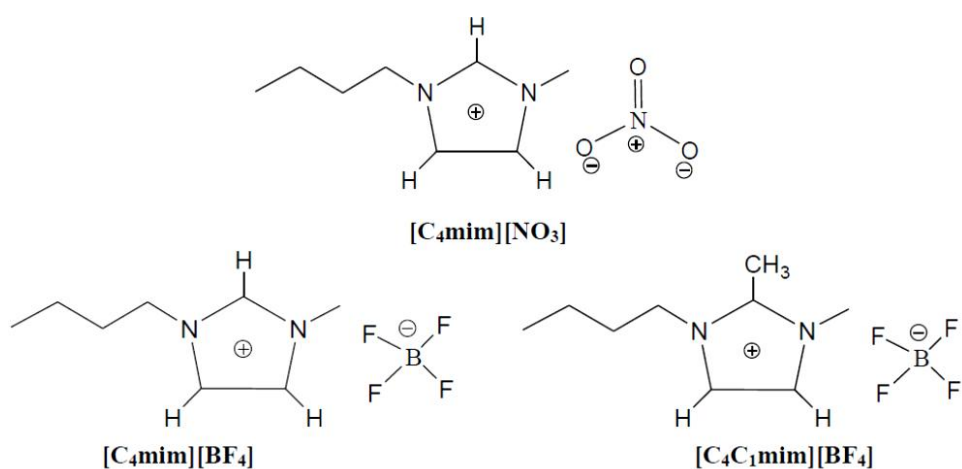


Εικόνα 3: Δομή του πρωτικού ιοντικού ρευστού 2-imidazolidone- CF_3COOH .

B. Ιοντικά ρευστά, ως απρωτικοί διαλύτες

Σε αυτή την κατηγορία, περιλαμβάνεται ο μεγαλύτερος αριθμός ιοντικών ρευστών. Τα ιοντικά ρευστά αυτά, θεωρούνται πολικοί, μη πρωτικοί διαλύτες, καθώς δε σχηματίζουν δεσμούς υδρογόνου και δεν περιέχουν στο μόριο τους ομάδες, όπως OH , NH_2 και COOH (Freudenmann *et al.*, 2011). Στην κατηγορία των απρωτικών ιοντικών ρευστών που στη βιβλιογραφία αναφέρονται ως aprotic ionic liquids (AILs), το ρόλο που παίζει το πρωτόνιο στα πρωτικά ιοντικά ρευστά, τον αναλαμβάνουν υποκαταστάτες (συνήθως, ομάδες αλκυλίων). Η σημαντικότερη ιδιότητα των απρωτικών ιοντικών ρευστών 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 ρευστών δίνονται παραστατικά, στο παρακάτω σχήμα:



Εικόνα 4: Δομές ορισμένων απρωτικών ιοντικών ρευστών.

1.2.5. Εφαρμογές των ιοντικών ρευστών

Οι πολυάριθμες επιλογές του κατιόντος και του ανιόντος των ιοντικών υγρών, που οδηγούν σε διαφορετικές ιδιότητες, καθιστούν πιθανή και δυνατή τη σχεδίαση των ιοντικών ρευστών ως διαλυτών για συγκεκριμένες εφαρμογές.

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.

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 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.

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.

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 (Μαρούλης *et al.*, 2007)

Ιοντικά ρευστά στη μεταλλουργία μη σιδηρούχων μετάλλων

Διάφορες ερευνητικές εργασίες έχουν δείξει ότι, τα ιοντικά ρευστά έχουν μεγάλες δυνατότητες, ως διαλύτες και ως ηλεκτρολύτες, στην εξαγωγική μεταλλουργία μη σιδηρούχων μετάλλων. Οι δυνατότητες αυτές, έχουν αποδειχθεί ερευνητικά, με τη χρήση ιοντικών ρευστών στην εξαγωγή χρυσού και αργύρου από τη μήτρα των

αντίστοιχων ορυκτών, 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 σε αυτό το πεδίο, σημειώνοντας μεγάλη πρόοδο. Σημαντική επίσης έρευνα έχει διεξαχθεί προς την κατεύθυνση της χρήσης των ιοντικών ρευστών, ως εκχυλιστικά μέσα.

Σχετική έρευνα που έγινε για την διαλυτοποίηση του αλουμινίου σε έξι διαφορετικά ιοντικά ρευστά της οικογένειας του ιμιδαζόλιου, χρησιμοποιώντας το στερεό $AlCl_3$, απέδειξε ότι αυτό μπορεί να διαλυθεί στα περισσότερα από αυτά. Συγκεκριμένα, η διαλυτότητα του $AlCl_3$ στα ιοντικά ρευστά που εξετάστηκαν αυξάνεται με την εξής σειρά: $[Bmim]HSO_4 < [Bmim]PF_6 < [Emim][EtSO_4] < [Bmim]BF_4 < [Bmim]Cl < [Bmim]Br$. Η ηλεκτρανάκτηση του αλουμινίου από το ιοντικό ρευστό $[Bmim]Cl$ που παρουσίασε τη μεγαλύτερη σταθερότητα και ιδιαίτερα υψηλή αγωγιμότητα, αποδείχτηκε εφικτή. Τα ιόντα του αλουμινίου στο ιοντικό ρευστό, ανάχθηκαν προς μεταλλικό αλουμίνιο σε καθόδους από ανοξείδωτο χάλυβα, υπό συνθήκες σταθερού δυναμικού στην περιοχή καθοδικών δυναμικών από $-0,5$ V μέχρι $-1,5$ V ($T = 308$ K). Οι αποθέσεις αλουμινίου ήταν πυκνές, καλά προσκολλημένες στην καθοδική επιφάνεια και ομογενείς (Yue *et al.*, 2008).

Πρόσφατα, η ερευνητική ομάδα του Zhang Yi υποστήριξε πως το άνυδρο οξείδιο του αλουμινίου μπορεί να διαλυθεί στο ιοντικό ρευστό 1-ethyl-3-methyl-imidazolium- HSO_4 , με διαλυτότητα $3,81$ g/l ιοντικού ρευστού, στους 20 °C. Γεγονός που υποδηλώνει ότι το σύστημα αυτό θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτική μέθοδος της ηλεκτρόλυσης τήγματος αλουμίνιας-κρυολίθου, όπου το εν διαλύσει αλουμίνιο στο ιοντικό ρευστό θα ανάγεται προς μεταλλικό αλουμίνιο σε ηλεκτρόδια από πλατίνα. Σύμφωνα με τη μελέτη του ηλεκτροχημικού συστήματος ιοντικό ρευστό/ Al_2O_3 από την ίδια ερευνητική ομάδα, η καθοδική απόθεση του αλουμινίου μπορεί να συμβεί και η διεργασία ελέγχεται από διάχυση (Zhang *et al.*, 2007).

1.3. ΒΑΣΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΡΕΥΣΤΩΝ ΩΣ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΕΣ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία έγινε χρήση ενός ιοντικού ρευστού, που αποτέλεσε ταυτόχρονα διαλύτη και ηλεκτρολύτη στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στο σύστημα EMIM[HSO₄]/Al για τη διερεύνηση της ηλεκτρανάκτησης του Al από αυτό. Τα βασικά χαρακτηριστικά που εξετάζονται κατά τη μελέτη ενός ηλεκτρολύτη είναι η ηλεκτρική του αγωγιμότητα, το ιξώδες και το ηλεκτροχημικό του παράθυρο. Έτσι, κρίθηκε σκόπιμο να διερευνηθούν τα υπάρχοντα θεωρητικά μοντέλα που αφορούν τα τρία αυτά χαρακτηριστικά, ο τρόπος μέτρησής τους, καθώς και οι παράμετροι που τα επηρεάζουν. Η διερεύνηση έγινε αρχικά σε γενικό επίπεδο, και έπειτα δόθηκε έμφαση σε ότι αφορά τα ιοντικά ρευστά και ειδικότερα στο EMIM[HSO₄].

1.3.1. ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ

1.3.1.1. Γενικά

Η αγωγιμότητα αποτελεί μία από τις χαρακτηριστικές ιδιότητες της ύλης με την οποία και προσδιορίζεται η ευκολία ή δυσκολία της διάδοσης μέσα σ' αυτή των διαφόρων μορφών ενέργειας (<http://el.wikipedia.org/wiki/Αγωγιμότητα>).

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα δίνεται αριθμητικά εάν διαιρεθεί η ένταση του ρεύματος που διαρρέει ένα αντικείμενο (σε amperes) προς την διαφορά δυναμικού/τάση που εφαρμόζεται στα άκρα του (σε volts). Πρόκειται δηλαδή για ένα μέγεθος αντίστροφο της ηλεκτρικής αντίστασης. Ο αντίστοιχος τύπος είναι:

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{V}$$

όπου:

G: Η αγωγιμότητα που εμφανίζει το αντικείμενο (σε Siemens)

R: Η αντίσταση που εμφανίζει το αντικείμενο (σε ohms)

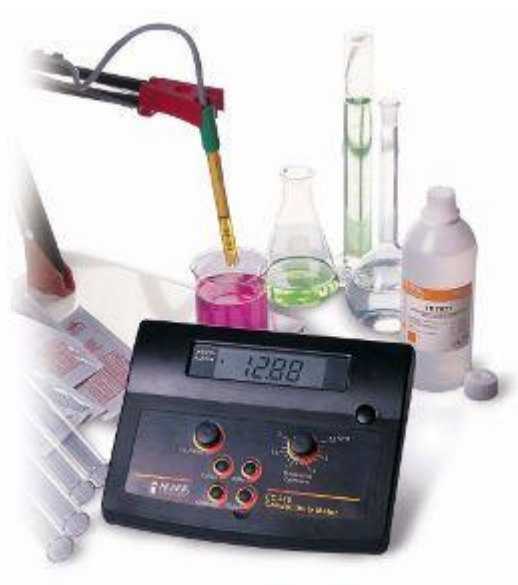
V: Η διαφορά δυναμικού που εφαρμόζεται στα άκρα του αντικειμένου (σε volts)

I: Η ένταση του ρεύματος που διαρρέει το αντικείμενο (σε amperes)

Ανάλογα με το φορέα ηλεκτρικού φορτίου η ηλεκτρική αγωγιμότητα διακρίνεται σε ιοντική αγωγιμότητα και ηλεκτρονιακή αγωγιμότητα (http://el.wikipedia.org/wiki/Ηλεκτρική_αγωγιμότητα).

1.3.1.2. Η αγωγιμότητα στα υγρά διαλύματα

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα διαλύματος είναι μια μαθηματική έκφραση της ικανότητας ενός υδατικού διαλύματος να άγει το ηλεκτρικό ρεύμα. Αγωγιμότητα G είναι το ρεύμα I προς την διαφορά δυναμικού E που εφαρμόζεται σε δυο ηλεκτρόδια μέσα σε ένα διάλυμα. Η ικανότητα αυτή εξαρτάται από την παρουσία ιόντων, το σθένος τους, την κινητικότητά τους, τη συγκέντρωσή τους, τη θερμοκρασία και το ιξώδες του διαλύματος, καθώς και το μέγεθος της διαφοράς δυναμικού, με την οποία γίνεται η μέτρηση. Σε ένα υδατικό διάλυμα, η αγωγιμότητα είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των διαλυμένων αλάτων στο υγρό. Έτσι λοιπόν, όσο υψηλότερη είναι η συγκέντρωση των αλάτων τόσο μεγαλύτερη είναι η αγωγιμότητα. Τα διαλύματα των περισσότερων ανόργανων οξέων και βάσεων και όλων των αλάτων είναι σχετικά καλοί αγωγοί του ρεύματος. Αντίθετα, τα μόρια των οργανικών ενώσεων που δεν διίστανται όταν διαλυθούν στο νερό, άγουν ελάχιστα ή καθόλου το ηλεκτρικό ρεύμα.



Εικόνα 5: Αγωγιμόμετρο.

Η πιο κοινή μονάδα μέτρησης της αγωγιμότητας στα διαλύματα είναι το Siemens/cm (S/cm), με υποδιαιρέσεις: το microSiemens/cm ($\mu\text{S/cm}$) ίσο με 10^{-6} S/cm και το milliSiemens/cm (mS/cm) ίσο με 10^{-3} S/cm.

Η σχέση μεταξύ της αγωγιμότητας και των διαλυμένων αλάτων εκφράζεται αναλόγως της εφαρμογής, κατά προσέγγιση ως εξής:

Αγγλικοί Βαθμοί : $1,4 \mu\text{S/cm} = 1 \text{ ppm}$ (parts per million CaCO_3) ή

Αμερικανικοί Βαθμοί : $2 \mu\text{S/cm} = 1 \text{ ppm}$ (parts per million CaCO_3)

όπου $1 \text{ ppm} = 1 \text{ mg/l}$, η οποία είναι η μονάδα μέτρησης για τα διαλυμένα άλατα (TDS).

1.3.1.3. Μέθοδοι μέτρησης αγωγιμότητας διαλυμάτων

Τα αγωγιμόμετρα διαχωρίζονται σε 2 κατηγορίες, ανάλογα με την μέθοδο που χρησιμοποιούν, αμπερομετρική ή ποτενσιομετρική.

Αμπερομετρική

Η αμπερομετρική μέθοδος στα αγωγιμόμετρα χρησιμοποιεί μία γνωστή διαφορά δυναμικού (V) σε δύο ηλεκτρόδια και μετράει το ρεύμα (I) που διαρρέεται μέσω αυτών. Σύμφωνα με τον νόμο του Ohm: $I = V/R$ όπου : R= αντίσταση, V= η γνωστή διαφορά δυναμικού, I= το ρεύμα (I) που διαρρέεται από το ένα ηλεκτρόδιο στο άλλο. Λογικό είναι ότι όσο αυξάνεται το ρεύμα τόσο αυξάνεται και η αγωγιμότητα. Όμως η αντίσταση εξαρτάται από την απόσταση που υπάρχει μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων και την επιφάνειά τους, η οποία επιφάνεια μπορεί να μεταβληθεί λόγω της εναπόθεσης αλάτων ή άλλων υλικών (ηλεκτρόλυση). Για τον λόγο αυτό η αμπερομετρική μέθοδος συνιστάται για μετρήσεις σε διαλύματα με χαμηλό ποσοστό αλάτων (έως $2000 \mu\text{S/cm}$).

Ποτενσιομετρική

Η ποτενσιομετρική μέθοδος των 4 δακτυλίων εκμηδενίζει τα προβλήματα που εμφανίζονται στην αμπερομετρική μέθοδο. Οι δύο ακραίοι δακτύλιοι εφαρμόζουν μια εναλλασόμενη τάση και δημιουργούν ροή ρεύματος στο διάλυμα. Οι δύο εξωτερικοί δακτύλιοι, μετράνε την τάση που δημιουργείται από τη ροή ρεύματος στο διάλυμα, η οποία είναι ανάλογη της αγωγιμότητας του διαλύματος. Το PVC - υλικό μεταξύ των δακτυλίων - εξασφαλίζει τη σωστή μόνωση, ώστε το ρεύμα να παραμένει σταθερό χωρίς απώλειες. Χρησιμοποιώντας τη μέθοδο των 4 δακτυλίων, δίνεται η δυνατότητα να μετράται η αγωγιμότητα σε διαλύματα έως 200.000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (200 mS/cm) (http://www.hannagreece.gr/index.php?option=com_content&view=article&id=72:2009-02-16-12-46-48&catid=88:a&Itemid=53)

1.3.1.4. Ιοντική αγωγιμότητα

Από τις ηλεκτροχημικές ιδιότητες των ιοντικών ρευστών μελετώνται ιδιαίτερα η ιοντική τους αγωγιμότητα και το ηλεκτροχημικό παράθυρο. Αυτές, διαφέρουν ανάλογα με διάφορους παράγοντες όπως η απορρόφηση υγρασίας, η ατμόσφαιρα του πειράματος και το είδος των ηλεκτροδίων. Συνεπώς οι μετρήσεις της αγωγιμότητας πρέπει να γίνονται κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες. Συχνά, οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις και η κατασκευή ηλεκτροχημικών κελιών γίνονται στο εσωτερικό ενός κουτιού που γεμίζεται με αδρανές αέριο (συνήθως αργό).

Η ιοντική αγωγιμότητα ορίζεται σαν το αντίστροφο της αντίστασης (R_b) και δίνεται από τη σχέση: $\sigma_i = 1 / (R_b * S)$

Όπου l είναι η απόσταση μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων και S η μέση επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Καθώς είναι σχεδόν ανέφικτο να μετρηθεί η πραγματική επιφάνεια των χρησιμοποιούμενων ηλεκτροδίων, το πηλίκο l/S , το οποίο είναι γνωστό σαν σταθερά του κελιού προσδιορίζεται με τη μέτρηση της αγωγιμότητας πρότυπων διαλυμάτων, όπως το υδατικό KCl. Για την ιοντική αγωγιμότητα χρησιμοποιείται ως μονάδα μέτρησης το S/cm ή το mS/cm .

Η R_b με βάση το δείγμα δεν μπορεί να υπολογιστεί σωστά, καθώς η ηλεκτρική αντίσταση μεταφοράς φορτίου και η ηλεκτρική διπλοστοιβάδα στη διεπιφάνεια του ηλεκτροδίου ανιχνεύονται επίσης σαν αντίσταση ακόμα και αν εφαρμοστεί τάση πόλωσης στο κελί που γίνεται η μέτρηση προκειμένου να μετρηθεί η ιοντική αγωγιμότητα. Έτσι για τη μέτρηση της ιοντικής αγωγιμότητας χρησιμοποιείται η μέθοδος σύνθετης εμπέδησης (Ohno, 2005).

Η ιοντική αγωγιμότητα (σ_i) μπορεί να περιγραφεί και από την ακόλουθη εξίσωση:

$$i = \sum n_i e_i \mu_i$$

όπου n_i είναι ο αριθμός ιόντων i , e είναι το φορτίο ενός ηλεκτρονίου και μ_i η κινητικότητα του ιόντος i . Η καθαρή ιοντική αγωγιμότητα είναι το άθροισμα των αγωγιμοτήτων των ειδών του συστήματος που φέρουν αποτελεσματικά ιόντα. Προκειμένου να συγκριθεί η ιοντική αγωγιμότητα ορισμένων ILs, πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι κάθε ιοντικό ρευστό έχει διαφορετική συγκέντρωση ιόντων (n). Έτσι, η γραμμομοριακή αγωγιμότητα (Λ) είναι συχνά χρήσιμη προκειμένου να καθοριστεί η συνεισφορά της ιοντικής κινητικότητας (μ) στην ιοντική αγωγιμότητα.

$\Lambda = \sigma_i / d$, όπου d είναι η συγκέντρωση του άλατος σε mol L^{-1} .

Για τα κλασσικά αραιά υδατικά διαλύματα ηλεκτρολυτών, όπου τα άλατα είναι απόλυτα διαχωρισμένα, η γραμμομοριακή αγωγιμότητα διέπεται από το ιξώδες του συστήματος.

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

Αυτή η εξίσωση είναι γνωστή ως ο κανόνας του Walden και ισχύει και για την περίπτωση των ιοντικών ρευστών. Η σταθερά ονομάζεται γινόμενο Walden. Αν και το περιεχόμενο σε άλατα των ογκωδών ILs είναι πολύ υψηλό ($3\text{-}7 \text{ mol L}^{-1}$), τα διαγράμματα Walden για μια πληθώρα ILs είναι παρεμφερή με εκείνα ενός συμβατικού αραιωμένου συστήματος, κάτι που καταδεικνύει ότι τα ILs ιονίζονται αποτελεσματικά (Endres, MacFarlane, and Abbott 2008). Ιδεατά το γινόμενο Walden (Λn) παραμένει σταθερό για ένα συγκεκριμένο ιοντικό ρευστό ανεξαρτήτως της

θερμοκρασίας. Το μέγεθος του γινομένου Walden για διαφορετικά ιοντικά ρευστά φαίνεται να ποικίλλει αντίστροφα με το μέγεθος του ιόντος (Wasserscheid and Welton , 2002).

1.3.1.5. Θεωρητικά μοντέλα υπολογισμού της αγωγιμότητας

Εξάρτηση αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία.

Η κύρια παράμετρος που επηρεάζει την ιοντική αγωγιμότητα είναι η θερμοκρασία. Στα κλασσικά διαλύματα αλάτων τα διαλυμένα μόρια διαχωρίζουν τα ιόντα, και οι θερμοδυναμικές ιδιότητες τέτοιων διαλυμάτων περιγράφονται με αλληλεπιδράσεις ιόντος-διαλύτη, ιόντος-ιόντος και διαλύτη και διαλύτη –διαλύτη. Τα ιόντα των ιοντικών ρευστών δεν διαχωρίζονται από μόρια διαλύτη, είναι πάντα σε επαφή και οι θερμοδυναμικές τους ιδιότητες περιγράφονται από αλληλεπιδράσεις ιόντος-ιόντος, δυνάμεις London, και σε ορισμένα ILs από πιθανό δεσμό υδρογόνου. Αν τα ιοντικά ρευστά αποτελούνται μόνο από ιόντα, ποιος είναι ο αριθμός των φορέων φορτίου; Το μοντέλο ελεύθερου χώρου ('free space model' ή 'hole model') δείχνει να είναι ο πιο αποτελεσματικός τρόπος για την περιγραφή της αγωγιμότητας των ILs. Το μοντέλο βασίζεται στην παρατήρηση ενός μεγάλου όγκου σύντηξης (περίπου 20-30% κ.ο.) των αλάτων κατά την τήξη τους. Το μοντέλο υποθέτει ότι εντός του τηγμένου άλατος υπάρχουν κενά διαστήματα, που το μέγεθός τους παρουσιάζει συνεχή διακύμανση λόγω θερμικών κινήσεων. Για να ποσοτικοποιηθεί το μοντέλο υπολογίζεται η πιθανότητα εύρεσης των κενών στο IL, κάτι που οδηγεί στις ακόλουθες εκφράσεις για το συντελεστή διάχυσης και την αγωγιμότητα:

$$D=A \exp \{(-B/(T-T_0))\}$$

$$\sigma_i = \sigma_0 \exp \{(-B/(T-T_0))\}$$

Οι παραπάνω εξισώσεις είναι όμοιες με την εξίσωση Vogel–Tammann–Fulcher (VTF) που περιγράφει την επίδραση της θερμοκρασίας στο ιξώδες, και στην οποία υπακούουν τα περισσότερα ιοντικά ρευστά:

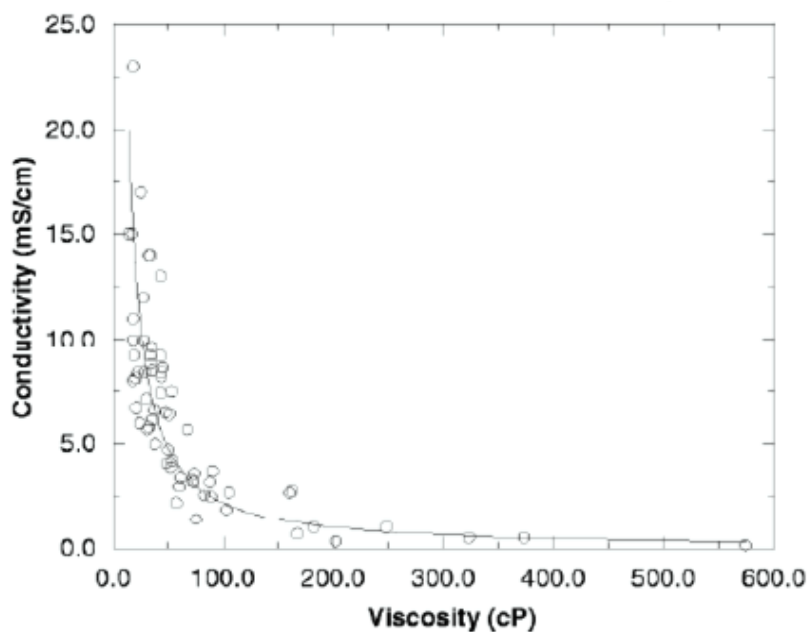
$$\eta = A \exp(-B/(T-T_0)).$$

Η θερμοκρασία αναφοράς T_0 σχετίζεται με τη θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης (T_g): $T_0 = T_g - \text{const}$ καθώς η φόρτιση μεταφέρεται στην άμορφη φάση του συστήματος. Η τιμή T_g δείχνει τη θερμοκρασία στην οποία ένα υλικό που μοιάζει με στερεό μεταπίπτει σε ένα σύστημα που μοιάζει με υγρό. Από την άλλη πλευρά, η θερμοκρασία αναφοράς T_0 μπορεί να αποδοθεί στην ιδεατή θερμοκρασία υαλώδους μετάπτωσης, στην οποία τμήματα του συστήματος αρχίζουν να κινούνται. Γενικά ισχύει ότι $T_g > T_0$, και σύμφωνα με μια εμπειρική προσέγγιση $T_0/T_g \approx 0.75$.

Η εξίσωση VFT μπορεί να εκφραστεί με μια πληθώρα τροποποιημένων μορφών, η συνηθέστερη εξ αυτών βασίζεται στην υπόθεση ότι ο προεκθετικός παράγοντας είναι εξαρτημένος από τη θερμοκρασία. ($\sigma_0 = f(T)$, $\sigma_0 = AT^{-1/2}$ ή $\sigma_0 = A/T$). Γενικά στην περίπτωση των ιοντικών ρευστών, η τιμή της T_g δεν εκτιμάται πειραματικά μαζί με την αγωγιμότητα, αλλά υπολογίζεται μέσω μιας διαδικασίας προσαρμογής καμπύλης που συνήθως οδηγεί σε μια εύλογη προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων. Ωστόσο, διαφορετικές διαδικασίες ή/και δεδομένα που λαμβάνονται σε διαφορετική θερμοκρασία μπορεί να δώσουν διαφορετικές παραμέτρους εξόδου (T_0, B , ή A). Η κατάσταση μετάβασης ενός υγρού στην υαλώδη μετάπτωση ακόμη δεν έχει περιγραφεί πλήρως θεωρητικά και επιπλέον υπάρχει μια πληθώρα διευκρινήσεων αναφορικά με αυτή. Ένα άλλο πρόβλημα είναι η πιθανότητα ύπαρξης ιοντικών ρευστών που παρουσιάζουν ποιοτικά διαφορετική εξάρτηση του ιξώδους από τη θερμοκρασία: τα «ασχυρά» ρευστά συμπεριφέρονται σύμφωνα με το νόμο του Arrhenious ενώ τα «εύθραυστα» ρευστά παρουσιάζουν αλλαγές στο ιξώδες που δεν υπάγονται σε αυτόν. Επιπλέον βρέθηκε ότι η ευθραυστότητα σχετίζεται με τις πιθανές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των στοιχειωδών μονάδων του συστήματος (van der Waals, δεσμός υδρογόνου). Αυτό μπορεί να εξηγήσει τους διαφορετικούς τύπους εξισώσεων που περιγράφουν την εξάρτηση της αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία που ισχύουν για διάφορα ιοντικά υγρά (Galinski *et al.*, 2006).

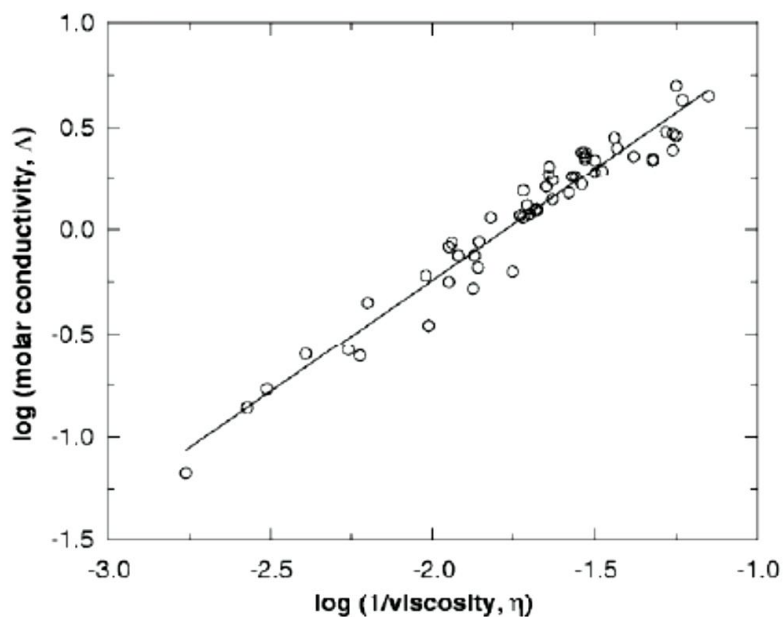
Εξάρτηση της αγωγιμότητας από το ιξώδες

Η αγωγιμότητα των ιοντικών ρευστών σχετίζεται άμεσα με το ιξώδες (η). Από το παρακάτω διάγραμμα φαίνεται ξεκάθαρα η αντίστροφη σχέση μεταξύ αγωγιμότητας και ιξώδους. Η εξίσωση η οποία αντιστοιχεί στα δεδομένα είναι $\sigma=390\eta^{-1.125}$, $R^2=0,83$.



Σχήμα 3: Διάγραμμα ιξώδους-αγωγιμότητας για τα ιοντικά ρευστά του πίνακα 4.

Ένας πιο αποτελεσματικός τρόπος παρατήρησης αυτής της σχέσης είναι η χρήση ενός διαγράμματος Walden ($\log\Lambda$ versus $\log\eta^{-1}$). Η σχεδίαση της γραμμομοριακή αγωγιμότητας (Λ) αντί της απόλυτης (σ) κανονικοποιεί σε ένα βαθμό τις επιδράσεις της γραμμομοριακής συγκέντρωσης και της πυκνότητας στην αγωγιμότητα, και δίνει μια καλύτερη ένδειξη του αριθμού των κινούμενων φορέων φορτίου σε ένα ιοντικό ρευστό.

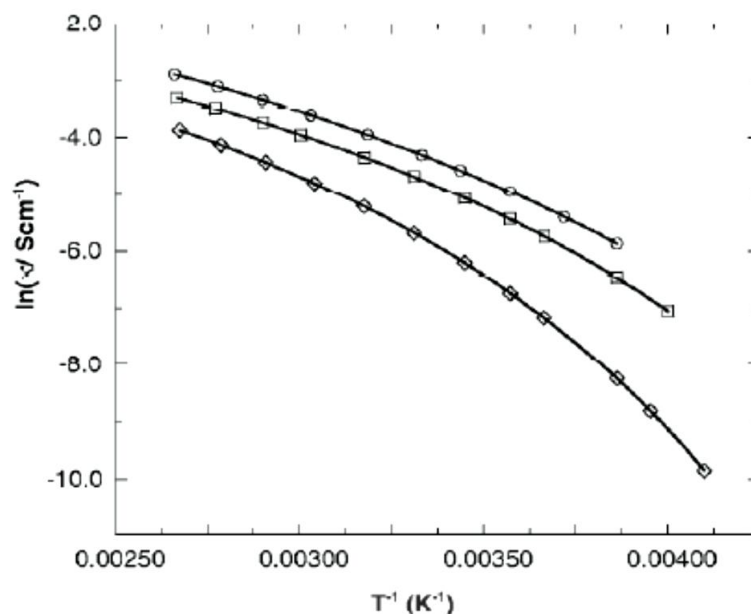


Σχήμα 4: Το διάγραμμα Walden για τα ιοντικά ρευστά του πίνακα 4.

Η γραμμική συμπεριφορά του διαγράμματος Walden δείχνει ξεκάθαρα ότι ο αριθμός των κινούμενων φορέων φορτίου σε ένα ιοντικό ρευστό και το ιξώδες του συνδέονται στενά.

Εξάρτηση της αγωγιμότητας από τον τύπο του κατιόντος και του ανιόντος

Όπως φαίνεται και από το σχήμα 3.6-2 (τα δεδομένα υπακούουν στην εξίσωση VFT), η αλλαγή στην αγωγιμότητα ανάλογα με τη θερμοκρασία ποικίλει ανάλογα με το ιοντικό ρευστό. Η αγωγιμότητα του [EMIM][BF₄], για παράδειγμα, μειώνεται κατά ένα συντελεστή γύρω στο 10 στο θερμοκρασιακό εύρος των 375 με 275 K, ενώ η αγωγιμότητα του [PMMIM][(CF₃SO₂)₂N] μειώνεται κατά ένα συντελεστή γύρω στο 30 στο ίδιο θερμοκρασιακό εύρος. Η εξάρτηση της αγωγιμότητας ενός ιοντικού ρευστού από τη θερμοκρασία περιλαμβάνει σύνθετες αλληλεπιδράσεις δυνάμεων μικρού και μεγάλου εύρους που επηρεάζονται έντονα από τύπο του κατιόντος και του ανιόντος (Wasserscheid and Welton, 2002).



Σχήμα 5: Παραδείγματα καμπυλών Arrhenious για την αγωγιμότητα που εξαρτάται από τη θερμοκρασία [EMIM][BF₄] (κύκλοι), [EMIM][(CF₃SO₂)₂N] (τετράγωνα), [PMMIM][(CF₃SO₂)₂N] (ρόμβοι).

Η γενική τάση στην αγωγιμότητα αναφορικά με τον τύπο του κατιόντος ακολουθεί τη σειρά: ιμιδαζόλιο \geq σουλφόνιο $>$ αμμώνιο \geq πυριδίνιο. Ενδιαφέρον είναι η περιορισμένη συσχέτιση μεταξύ του τύπου ή του μεγέθους του ανιόντος και της ιοντικής αγωγιμότητας του IL. Ιοντικά ρευστά με μεγάλα ανιόντα όπως το [(CF₃SO₂)₂N]⁻ για παράδειγμα, συχνά παρουσιάζουν υψηλότερες αγωγιμότητες από αυτά με μικρότερα ανιόντα όπως το [CH₃CO₂]⁻ (Galinski *et al.*, 2006).

Εξάρτηση της αγωγιμότητας από προσθήκη συνδιαλυτών

Επίσης η προσθήκη συνδιαλυτών μπορεί να βελτιώσει αρκετά τις φυσικές ιδιότητες των ιοντικών ρευστών. Η προσθήκη αυτών σε ένα IL αυξάνει την ιοντική τους αγωγιμότητα, ανάλογα με τον τύπο και την ποσότητα του προστιθέμενου συνδιαλύτη.

Αυτό δεν είναι απροσδόκητο καθώς ένα μίγμα ιοντικού ρευστού και μοριακού υγρού αποτελεί ένα διάλυμα άλατος σε ένα διαλύτη, συνεπώς τα ιόντα διαχωρίζονται από τα ουδέτερα μόρια του διαλύτη. Παρόλα αυτά, για υψηλές συγκεντρώσεις άλατος, το τελικό προκύπτον σύστημα εμφανίζει ιδιότητες που είναι χαρακτηριστικές για τα

ιοντικά ρευστά. Σε αυτή την περίπτωση η αγωγιμότητα αυξάνεται με την ποσότητα του άλατος μέχρι ένα μέγιστο σημείο και μειώνεται με περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του άλατος. Ωστόσο, τα περισσότερα μοριακά υγρά έχουν σχετικά χαμηλό ιξώδες και ως εκ τούτου η αραιώση ενός ιξώδους ιοντικού ρευστού με ένα μοριακό διαλύτη μειώνει το ιξώδες του μίγματος.

1.3.1.6. Συμπεριφορά αγωγιμότητας ιοντικών ρευστών της οικογένειας του ιμιδαζολίου

Οι ιοντικές αγωγιμότητες των ILs είναι χαμηλότερες από αυτές των συμβατικών υδατικών ηλεκτρολυτών, καθώς το ιξώδες των ILs είναι γενικά υψηλό (>30 cP), εκτός ορισμένων συστημάτων). Παρόλα αυτά, αν συγκριθούν με διαλύματα αλάτων που έχουν αντίστοιχο ιξώδες, όπως είναι τα διαλύματα αλάτων ολιγο(αιθυλενοξειδίου/λιθίου), τα ILs παρουσιάζουν υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα εξαιτίας του μεγαλύτερου αριθμού φορέων ιόντων. Η ιοντική αγωγιμότητα και οι σχετικές ιδιότητες των αλάτων [EMIM] συνοψίζονται στον παρακάτω πίνακα. Από αυτά, τα [EMIM][TFSI] και [EMIM][BF₄] επιδεικνύουν αντίστοιχα υψηλή ιοντική αγωγιμότητα και χαμηλό ιξώδες. Τα άλατα του ιμιδαζολίου εμφανίζουν υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα σε σχέση με αυτά του αμμωνίου που έχουν το ίδιο μοριακό βάρος. Η επίδραση του μήκους της αλκυλικής αλυσίδας στα ιόντα είναι επίσης προφανής. Το [EMIM][TFSI] επιδεικνύει τη μέγιστη ιοντική αγωγιμότητα ανάμεσα στα άλατα του ιμιδαζολίου που με βάση το [TFSI], περαιτέρω όμως επιμήκυνση της αλκυλικής αλυσίδας προκαλεί μείωση της αγωγιμότητας.

Πίνακας 2: Ειδική ιοντική αγωγιμότητα και γραμμομοριακή αγωγιμότητα των αλάτων του ιμιδαζολίου στους 25 °C.

Cation	Anion	Conductivity $\sigma_i/\text{mS cm}^{-1}$	Molar conductivity $\Lambda/\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$
[EMIM] ⁺	[BF] ⁻	13.6	2.1
	[BF ₄] ⁻	13.6	2.1
	[BF ₄] ⁻	13 (26)	2.0 (26)
	[PF ₆] ⁻	5.2 (26)	
	[CF ₃ SO ₃] ⁻	8.6 (20)	
	[CF ₃ CO ₂] ⁻	9.6 (20)	
	[C ₃ F ₇ CO ₂] ⁻	2.7 (20)	
	[CH ₃ COO] ⁻	2.8 (20)	
	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	8.8 (20)	
	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	5.7	1.5
	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	8.4 (26)	2.1 (26)
	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	9.0	2.3
	[(CF ₃ CF ₂ SO ₂) ₂ N] ⁻	3.4 (26)	1.1 (26)
	[C(CN) ₃] ⁻	180 (20)	32.8 (20)
	[(CN) ₂ N] ⁻	270 (20)	44.3 (20)
	[NbF ₆] ⁻	8.5	1.6
	[TaF ₆] ⁻	7.1	1.3
	[CH ₃ BF ₃] ⁻	9.0	1.5
	[C ₂ H ₅ BF ₃] ⁻	6.3	1.2
	[<i>n</i> -C ₃ H ₇ BF ₃] ⁻	5.7	1.1
	[<i>n</i> -C ₄ H ₉ BF ₃] ⁻	3.2	0.7
	[<i>n</i> -C ₅ H ₁₁ BF ₃] ⁻	2.7	0.6
	[CH ₂ CHBF ₃] ⁻	10.5	1.9
	[CF ₃ BF ₃] ⁻	14.8	2.7
	[C ₂ F ₅ BF ₃] ⁻	12.0	2.5
	[<i>n</i> -C ₃ F ₇ BF ₃] ⁻	8.6	2.0
[<i>n</i> -C ₄ F ₉ BF ₃] ⁻	5.2	1.3	

The number in parentheses is the measurement temperature.

Γενικά, η ιοντική αγωγιμότητα των ILs που περιέχουν άλατα του λιθίου είναι χαμηλότερη από αυτή των απλών ILs, αν και η προσθήκη των αλάτων λιθίου αυξάνει των καθαρό αριθμό ιόντων του συστήματος, εξαιτίας του μικρότερου μοριακού βάρους του λιθίου. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, ο κύριος λόγος πρόκλησης αυτών των φαινομένων πιθανόν να είναι η αύξηση του ιξώδους και του T_g . Η συσσωμάτωση ιόντων λιθίου στα ILs, η οποία προκαλεί μείωση στον πραγματικό αριθμό των φορέων ιόντων, πιθανόν να είναι άλλος ένας λόγος για τη μείωση της ιοντικής αγωγιμότητας (Endres, MacFarlane, and Abbott 2008).

Πίνακας 3: Ιοντική αγωγιμότητα ιοντικών ρευστών που περιέχουν άλατα του λιθίου στους 25 °C

Cation	Anion	Added salt, amount	Conductivity $\sigma_i/\text{mS cm}^{-1}$	Viscosity/ cP
[EMIM] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	—	10.6 (30)	
		LiTf ₂ N, 0.32 mol kg ⁻¹	6.6 (30)	
[DMPIM] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	—	3.41 (30)	
		LiTf ₂ N, 0.32 mol kg ⁻¹	2.1 (30)	
[EMIM] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	—	10	30
		LiTf ₂ N, 1m	2	~200
[EMIM] ⁺	[BF ₄] ⁻	—	15	36
		LiTf ₂ N, 1 m	7	~100
[N _{111,1-CN}] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	—	~10 ⁻⁴	
		LiTf ₂ N, 0.2 mol L ⁻¹	slight increase	
[N ₁₁₁₄] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	—	~10 ⁻³	
		LiTf ₂ N, 0.2 mol L ⁻¹	slight decrease	
[N _{112, 201}] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	—	4.0 (30)	~100 (20)
		LiTf ₂ N, 0.9 mol L ⁻¹	0.37 (30)	300 (20)
[N _{112, 201}] ⁺	[BF ₄] ⁻	—	~10 ⁻² (30)	~1000 (20)
		LiTf ₂ N, 0.9 mol L ⁻¹	0.34 (30)	3450 (20)
[DEDMIM] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	—	2.7 (20)	
		LiTf ₂ N, 0.4 mol L ⁻¹	1.4 (20)	
		LiTf ₂ N, 0.8 mol L ⁻¹	0.8 (20)	
[C2dabco] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	—	< 0.0001	
		LiTf ₂ N, 33 mol %	> 0.001	
[DEMPZ] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	—	2.6 (20)	
		LiTf ₂ N, 10 mol %	1.7 (20)	

The numbers in parentheses are the temperature of measurement, [DMPIM]⁺ : 1,2-dimethyl-3-(*n*-propyl)imidazolium, [DEDMIM]⁺ : 1,2-diethyl-3,4-dimethylimidazolium, [DEMPZ]⁺ : *N,N*-diethyl-3-methylpyrazolium.

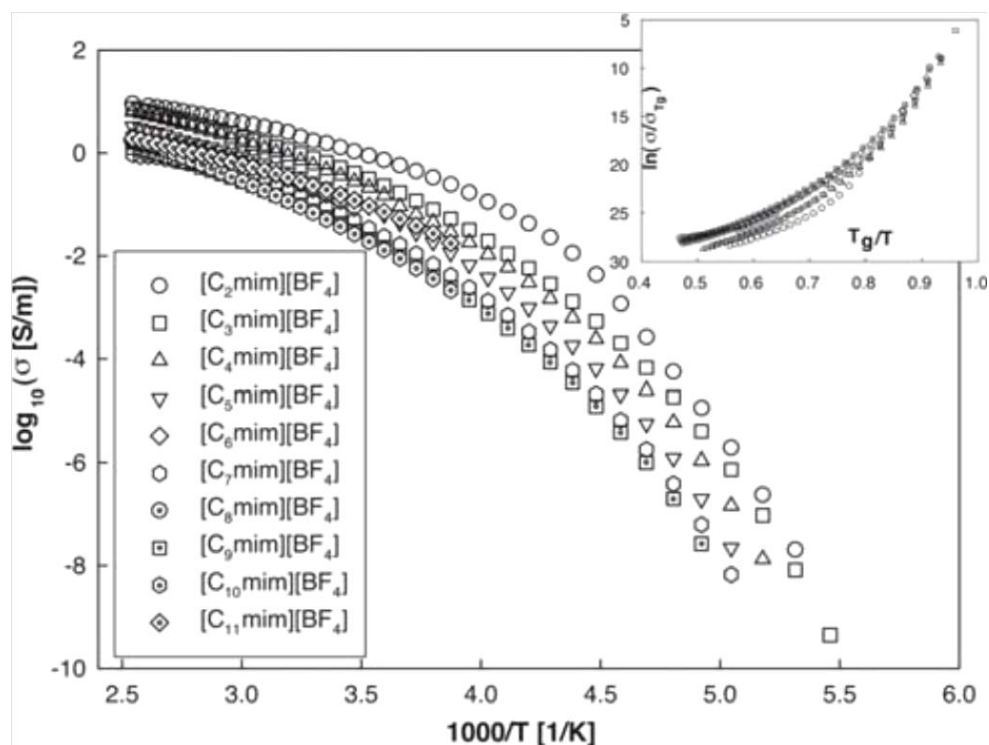
Παρακάτω παρατίθεται πίνακας με ενδεικτικές τιμές αγωγιμότητας, καθώς και τιμές άλλων βασικών ιδιοτήτων για ιοντικά ρευστά της οικογένειας του ιμιδαζολίου.

Πίνακας 4: Βασικές ιδιότητες ιοντικών ρευστών της οικογένειας του ιμιδαζολίου.

Cation	Anion	Temperature (K)	Conductivity (κ), mS cm ⁻¹	Conductivity method	Viscosity (η), cP	Viscosity method	Density (ρ), g cm ⁻³	Density method	Molar Conductivity (Λ), cm ² Ω ⁻¹ mol ⁻¹	Walden product (Δη)
[MMIM] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	293	8.4	B	44	R	1.555	U	2.03	89.44
[EMIM] ⁺	[BF ₄] ⁻	295	12	I						
[EMIM] ⁺	[BF ₄] ⁻	298	14	B	34	U	1.24C	U	2.24	76.22
[EMIM] ⁺	[BF ₄] ⁻	298	14	I	32	R	1.275	I	2.17	68.91
[EMIM] ⁺	[BF ₄] ⁻	299	13	B	43	R				
[EMIM] ⁺	[BF ₄] ⁻	303	20	I						
[EMIM] ⁺	[PF ₆] ⁻	299	5.2	B						
[EMIM] ⁺	[CH ₃ CO ₂] ⁻	293	2.8	B	162	R	1.285	U	1.67	58.62
[EMIM] ⁺	[CF ₃ CO ₂] ⁻	293	9.6	B	35	R	1.45C	U	0.60	63.39
[EMIM] ⁺	[C ₂ F ₅ CO ₂] ⁻	293	2.7	B	105	R	1.24C	V	0.45	71.86
[EMIM] ⁺	[CH ₃ SO ₃] ⁻	298	2.7	B	160	C	1.39C	U	1.61	72.45
[EMIM] ⁺	[CF ₃ SO ₃] ⁻	293	8.6	B	45	R	1.38C	V	1.73	74.08
[EMIM] ⁺	[CF ₃ SO ₃] ⁻	298	9.2	B	43	C				
[EMIM] ⁺	[CF ₃ SO ₃] ⁻	303	8.2	B						
[EMIM] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	293	8.8	B	34	R	1.52C	U	2.27	77.03
[EMIM] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	298	5.7	I	31	R	1.518	I	1.47	44.82
[EMIM] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	303	10	I						
[EMIM] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	298	9.2	B	34	U	1.51C	U	2.38	81.06
[EMIM] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	299	8.4	B	28	R				
[EMIM] ⁺	[(C ₂ F ₅ SO ₂) ₂ N] ⁻	299	3.4	B	61	R				
[EMIM] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	293	3.2	B	88	R	1.495	U	0.87	76.35
[EMM(S)IM] ⁺	[CF ₃ SO ₃] ⁻	293	6.4	B	51	R	1.334	U	1.32	67.11
[EMM(S)IM] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	293	6.6	B	37	R	1.47C	U	1.82	67.34
[PMIM] ⁺	[PF ₆] ⁻	293					1.333	V		
[PMMIM] ⁺	[BF ₄] ⁻	295	5.9	I						
[PMMIM] ⁺	[PF ₆] ⁻	308	0.5	B						
[PMMIM] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	299	3.0	B	60	R				

των δεδομένων της βιβλιογραφίας που αναφέρονται στην αγωγιμότητα. Κάποιες από αυτές τις διαφορές μπορεί να οφείλονται σε μικρές διαφορές της θερμοκρασίας διεξαγωγής του πειράματος, ή να είναι αποτέλεσμα πειραματικού λάθους. Παρόλα αυτά η πλειονότητα αυτών των διαφορών οφείλεται σε ακαθαρσίες εντός των ιοντικών ρευστών. Για παράδειγμα πρόσφατες έρευνες έδειξαν ότι η μόλυνση με ιόντα χλωρίου αυξάνει το ιξώδες του ιοντικού ρευστού ενώ η μόλυνση με νερό το ελαττώνει (Wasserscheid and Welton, 2002).

Σύμφωνα με τα δεδομένα που αφορούν τα $[C_n\text{mim}][\text{BF}_4]$ ILs (ανήκουν στην οικογένεια του ιμιδαζολίου) οι τιμές σ μειώνονται με την αύξηση του μήκους της αλκυλικής τους αλυσίδας. Καθώς η αγωγιμότητα σχετίζεται με την κινητικότητα των φορέων φορτίου, αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το υψηλότερο ιξώδες που προκαλείται από τις ισχυρές αλληλεπιδράσεις van der Waals μεταξύ της μεγαλύτερης αλκυλικής αλυσίδας και του μεγαλύτερου μεγέθους κατιόντος. Επίσης, μεγαλύτερη αλκυλική αλυσίδα οδηγεί σε μεγαλύτερο κλάσμα όγκου του ουδέτερου μέρους του οργανικού κατιόντος (Leys *et al.*, 2008).



Σχήμα 6 : Τιμές αγωγιμότητας σαν συνάρτηση του αντιστρόφου της θερμοκρασίας για δεδομένα που αφορούν τα $[C_n\text{mim}][\text{BF}_4]$ ILs.

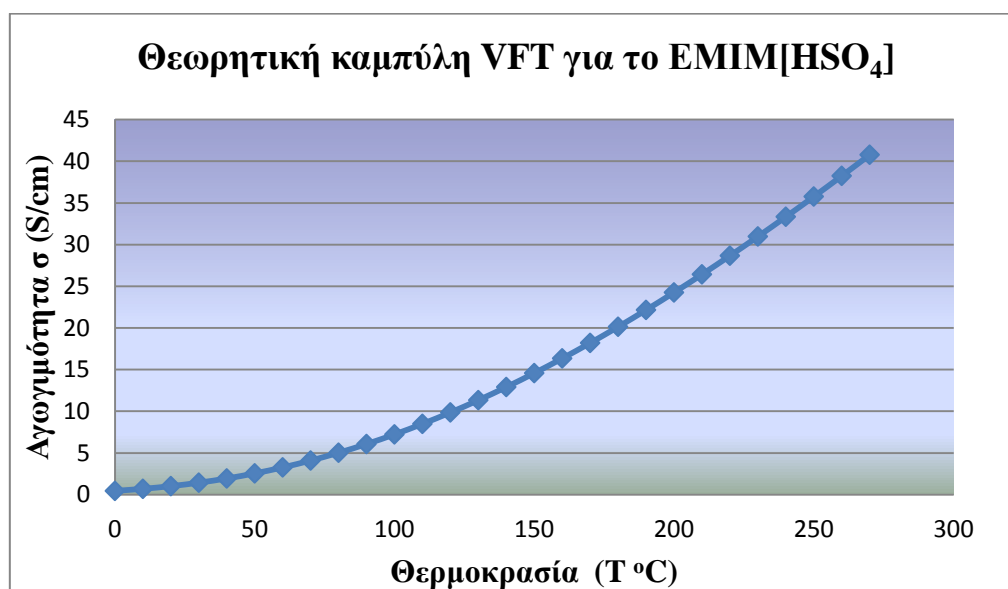
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα άλλων ερευνών παρατηρήθηκε ότι η αγωγιμότητα μειώνεται με αύξηση του μήκους της αλκυλικής αλυσίδας του κατιόντος για ιοντικά ρευστά της οικογένειας του ιμιδαζολίου. Αντιθέτως δεν παρατηρήθηκε εξάρτηση από το μέγεθος του ανιόντος, όπου φαίνεται το ιδεατό μέγεθος να είναι αυτό του BF_4^- για το οποίο η σ έχει τη μέγιστη τιμή της (Vila *et al.*, 2007).

1.3.1.7. Συμπεριφορά αγωγιμότητας $[\text{Emim}]\text{HSO}_4$

Σύμφωνα με τα δεδομένα που ισχύουν για το ιοντικό ρευστό $[\text{Emim}]\text{HSO}_4$ μπορεί να σχεδιαστεί η θεωρητική καμπύλη που αντιστοιχεί στην εξίσωση Vogel-Fulcher-Tamman:

$$\sigma = AT^{-1/2} \exp[-B/(T-T_0)]$$

όπου A: είναι η παράμετρος που καθορίζει τον αριθμό των φορέων του φορτίου (charge carriers), B: είναι η παράμετρος που αναφέρεται στην ενέργεια ενεργοποίησης για την ιοντική αγωγιμότητα και T_0 : είναι η ιδανική θερμοκρασία μετάβασης του ιοντικού ρευστού στην υαλώδη φάση (ideal glass transition temperature). Οι τιμές των παραμέτρων αυτών για το ιοντικό ρευστό $[\text{Emim}]\text{HSO}_4$ είναι : $A= 16 \text{ S K}^{1/2} \text{ cm}^{-1}$, $B=916 \text{ K}$ και $T_0 = 129 \text{ K}$.

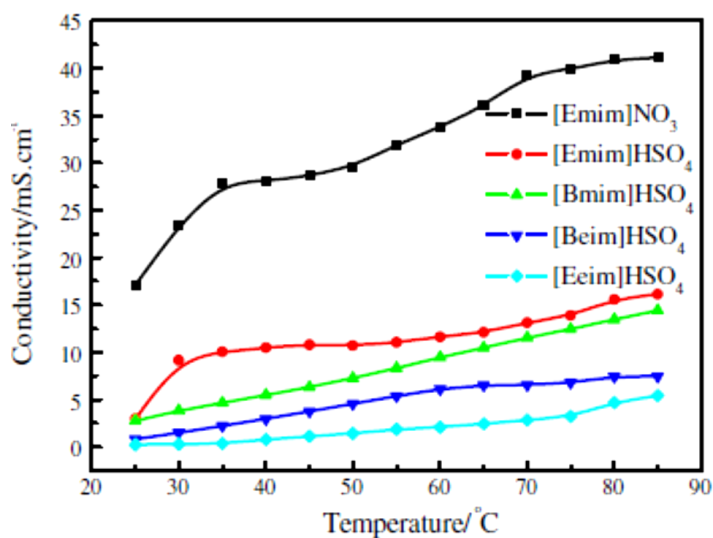


Σχήμα 7: Θεωρητική καμπύλη VFT για το $[\text{Emim}]\text{HSO}_4$

Όπως φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα η αγωγιμότητα ιοντικού ρευστού αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η ίδια παρατήρηση προκύπτει, λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι το ιξώδες το ιοντικού ρευστού [Emim]HSO₄ μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας ευνοώντας τα φαινόμενα διάχυσης των ιοντικών φορέων, όπως άλλωστε συμβαίνει με τα ιοντικά ρευστά του τύπου [Emim]⁺ (Orihara *et al.*, 2006).

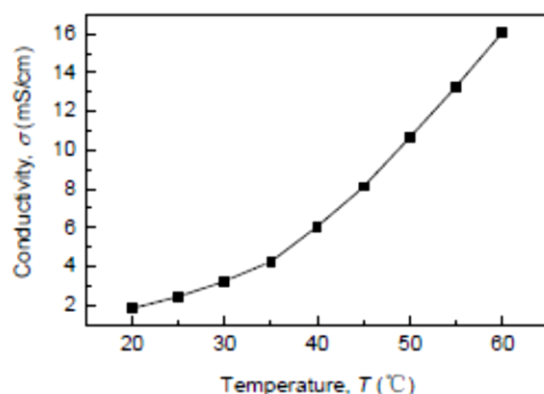
Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ερευνητικών ομάδων που μελέτησαν την εξάρτηση της αγωγιμότητας του EMIM[HSO₄] από τη θερμοκρασία.

Η ερευνητική ομάδα των Jian Gao *et al.* ασχολήθηκε με την παρασκευή ιοντικών ρευστών της οικογένειας του μιδαζολίου, ένα εκ των οποίων ήταν και το EMIM[HSO₄] και εξέτασε τις ιδιοτητές τους. Παρακάτω παρατίθεται το διάγραμμα θερμοκρασίας-αγωγιμότητας των παρασκευασθέντων ιοντικών ρευστών (Gao *et al.*, 2012).



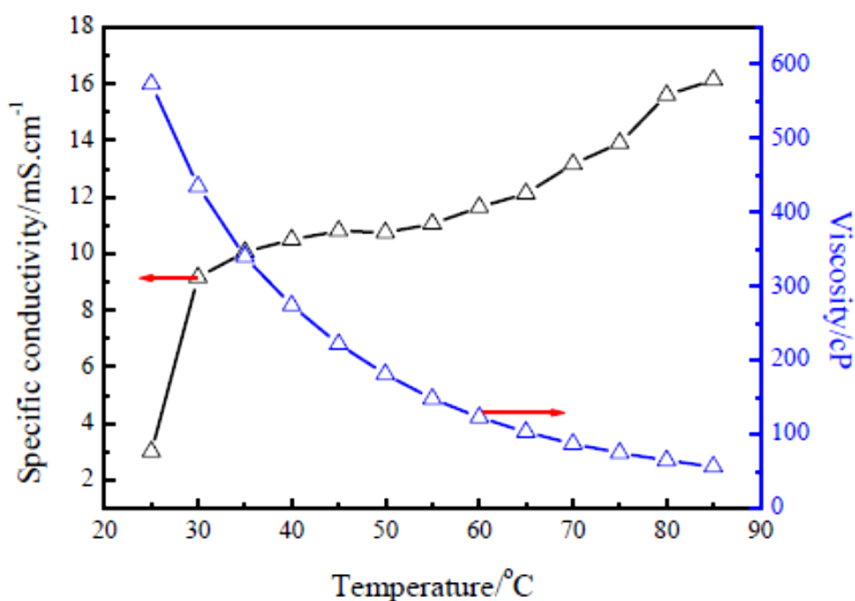
Σχήμα 8: Διάγραμμα θερμοκρασίας αγωγιμότητας για ορισμένα ιοντικά ρευστά της οικογένειας του μιδαζολίου.

Σύμφωνα με τη μελέτη των Zhang *et al.*, λαμβάνεται το παρακάτω διάγραμμα (Zhang *et al.*, 2007)



Σχήμα 9: Διάγραμμα θερμοκρασίας-αγωγιμότητας για το [Emim]HSO₄ κατά τους Zhang et al.

Σύμφωνα με μια άλλη ερευνητική ομάδα η εξάρτηση της αγωγιμότητας από το ιξώδες και τη θερμοκρασία παρουσιάζει την εξής συμπεριφορά:



Σχήμα 10: Εξάρτηση της αγωγιμότητας του [Emim]HSO₄ από το ιξώδες και τη θερμοκρασία κατά τους Gao et al.

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρείται ότι με αύξηση της θερμοκρασίας από τους 25°C στους 85°C το ιξώδες μειώνεται από τα 600 στα 50 cP ενώ η αγωγιμότητα αυξάνεται από τα 2 στα 16 mS cm⁻¹. Το εύρος της αγωγιμότητας που μετρήθηκε συμφωνεί με τις αναφερόμενες τιμές για την αγωγιμότητα των ιοντικών ρευστών της οικογένειας του ιμιδαζολίου. Η αύξηση της αγωγιμότητας ευνοεί τη χρήση του

ρευστού σαν ηλεκτρολύτη σε υψηλή θερμοκρασία καθώς υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα συνήθως σημαίνει χαμηλότερη εσωτερική αντίσταση (Gao *et al.*, 2011).

1.3.2. ΙΞΩΔΕΣ

1.3.2.1. Γενικά

Το ιξώδες ενός ρευστού πηγάζει από τις εσωτερικές τριβές του, και εκφράζεται εξωτερικά από την αντίσταση του ρευστού στη ροή. Ανάλογα με το ιξώδες τους τα ρευστά ταξινομούνται σε δύο κατηγορίες: τα νευτωνικά και τα μη νευτωνικά. Τα νευτωνικά ρευστά έχουν σταθερό ιξώδες ανεξάρτητα από ρυθμό εφαρμογής τάσης σε αυτά. Ρευστά χαμηλού μοριακού βάρους εντάσσονται σε αυτή την κατηγορία. Τα μη νευτωνικά ρευστά δεν έχουν σταθερό ιξώδες και γίνονται πιο παχύρευστα ή πιο λεπτόρευστα με την εφαρμογή τάσης σε αυτά. Τα πολυμερή, τα κολλοειδή και τα γαλακτώματα είναι παραδείγματα μη νευτωνικών ρευστών. Μέχρι σήμερα οι ερευνητές διαχειρίζονται τα ιοντικά ρευστά σαν νευτωνικά ρευστά και δεν έχουν δημοσιευτεί δεδομένα που να καταδεικνύουν την ύπαρξη μη νευτωνικών ρευστών. Ωστόσο, δεν έχουν γίνει ερευνητικές προσπάθειες που να επικεντρώνονται στη διερεύνηση πιθανής μη νευτωνικής συμπεριφοράς σε αυτά τα συστήματα.

Πειραματικά, το ιξώδες ορίζεται είτε ως απόλυτο (η) είτε ως κινηματικό (ν). Το κινηματικό ιξώδες ορίζεται ως ο λόγος του απόλυτου ιξώδους προς την πυκνότητα του ρευστού, και εκφράζεται από τη σχέση: $\eta/\rho = \nu$.

Η μονάδα του απόλυτου ιξώδους είναι το Poise (P, $\text{g cm}^{-1}\text{s}^{-1}$ ή mPa s), ενώ του κινηματικού ιξώδους είναι το Stoke ($\text{St}, \text{cm}^2\text{s}^{-1}$). Εξαιτίας του μεγάλου μεγέθους αυτών των μονάδων ιξώδους, το απόλυτο ιξώδες για τα ιοντικά ρευστά συνήθως αναφέρεται σε centipoises (cP) και το κινηματικό σε centistokes (cSt) (Wasserscheid and Welton, 2002).

1.3.2.2. Μέθοδοι μέτρησης του ιξώδους

Το ιξώδες είναι αναμφισβήτητα η πιο σημαντική φυσική ιδιότητα κατά την εξέταση των εφαρμογών οποιαδήποτε κλίμακας των ιοντικών ρευστών. 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 (Clare *et al.*, 2009).

Το ιξώδες των ιοντικών ρευστών μετρείται με μια από τις εξής μεθόδους: πτώση σφαίρας, τριχοειδής, περιστροφική.

Τα ιξωδόμετρα πτώσης σφαίρας κατασκευάζονται εύκολα από ένα βαθμονομημένο κύλινδρο και ρουλεμάν κατάλληλου μεγέθους. Το υλικό των ρουλεμάν και η διάμετρος μπορεί να ποικίλλουν. Ο βαθμονομημένος κύλινδρος πληρώνεται με ρευστό και ρίπτεται προσεκτικά το σφαιρίδιο εντός του ρευστού. Μόλις η σφαίρα φτάσει σε σταθερή κατάσταση, μετρείται η ταχύτητα. Το απόλυτο ιξώδες μπορεί να υπολογιστεί από το νόμο του Stokes:

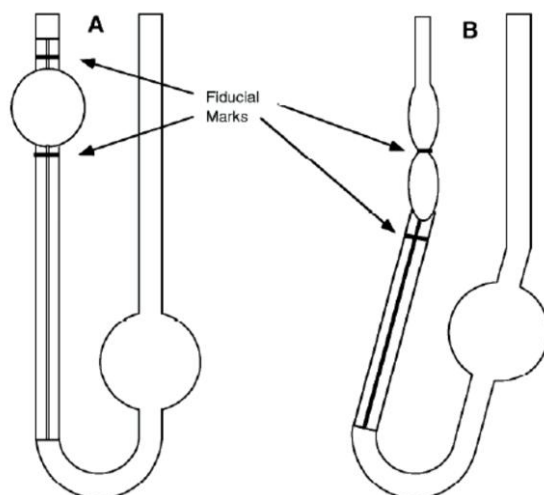
$$\eta = \left(\frac{2}{9}\right) \frac{(\rho_s - \rho)gR^2}{v}$$

Όπου η είναι το απόλυτο ιξώδες, ρ_s , είναι η πυκνότητα της σφαίρας, ρ η πυκνότητα του ρευστού, g η σταθερά της βαρύτητας (980 cm s^{-2}), R είναι η ακτίνα της σφαίρας και v η ταχύτητα της σφαίρας σε σταθερή κατάσταση. Το ιξωδόμετρο πτώσης σφαίρας συνήθως βαθμονομείται με ένα πρότυπο ρευστό παρεμφερούς ιξώδους με το προς μέτρηση ρευστό, και μετά προσδιορίζεται μια σταθερά (k) του οργάνου. Σύγκριση του πρότυπου ρευστού και του αγνώστου γίνεται με χρήση της εξίσωσης :

$$v = k(\rho_s - \rho)\theta$$

Όπου θ , ο χρόνος πτώσης μεταξύ δύο σημείων στο σωλήνα του ιξωδομέτρου. Αυτή η τεχνική έχει πολλούς περιορισμούς: το ρευστό πρέπει να είναι νευτωνικό, η πυκνότητά του πρέπει να είναι γνωστή και η ταχύτητα πτώσης του σφαιριδίου δεν πρέπει να ξεπερνά το $\sim 1 \text{ cm s}^{-1}$ για να ληφθεί σωστή μέτρηση. Η μέθοδος πτώσης σφαίρας γενικά χρησιμοποιείται για τη μέτρηση ιξωδών από 10^{-3} έως 10^7 P.

Τα τριχοειδή ιξωδόμετρα είναι απλά και οικονομικά. Συνήθως κατασκευάζονται από γυαλί και μοιάζουν με ένα U-σωλήνα με ένα τριχοειδές τμήμα μεταξύ δύο βολβών.



Εικόνα 6: Τριχοειδή ιξωδόμετρα Ostwald (A) και Cannon-Fenske (B)

Τα τριχοειδή ιξωδόμετρα συνήθως βυθίζονται σε ένα λουτρό σταθερής θερμοκρασίας προκειμένου να ρυθμιστεί η θερμοκρασία του δείγματος με ακρίβεια κατά τη διάρκεια του πειράματος. Για τον προσδιορισμό του ιξώδους, το ρευστό εντός αυτού «σύρεται» στον πάνω βολβό με τη χρήση κενού. Ακολούθως το κενό απελευθερώνεται και μετράται ο χρόνος διέλευσης του ρευστού ανάμεσα στα σημεία πάνω και κάτω από το βολβό. Η κύρια δύναμη πρόκλησης της ροής σε αυτό τον τύπο ιξωδομέτρου είναι η βαρύτητα, αν και μπορεί να εφαρμοστεί πίεση στη μία πλευρά του ιξωδομέτρου προκειμένου να δοθεί επιπλέον ωθούσα δύναμη. Καθώς η πίεση διέπεται από τη διαφορά στο ύψος του ρευστού στο ιξωδόμετρο, είναι σημαντικό να χρησιμοποιείται ο ίδιος όγκος ρευστού για κάθε πείραμα. Το κινηματικό ιξώδες δίνεται από την εξίσωση:

$$v = \frac{[\pi g (z_1 - z_2) D^4]}{128LV_o} \Delta t$$

Όπου $(z_1 - z_2)$ είναι η διαφορά ύψους, D είναι η εσωτερική διάμετρος του τριχοειδούς, L το μήκος του τριχοειδούς και V_o ο όγκος μεταξύ των ενδείξεων. Αυτή η εξίσωση ισχύει μόνο εφόσον το ρευστό συμπεριφέρεται σαν νευτωνικό και η αναλογία μήκους-διαμέτρου του τριχοειδούς σωλήνα είναι μεγάλη.

Τα τριχοειδή ιξωδόμετρα μετρούν άμεσα το κινηματικό ιξώδες καθώς η κύρια πίεση δημιουργείται από το βάρος του ρευστού. Προκειμένου να μετατραπεί το κινηματικό σε απόλυτο ιξώδες πρέπει να πολλαπλασιαστεί με την πυκνότητα του ρευστού, που αν δεν είναι γνωστή πρέπει να υπολογιστεί πειραματικά. Τα τριχοειδή ιξωδόμετρα συνήθως χρησιμοποιούνται για να μετρούν κινηματικά ιξώδη από $4 \cdot 10^{-3}$ έως $1,6 \cdot 10^2$ Stokes, με χρόνο πειράματος από 200 έως 800s. Αυτό το εύρος κινηματικών ιξωδών αντιστοιχεί σε απόλυτα ιξώδη από $6 \cdot 10^{-3}$ έως $2,4 \cdot 10^2$ P, υποθέτοντας μια μέση πυκνότητα ιοντικού ρευστού το $1,5 \text{ g cm}^{-3}$.

Ο τελευταίος τύπος των ευρέως χρησιμοποιούμενων ιξωδομέτρων είναι το περιστροφικό ιξωδόμετρο, το οποίο συναντάται σε διάφορες γεωμετρίες: ομόκεντροι κύλινδροι, κώνοι και πλάκες, και παράλληλοι δίσκοι. Από τις τρεις γεωμετρίες οι ομόκεντροι κύλινδροι είναι η συνηθέστερη καθώς είναι κατάλληλη για ρευστά χαμηλού ιξώδους. Τα περιστροφικά ιξωδόμετρα αποτελούνται από δύο στοιχεία: ένα περιστρεφόμενο στοιχείο και ένα καθορισμένο. Το προς μέτρηση ρευστό τοποθετείται μεταξύ των δύο στοιχείων. Το ιξώδες προσδιορίζεται από τη ροπή που μεταφέρεται μεταξύ των δύο στοιχείων από το ρευστό. Για τη γεωμετρία ομόκεντρων κυλίνδρων, ο εξωτερικός κύλινδρος συνήθως περιστρέφεται σε μια καθορισμένη ταχύτητα και η ροπή μετράται στο σταθερό εσωτερικό κύλινδρο που είναι βυθισμένος στο ρευστό. Με τη μέτρηση της γωνιακής ταχύτητας του περιστρεφόμενου κυλίνδρου και τη ροπή στο σταθερό κύλινδρο, το ιξώδες του ρευστού μπορεί να υπολογιστεί από τη σχέση:

$$\eta = \left\{ \frac{[\beta^2 - 1]}{[4\pi R_2^2 L_e]} \right\} \frac{T}{\omega_2}$$

Όπου β είναι ο λόγος ρυθμός των ακτίνων του κυλίνδρου, R_2 η ακτίνα του εξωτερικού κυλίνδρου, L_e το αποτελεσματικό μήκος κυλίνδρου, T η ροπή που εφαρμόζεται στον περιστρεφόμενο κύλινδρο και ω_2 η περιστροφική ταχύτητα του εξωτερικού κυλίνδρου. Το αποτελεσματικό μήκος κυλίνδρου αποτελείται από το βάθος βύθισης του κυλίνδρου με μία διόρθωση του τελικού αποτελέσματος Αυτή η εξίσωση απαιτεί το $\beta < 1,2$.

Και οι τρεις μέθοδοι που περιγράφηκαν παραπάνω παρέχουν εξίσου υψηλής ποιότητας δεδομένα ιξώδους για τα ιοντικά ρευστά. Η μέθοδος του τριχοειδούς

χρησιμοποιείται συνηθέστερα για τη λήψη των δεδομένων που αφορούν το ιζώδες των ιοντικών ρευστών που συναντάται στη βιβλιογραφία, κάτι που πιθανότατα οφείλεται στο χαμηλό της κόστος και τη σχετική ευκολία χρήσης της (Wasserscheid and Welton , 2002).

1.3.2.3. Θεωρητικά μοντέλα υπολογισμού του ιζώδους

Το ιζώδες των ιοντικών ρευστών μπορεί να περιγραφεί και με τη θεωρία των κενών (hole theory) . Η θεωρία αναπτύχθηκε για τα τετηγμένα άλατα, αλλά δείχνει να είναι χρήσιμη και για τα ιοντικά ρευστά. Έχει αποδειχτεί ότι η τιμή του E_n σχετίζεται με το μέγεθος των ιόντων και το μέγεθος των κενών που υπάρχουν στο ρευστό. Το ιζώδες των ιοντικών ρευστών είναι αρκετές τάξεις μεγέθους υψηλότερο από αυτό των υψηλής θερμοκρασίας τετηγμένων, αλάτων εξαιτίας της διαφοράς στο μέγεθος των ιόντων αλλά κυρίως λόγω του μεγάλου κενού όγκου στο εσωτερικό των τελευταίων. Αποδείχτηκε ότι η θεωρία των κενών μπορεί να εφαρμοστεί με επιτυχία εξίσου στα ιοντικά και τα μοριακά ρευστά για τη μέτρηση του ιζώδους. Το ιζώδες ενός ρευστού μπορεί να μοντελοποιηθεί υποθέτοντας ότι συμπεριφέρεται σαν ένα ιδανικό αέριο, αλλά η κίνησή του περιορίζεται από το χώρο που διατίθεται για την κίνηση των ιόντων/μορίων εντός αυτού. Ως εκ τούτου φάνηκε ότι :

$$\eta = \frac{m\bar{c}/2.12\sigma}{P(r > R)}$$

Όπου m είναι η μοριακή μάζα, \bar{C} είναι η μέση ταχύτητα του μορίου ($= (8Kt/\pi m)^{1/2}$) και σ είναι η διάμετρος σύγκρουσης του μορίου ($4\pi R^2$). Η πιθανότητα εύρεσης ενός κενού ακτίνας, r , μεγαλύτερου από την ακτίνα των μορίων του διαλύτη, R , σε ένα δεδομένο ρευστό, ($P(r > R)$) δίνεται από την ενσωμάτωση της ακόλουθης έκφρασης:

$$Pdr = \frac{16}{15\sqrt{\pi}} a^{7/2} r^6 e^{-ar^2} dr$$

Όπου $a = 4\pi\gamma/kT$ και γ είναι η επιφανειακή τάση. Η καλή συσχέτιση που προκύπτει από τα υπολογιζόμενα από τη σχέση και τα πειραματικός μετρούμενα ιζώδη, δείχνει ότι το δεδομένο μοντέλο επαληθεύεται. Από τις εξισώσεις αυτές είναι προφανές ότι μείωση του ιζώδους επιτυγχάνεται με μείωση της επιφανειακής τάσης του υγρού, δηλαδή με αύξηση του ελεύθερου όγκου ή μείωση της ιοντικής ακτίνας

Για τα ιοντικά ρευστά με κατιόντα ιμιδαζολίου, το ιξώδες αρχικά μειώνεται καθώς το μήκος της R ομάδας αυξάνεται, καθώς οι αλληλεπιδράσεις ιόντος-ιόντος μειώνονται και συνεπώς και η επιφανειακή τάση μειώνεται. Ωστόσο, καθώς η αλκυλομάδα μεγαλώνει σε μέγεθος η κινητικότητα της μειώνεται εξαιτίας της έλλειψης κενών όγκων για την κίνηση των κατιόντων εντός αυτών.

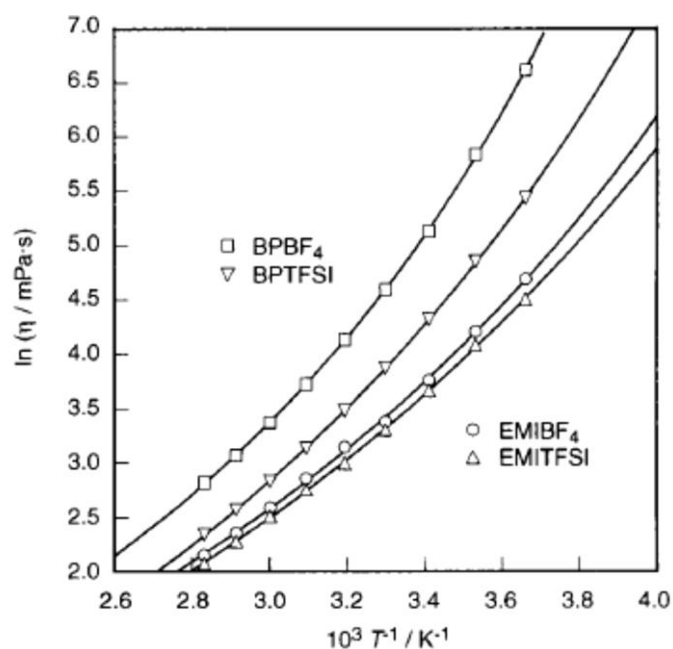
Τα περισσότερα νέα ρευστά έχουν ιξώδες που μεταβάλλεται σα συνάρτηση της θερμοκρασίας, και η πλειονότητα αυτών ακολουθεί τη σχέση του Arrhenius.

$$\ln n = \ln n_o + E_n / (RT)$$

όπου E_n είναι η ενέργεια ενεργοποίησης ιξώδους ροής και n_o μια σταθερά. Άλλοι ερευνητές βρήκαν ότι το ιξώδες υπακούει σε μια σχέση Vogel–Tamman–Fulcher (Endres, MacFarlane, and Abbott 2008).

$$n = n_o \exp [B/(T-T_o)]$$

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται οι καμπύλες Arrhenius για το ιξώδες ορισμένων ιοντικών ρευστών και ακολούθως οι παράμετροι της εξίσωσης VTF για τα ίδια ιοντικά ρευστά (Noda *et al.*, 2001).



Σχήμα 11: Διαγράμματα Arrhenius για το ιξώδες ορισμένων ιοντικών ρευστών

Πίνακας 5: Παράμετροι εξίσωσης VFT για δεδομένα ιξώδους ιοντικών ρευστών

VTF Equation Parameters for Viscosity Data

$$\eta = \eta_0 \exp[B/(T - T_0)]$$

	$\eta_0/10^{-1} \text{ mPa s}$	$B/10^2 \text{ K}$	$T_0/10^2 \text{ K}$	$R^2/10^{-1}$
EMIBF ₄	2.0	7.5	1.5	9.99
EMITFSI	1.5	8.4	1.4	9.99
BPBF ₄	2.3	7.2	1.8	9.99
BPTFSI	1.2	8.5	1.6	9.99

1.3.2.4. Ιξώδες ιοντικών ρευστών

Σαν ομάδα, τα ιοντικά ρευστά είναι πιο ιξώδη από τα συνήθη μοριακά διαλύματα. Τα ιξώδη των ιοντικών ρευστών σε θερμοκρασία δωματίου ποικίλλουν από χαμηλές τιμές της τάξης των 10cP σε τιμές που υπερβαίνουν τα 500 cP. Για λόγους σύγκρισης ενδεικτικά αναφέρεται ότι τα ιξώδη του νερού, της αιθυλενογλυκόλης και της γλυκερόλης σε θερμοκρασία δωματίου είναι 0.890, 16.1 και 934 cP αντίστοιχα. Δεδομένα για το ιξώδες (όπως επίσης και την αγωγιμότητα και την πυκνότητα) για μια πληθώρα ιοντικών ρευστών της οικογένειας του ιμιδαζολίου δίνονται από τον πίνακα 4. Όπως παρατηρείται από τον πίνακα, για ορισμένα ιοντικά ρευστά υπάρχουν πολλαπλές καταχωρήσεις, που αντιπροσωπεύουν μετρήσεις που έγιναν από διαφορετικούς ερευνητές και συμπεριλαμβάνονται για να δοθεί έμφαση στην ποικιλία των δεδομένων που συναντώνται στη βιβλιογραφία.

Το ιξώδες πολλών ιοντικών ρευστών εξαρτάται ισχυρά από τη θερμοκρασία, αλλά και από τις ακαθαρσίες που υπάρχουν στο εσωτερικό τους, ακόμα και αν αυτές βρίσκονται σε μικρές ποσότητες (όπως υγρασία που απορροφάται από τον αέρα του εργαστηρίου ή ενώσεις του χλωρίου).

Επίσης το είδος του ανιόντος επηρεάζει ξεκάθαρα το ιξώδες, χωρίς όμως αυτό να σχετίζεται με το μέγεθός του αλλά με το είδος του. Αντιθέτως για ιοντικά ρευστά με το ίδιο ανιόν, ισχύει ότι όσο μεγαλύτεροι είναι οι υποκαταστάτες της αλκυλικής αλυσίδας του κατιόντος ιμιδαζολίου τόσο πιο ιξώδη είναι τα ρευστά.

Τέλος, η προσθήκη συνδιαλυτών στα ιοντικά ρευστά 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).

1.3.2.5. Ιξώδες ιοντικών ρευστών της οικογένειας του ιμιδαζολίου

Τα ιξώδη των ιοντικών ρευστών της οικογένειας του ιμιδαζολίου που αναφέρονται στη βιβλιογραφία και διαθέτουν εμπορικά διαθέσιμα ανιόντα, είναι σχετικά χαμηλά. Οι αναφερόμενες τιμές ιξώδους δεν είναι πάντα οι ίδιες για συγκεκριμένο ρευστό κάτι που μπορεί να οφείλεται στο περιεχόμενό του σε νερό και ακαθαρσίες, τον τρόπο σύνθεσής του, τις πρώτες ύλες και τη μέθοδο μέτρησης.

Πίνακας 6: Ιξώδες ιοντικών ρευστών και άλλων διαλυτών σε θερμοκρασία δωματίου (25 °C)

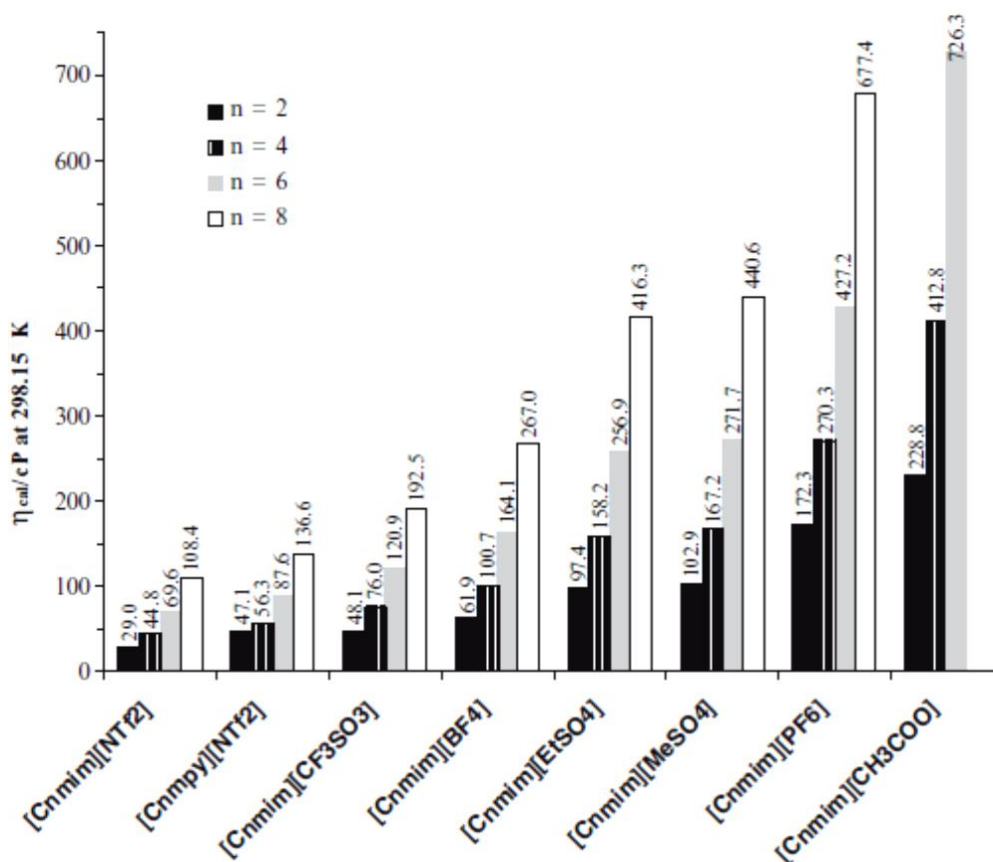
		η / cP		η / cP
[EMIM] ⁺	[BF ₄] ⁻	43	water	0.89
	[PF ₆] ⁻	15 (80 °C)	methanol	0.54
	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	28	acetic acid	1.13
	[(CF ₃ CF ₂ SO ₂) ₂ N] ⁻	61	acetone	0.30
	[CF ₃ CO ₂] ⁻	35	acetonitrile	0.34
	[CF ₃ SO ₃] ⁻	45 (30 °C)	N,N-dimethylformamide	0.80
[BMIM] ⁺	[BF ₄] ⁻	219	ethylene glycol	16.1
	[PF ₆] ⁻	450	propylene glycol	40.4
	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	69	glycerol	934
	[(CF ₃ CF ₂ SO ₂) ₂ N] ⁻	77		
	[CF ₃ CO ₂] ⁻	70		
[HMIM] ⁺	[CF ₃ SO ₃] ⁻	93		
	[BF ₄] ⁻	314 (20 °C)		
	[PF ₆] ⁻	585		
[OMIM] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	68		
	[BF ₄] ⁻	439		
	[PF ₆] ⁻	682		
	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	93		
	[(CF ₃ CF ₂ SO ₂) ₂ N] ⁻	492		

[HMIM]⁺: 1-hexyl-3-methylimidazolium, [OMIM]⁺: 1-octyl-3-methylimidazolium.

Το ιξώδες των ILs είναι τυπικά 10 με 100 φορές υψηλότερο από αυτό του νερού και των οργανικών διαλυτών λόγω των ισχυρών ηλεκτροστατικών δυνάμεων και άλλων

δυνάμεων αλληλεπίδρασης. Τα ILs του ιμιδαζολίου τείνουν να δείχνουν μείωση του ιξώδους σύμφωνα με την ακόλουθη σειρά είδους ανιόντος; PF_6^- , BF_4^- , and TFSI^- , ανάλογα με το μήκος της πλευρικής αλυσίδας. Επιπλέον τα ανιόντα CF_3CO_2^- και CF_3SO_3^- , τείνουν να σχηματίζουν ILs χαμηλού ιξώδους. Υπάρχουν μόνο λίγες μελέτες για ILs με ανιόν Cl^- ή Br^- , επειδή αυτά τα ρευστά δε βρίσκονται σε υγρή κατάσταση σε θερμοκρασία δωματίου. Δεδομένου ότι το ιξώδες επηρεάζεται ευθέως από την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση, αναμένεται ότι ILs που αποτελούνται από μεγαλύτερα ιόντα ή προκαλούν αποκέντρωση των ιόντων πρέπει να έχουν μικρότερο ιξώδες, ωστόσο ο βαθμός διάστασης των αλάτων είναι άλλος ένας σημαντικός παράγοντας. (Endres, MacFarlane, and Abbott 2008).

Το ιξώδες αυξάνεται με το μήκος της αλκυλικής αλυσίδας του κατιόντος ιμιδαζολίου. Για παράδειγμα σε μια σειρά $[\text{C}_n\text{mim}][\text{PF}_6]$ με $n = 2, 4-8$ το ιξώδες στους 298.15 K αυξάνεται μονότονα από 172.3 στα 677.4 cP. Τα ιξώδη των ILs του τύπου $[\text{C}_n\text{mpy}][\text{NTf}_2]$ είναι υψηλότερα από αυτά των $[\text{C}_n\text{mim}][\text{NTf}_2]$.



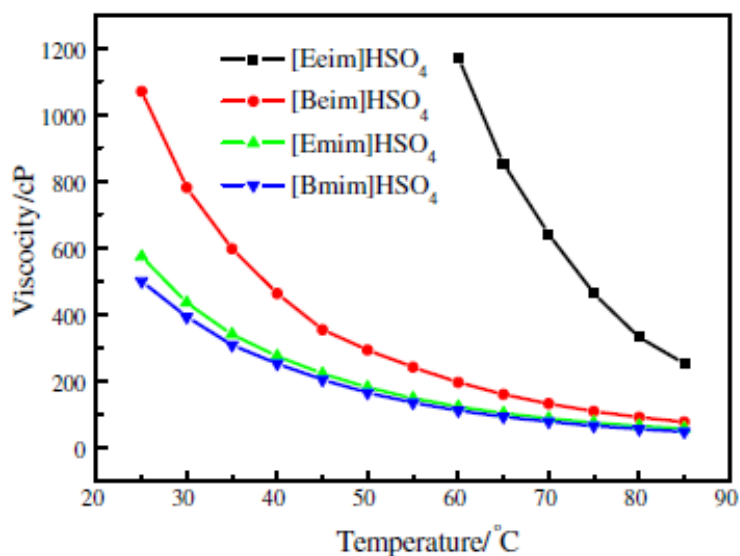
Σχήμα 12: Ιξώδες ορισμένων συνήθων ιοντικών ρευστών στους 298 K σαν εξάρτηση του μήκους της αλυσίδας.

Η αύξηση του ιξώδους με το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας στο κατιόν ιμιδαζολίου είναι εμφανέστερη στην περίπτωση των ILs που περιέχουν το ανιόν Cl^- , και δείχνει να μειώνεται με τη συμμετρία στο ανιόν, σύμφωνα με τη σειρά $\text{Cl}^- > [\text{CH}_3\text{COO}]^- > [\text{PF}_6]^- > [\text{ClSO}_4]^- > [\text{C}_2\text{SO}_4]^- > [\text{BF}_4]^- > [\text{OTf}]^- > [\text{NTf}_2]^-$. Γενικά ιοντικά ρευστά που έχουν υψηλή συμμετρία ή σχεδόν σφαιρικά ανιόντα είναι πιο ιξώδη και το ιξώδες μειώνεται με την αύξηση της συμμετρίας στο ανιόν. Για ιοντικά ρευστά που έχουν κοινό ανιόν και παρόμοια αλκυλική αλυσίδα στο κατιόν, παρατηρείται ότι το ιξώδες αυξάνεται με τα κατιόντα ακολουθώντας την εξής σειρά ιμιδαζόλιο < πυριδίνιο < πυρρολιδίνιο (Rooney *et al.*, 2009).

1.3.2.6. Συμπεριφορά ιξώδους EMIM[HSO₄]

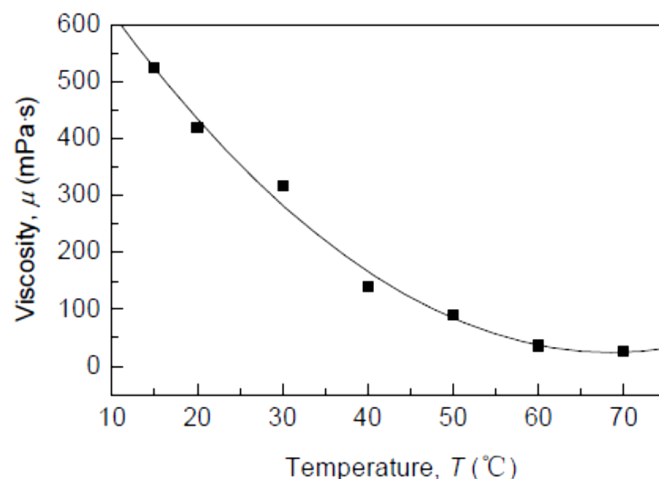
Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ερευνητικών ομάδων που μελέτησαν την εξάρτηση του ιξώδους του EMIM[HSO₄] από τη θερμοκρασία.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ερευνητικής ομάδας των Gao *et al.* προκύπτει το παρακάτω διάγραμμα θερμοκρασίας-ιξώδους των ιοντικών ρευστών που μελέτησαν, ένα εκ των οποίων ήταν και το EMIM[HSO₄] (Gao *et al.*, 2011).



Σχήμα 8: Διάγραμμα ιξώδους-αγωγιμότητας για ορισμένα ιοντικά ρευστά της οικογένειας του ιμιδαζολίου.

Σύμφωνα με την ερευνητική εργασία των Zhang *et al.* λαμβάνεται το παρακάτω διάγραμμα θερμοκρασίας-ιξώδους για το EMIM[HSO₄] (Zhang *et al.*, 2007).



Σχήμα 14: Διάγραμμα θερμοκρασίας - ιξώδους για το [Emim]HSO₄ κατά τους Zhang et al.

Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται ότι το ιξώδες του EMIM[HSO₄] μειώνεται με αύξηση της θερμοκρασίας ακολουθώντας την ίδια τάση καμπύλης .

1.3.3. ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΟ ΠΑΡΑΘΥΡΟ

1.3.3.1. Γενικά

Για τις ηλεκτροχημικές εφαρμογές, το ηλεκτροχημικό παράθυρο του ηλεκτρολυτικού διαλύματος είναι μια από τις σημαντικές ιδιότητες. Το ηλεκτροχημικό παράθυρο είναι το εύρος δυναμικού ειδικά για κάθε ιοντικό ρευστό, μέσα στο οποίο ουσιαστικά δεν καταστρέφεται από οξείδωση του ανιόντος ή αναγωγή του κατιόντος (Wiley, 2007).

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι τιμές των ηλεκτροχημικών παραθύρων για διάφορα ιοντικά ρευστά:

Πίνακας 7: Τιμές ηλεκτροχημικών παραθύρων για διάφορα ιοντικά ρευστά

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
			4.5	Pt	
	1	5	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
[EtMeMeIm] ⁺ [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 ⁺
[PrMeMeIm] ⁺ [N(CF ₃ SO ₂) ₂] ⁻	-1.9	2.3	4.2	GC	Ag wire
		5.0	5.2	GC	Li Li ⁺
[PrMeMeIm] ⁺ [C(CF ₃ SO ₂) ₃] ⁻		5.4	5.4	GC	Li Li ⁺
[PrMeMeIm] ⁺ [PF ₆] ⁻		5.0	4.3	GC	Li Li ⁺
[PrMeMeIm] ⁺ [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] ⁻			5.7	GC	
	-3.2	2.5	5.7	GC	Fc Fc ⁺
[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	Fc Fc ⁺
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
[PrMeMeImCl]/AlCl ₃ /NaCl			4.6	W	Al wire

^a Measured at 80 °C.

Όπως παρατηρείται από τον παραπάνω πίνακα το εύρος των παρατηρούμενων ηλεκτροχημικών παραθύρων κυμαίνεται από 2 έως 6V. Τα ανιόντα αλογόνων όπως το F^- και το Br^- , τα οποία υποβάλλονται σε ανοδική οξείδωση σε σχετικά χαμηλά δυναμικά, είναι υπεύθυνα για μια στενή σταθερότητα της τάξεως των 2-3 V. Το αμιδικό ανιόν, $[N(CF_3SO_2)_2]^-$ αντιθέτως οξειδώνεται σε σχετικά υψηλά ανοδικά δυναμικά, κάτι που συνεπάγεται την ευρεία σταθερότητα των ILs που βασίζονται σε αυτό το ανιόν. Η συνηθέστερη σταθερότητα είναι περίπου στα 4.5V. Από την άλλη πλευρά, τα ILs που βασίζονται στα κατιόντα τετρακυλαμμωνίου, που επιδεικνύουν καθοδική αναγωγή σε σχετικά αρνητικά δυναμικά, χαρακτηρίζονται από ενισχυμένη σταθερότητα (4.0-5.7 V). Τα παράθυρα σταθερότητας που εκτιμήθηκαν με ηλεκτρόδια Pt και GC είναι συγκρίσιμα. Από την άλλη πλευρά, η διεπιφάνεια ILs/βολφραμίου δείχνει πιο ενισχυμένη σταθερότητα (6.5-5.7 V) (Galinski *et al.*, 2006).

Το ευρύ ηλεκτροχημικό παράθυρο των ιοντικών ρευστών άνοιξε το δρόμο για την ηλεκτροαπόθεση των μετάλλων και των ημιαγωγών σε θερμοκρασία δωματίου, κάτι το οποίο επιτυγχανόταν παλαιότερα μόνο από τα τηγμένα άλατα υψηλής θερμοκρασίας. Για παράδειγμα, Al, Mg, Si, Ge και στοιχεία σπάνιων γαιών μπορούν να ανακτηθούν από ιοντικά ρευστά θερμοκρασίας δωματίου. Η θερμική σταθερότητα των ιοντικών ρευστών επιτρέπει την ηλεκτροαπόθεση Ta, Nb, V, Se, και πιθανώς πολλών άλλων στοιχείων σε υψηλή θερμοκρασία (Wytze *et al.*, 2002)

1.3.3.2. Προσδιορισμός ηλεκτροχημικού παραθύρου ιοντικών ρευστών

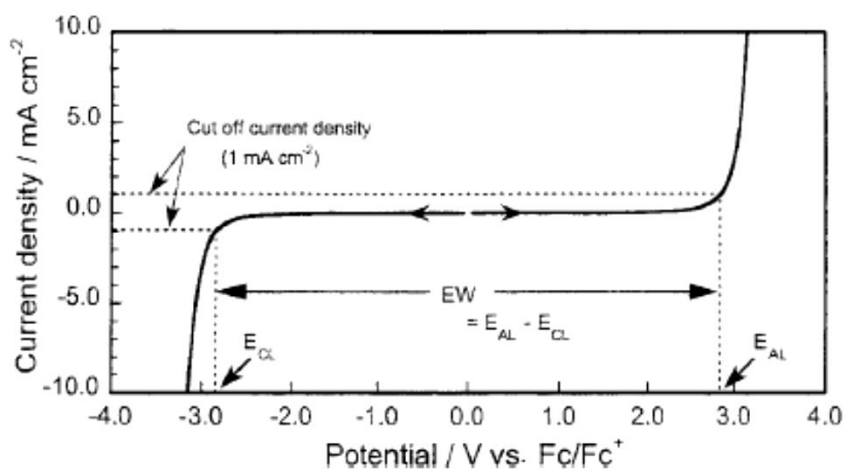
Για τον προσδιορισμό του ηλεκτροχημικού παραθύρου ενός ιοντικού ρευστού, σε ένα σύστημα τριών ηλεκτροδίων, το δυναμικό ενός αδρανούς ηλεκτροδίου σαρώνεται σε διαδοχικά μεγαλύτερα θετικά (ανοδικά) και αρνητικά (καθοδικά) δυναμικά μέχρι τα ρεύματα να αυξηθούν δραματικά εξαιτίας της οξείδωσης ή της αναγωγής του ιοντικού ρευστού αντίστοιχα (Wasserscheid and Welton, 2002).

Τα ηλεκτροχημικά παράθυρα συνήθως υπολογίζονται με κυκλική βολταμετρία (cyclic voltametry – CV) ή γραμμική βολταμετρία (linear sweep voltametry – LSV). (Endres, MacFarlane, and Abbott 2008).

Σημαντική είναι η επιλογή του δυναμικού αναγωγής ή οξείδωσης των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων είτε στην κυκλική είτε στη γραμμική βολταμετρία. Καθώς η αντίδραση οξείδωσης ή αναγωγής των κατιόντων ή των ανιόντων που περιέχονται στα ιοντικά ρευστά θερμοκρασίας δωματίου είναι μη αντιστρεπτή σε γενικές γραμμές, το αντίστοιχο δυναμικό οξείδωσης ή αναγωγής, δεν μπορεί να προσδιοριστεί με ακρίβεια, εκτός από την περίπτωση ενός ηλεκτροχημικώς αντιστρεπτού συστήματος (Ohno, 2005).

Στη μέθοδο CV, πρέπει να επισημανθεί ότι τα ηλεκτροχημικά οξειδούμενα ή αναγόμενα προϊόντα της πρώτης σάρωσης επηρεάζουν τα βολταμογράμματα των αντίστροφων σαρώσεων. Τέτοιες επιρροές δεν εμφανίζονται στη μέθοδο LSV, καθώς νέο διάλυμα δοκιμής και ηλεκτρόδια χρησιμοποιούνται για την ανοδική και την καθοδική σάρωση αντίστοιχα. Ωστόσο, η αναπαραγωγιμότητα πρέπει να ελέγχεται στις LSV μετρήσεις. Και στις δύο περιπτώσεις, τα ανοδικά και τα καθοδικά όρια καθορίζονται ως η τάση που η πυκνότητα ρεύματος φτάνει μια καθορισμένη τιμή. Η πυκνότητα ρεύματος αποκοπής (cut-off current density) είναι γενικά 1.0 mA cm^{-2} με ρυθμό σάρωσης 50 mVs^{-1} . Γενικά, τα καθοδικά και τα ανοδικά όρια των καθαρών ILs αποδίδονται στην οξειδωτική αποσύνθεση του ανιόντος και στην αναγωγική διάσπαση του κατιόντος αντίστοιχα (Endres, MacFarlane, and Abbott 2008).

Το παρακάτω σχήμα δείχνει το βολταμογράμμα που παρατηρείται τυπικά για τα ιοντικά ρευστά θερμοκρασίας δωματίου για σαρώσεις LSV.



Σχήμα 15: Τυπικό γραμμικό βολταμογράφημα ιοντικών ρευστών θερμοκρασίας δωματίου. Επισημαίνονται δύο ξεχωριστά βολταμογραφήματα.

Αξίζει να σημειωθεί ότι το ρεύμα αναγωγής και οξείδωσης αυξάνονται μονοτονικά με τη σάρωση του δυναμικού προς τις καθοδικές και ανοδικές διευθύνσεις αντίστοιχα. Δεδομένου ότι δεν παρατηρείται καμία κορυφή ακόμα και σε υψηλές πυκνότητες ρεύματος (10 mA cm^{-2}), μια συγκεκριμένη πυκνότητα ρεύματος που ονομάζεται ρεύμα αποκοπής, πρέπει να επιλεγεί για να εκτιμηθεί το δυναμικό αναγωγής ή οξείδωσης. Σε αυτό το σχήμα, το δυναμικό αναγωγής ή οξείδωσης που επισημαίνονται αντίστοιχα με E_{CL} (cathodic limiting potential) και E_{AL} , (anodic limiting potential), υπολογίζονται όταν το ρεύμα αναγωγής ή οξείδωσης φτάσει το 1 mA cm^{-2} . Αυτό σημαίνει ότι εξίσου τα E_{CL} και E_{AL} θα αλλάξουν εξαιτίας της αυθαίρετα επιλεγείσας πυκνότητας ρεύματος αποκοπής. Σε αρκετές μελέτες η πυκνότητα του ρεύματος αποκοπής επιλέγεται μεταξύ των 0.1 και 1.0 mA cm^{-2} . Ωστόσο σε μελέτες για εφαρμογές των ιοντικών ρευστών σε πυκνωτές, η πυκνότητα του ρεύματος αποκοπής επιλέγεται κάτω των 0.1 mA cm^{-2} . Αυτό μπορεί να οφείλεται στην εξάρτηση της επίδοσης των συσκευών από το δυναμικό αποσύνθεσης του ηλεκτρολύτη. Η σύγκριση διαφορετικών ιοντικών ρευστών δείχνει ότι η κλίμακα ρεύματος ενός βολταμογράμματος ηλεκτρολύτη αντικατοπτρίζει την πυκνότητα ρεύματος ή την επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας (Ohno, 2005).

1.3.3.3. Παράγοντες που επηρεάζουν το ηλεκτροχημικό παράθυρο

Το ηλεκτροχημικό παράθυρο διέπεται όχι μόνο από τη χημική δομή των υλικών που χρησιμοποιούνται, αλλά και από τα υλικά των ηλεκτροδίων, το ρυθμό σάρωσης του δυναμικού, τη θερμοκρασία, την ατμόσφαιρα, το διαλύτη, τις ακαθαρσίες κ.α.

Ηλεκτρόδια αναφοράς

Καθώς οι τιμές για το ηλεκτροχημικό παράθυρο στη βιβλιογραφία έχουν υπολογιστεί κάτω από συνθήκες που ποικίλλουν, δεν είναι εύκολο να συγκριθούν αυτές οι τιμές. Η χρήση διάφορων ηλεκτροδίων αναφοράς (reference electrodes - RE) για τον προσδιορισμό των καθοδικών και των ανοδικών ορίων των ILs περιπλέκει περισσότερο την κατάσταση (Endres, MacFarlane, and Abbott 2008). Ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δίνεται όταν γίνεται σύγκριση των δυναμικών οξειδοαναγωγής διαλυμάτων που έχουν μετρηθεί με διαφορετικά ηλεκτρόδια αναφοράς. Μια κριτική θεώρηση των σταθερών μεταξύ αρκετών ηλεκτροδίων αναφοράς δείχνει ότι στην πλειονότητα των περιπτώσεων οι τιμές οξειδοαναγωγής έχουν αρκετές ανακρίβειες.

(Pavlishchuk *et al.*, 2000). Για το λόγο αυτό το δυναμικό των ηλεκτροδίων αναφοράς θα πρέπει να ελέγχεται με συνήθη, πρότυπα δυναμικά μη – υδατικών συστημάτων (Endres, MacFarlane, and Abbott 2008).

Το κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανα (saturated calomel electrode – SCE) ιστορικά είναι ένα από τα πιο συχνά χρησιμοποιούμενα ηλεκτρόδια αναφοράς στην εργαστηριακή πρακτική εξαιτίας των δυσκολιών στη χρήση του προτύπου ηλεκτροδίου υδρογόνου (standard hydrogen electrode – SHE) (Pavlishchuk *et al.*, 2000).

Ένα πολύ χρήσιμο πρότυπο οξειδοαναγωγικό ζεύγος για πολλά ILs είναι το ferrocene(Fc)/ferrocenium(Fc^+). Παρά το ότι τα συστήματα $\text{Ag}/\text{AgCl}(\text{aq})$, Ag/Ag^+ (οργανικοί διαλύτες) και τα ψευδομεταλλικά ηλεκτρόδια όπως το σύρμα Ag και Pt χρησιμοποιούνται συχνά ως ηλεκτρόδια αναφοράς, δεν είναι αρκετά σταθερά εξαιτίας της δημιουργίας ασταθών δυναμικών, χημικών αντιδράσεων στη μεταλλική επιφάνεια κ.ο.κ. Σαν ένα σταθερό ηλεκτρόδιο αναφοράς οι Katayama *et al.* Αναφέρουν μια Ag/Ag^+ (IL) αναφορά που αποτελείται από ένα σύρμα αργύρου ενσωματωμένο σε ένα διάλυμα άλατος αργύρου/ IL όπως το εσωτερικό διάλυμα. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς Ag/Ag^+ (IL) είναι σταθερό κατά τη μέτρηση σε συγκεκριμένες συνθήκες (κάτω από μειωμένη πίεση, υψηλή θερμοκρασία, ξηρή ατμόσφαιρα κ.λ.π.) (Endres, MacFarlane, and Abbott 2008).

Ηλεκτρόδιο εργασίας

Τα ηλεκτρόδια υαλώδους άνθρακα (glassy carbon -GC), πλατίνας (Pt) και βολφραμίου (W) είναι τα ηλεκτρόδια εργασίας που χρησιμοποιούνται συνηθέστερα για τον υπολογισμό των ηλεκτροχημικών παραθύρων των ιοντικών ρευστών. Η επιλογή ηλεκτροδίου εργασίας έχει ορισμένη επίδραση στο συνολικώς μετρούμενο ηλεκτροχημικό παράθυρο των ιοντικών ρευστών, κάτι που οφείλεται στην επίπτωση του υλικού του ηλεκτροδίου στις μη αντιστρεπτές ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα εντός των οξειδωτικών και αναγωγικών ορίων. Για παράδειγμα το GC (και σε μικρότερο βαθμό το W) δείχνει μια μεγάλη υπέρταση για την αναγωγή των πρωτονίων. Κάτω από φυσιολογικές συνθήκες, η ηλεκτροχημεία πρωτονικών ακαθαρσιών (π.χ. νερό) δεν θα παρατηρούνταν στο ηλεκτροχημικό παράθυρο του

ιοντικού ρευστού με το GC. Από την άλλη πλευρά, το Pt επιδεικνύει καλή ηλεκτροχημική συμπεριφορά για τα πρωτόνια. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς ενός ιοντικού ρευστού με τα δύο αυτά ηλεκτρόδια εργασίας βοηθά στον προσδιορισμό της ύπαρξης σημαντικών πρωτονικών ακαθαρσιών στο σύστημα (Wasserscheid and Welton , 2002).

Το ηλεκτροχημικό παράθυρο είναι μια από τις σημαντικότερες φυσικές ιδιότητες για την επιλογή ενός διαλύτη για ηλεκτρόλυση. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι η επιφανειακή στιβάδα του ηλεκτροδίου που σχηματίζεται με χημική ή ηλεκτροχημική απόθεση, συχνά σταθεροποιεί το σύστημα. Αυτός ο σχηματισμός επιφανειακού φιλμ δείχνει να προστατεύει από τη διάβρωση κάποιων αντιδραστικών μετάλλων (Endres, MacFarlane, and Abbott 2008).

Ακαθαρσίες

Πρέπει να σημειωθεί ότι η παρουσία ιχθών νερού ή αλογόνων σε ένα ιοντικό ρευστό μειώνει και τα ανοδικά και τα καθοδικά όρια, και επηρεάζει το συντελεστή διάχυσης των διαλυμένων ειδών. Η μόλυνση ενός ιοντικού ρευστού με νερό μπορεί να επηρεάσει και τα ανοδικά και τα καθοδικά όρια δυναμικού καθώς το νερό μπορεί να οξειδωθεί ή να αναχθεί στα όρια δυναμικού αρκετών ιοντικών ρευστών. Εκτός αυτού μπορεί να αντιδράσει με τα συστατικά του ιοντικού ρευστού (ιδίως τα ανιόντα) και να παραχθούν προϊόντα που είναι ηλεκτροενεργά εντός του εύρους δυναμικού του ηλεκτροχημικού παραθύρου. Για το λόγο αυτό οι ακαθαρσίες πρέπει να απομακρύνονται προσεκτικά προκειμένου να μην περιορίζουν το ηλεκτροχημικό παράθυρο (Wasserscheid and Welton , 2002).

Είδος ηλεκτρολύτη

Επιπλέον, η επιλογή του ηλεκτρολύτη διαδραματίζει σημαντικό ρόλο: για τα ιοντικά ρευστά που έχουν ως βάση το 1,3-διαλκυλιμιδαζόλιο, έχει αναφερθεί ότι σχηματίζουν καρβένια στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων πλατίνας, ενώ τα ηλεκτρόδια υαλώδους άνθρακα είναι αδρανή.

Η σειρά σταθερότητας των κατιόντων είναι η εξής: πυριδίνιο < πυραζόλιο ≤ ιμιδαζόλιο ≤ σουλφόνιο ≤ αμμώνιο, ενώ η σειρά ανιόντων είναι: Cl⁻, F⁻, Br⁻ < χλωροαργιλικά ≤ [BF₄]⁻, [PF₆]⁻, [AsF₆]⁻ ≤ [OTf]⁻, [NTf₂]⁻, [(C₂F₅SO₂)₂N]⁻, [CTf₃]⁻.

Ο παρακάτω πίνακας δείχνει μια σειρά ηλεκτροχημικών παραθύρων και τις συνθήκες μέτρησής τους για μια σειρά από ILs.

Πίνακας 8: Τιμές ηλεκτροχημικών παραθύρων για διάφορα ιοντικά ρευστά

Cation	Anion	Working electrode	Reference electrode	Potential window	
[EMIM] ⁺	[BF ₄] ⁻	Pt	Al/Al ³⁺	4.4	
	[BF ₄] ⁻	GC	Al/Al ³⁺	> 2.1 V	
	[BF ₄] ⁻	Pt	I ⁻ /I ₃ ⁻	4.4	
	[BF ₄] ⁻	Pt	Ag wire	4.4	
	[(CN) ₂ N] ⁻	Pt	Ag wire	3.0	
	[CF ₃ CO ₂] ⁻	Pt	I ⁻ /I ₃ ⁻	3.2	
	[CF ₃ SO ₃] ⁻	Pt	I ⁻ /I ₃ ⁻	3.8	
	[CF ₃ BF ₃] ⁻	GC	Fc/Fc ⁺	4.6	
	[(CF ₃ SO ₂)(CF ₃ CO)N] ⁻	GC	Fc/Fc ⁺	3.1	
	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	Pt	I ⁻ /I ₃ ⁻	4.2	
	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	GC	Ag wire	4.1	
	[(CF ₃ CF ₂ SO ₂) ₂ N] ⁻	GC	Ag wire	4.1	
	[e-diMIM] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	Pt	I ⁻ /I ₃ ⁻	4.4
	[N1113] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	GC	I ⁻ /I ₃ ⁻	5.8
[N1114] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	GC	Fc/Fc ⁺	5.9	
[N1114] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	GC	Ag wire	5.6	
[N111.201] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	GC	I ⁻ /I ₃ ⁻	5.4	
[N1224] ⁺	[CF ₃ BF ₃] ⁻	GC	Fc/Fc ⁺	5.8	
[N122.201] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	Pt	Ag/AgCl aq	5.8	
[N2226] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	GC	Ag wire	5.6	
[P14] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	GC	Ag wire	5.5	
[P14] ⁺	[C ₂ F ₅ BF ₃] ⁻	GC	Fc/Fc ⁺	5.4	
[PP13] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	GC	I ⁻ /I ₃ ⁻	5.8	
[C ₂ -dabco] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	Pt	Fc/Fc ⁺	5.0	
[S222] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	GC	I ⁻ /I ₃ ⁻	5.2	
[S444] ⁺	[(CF ₃ SO ₂) ₂ N] ⁻	GC	I ⁻ /I ₃ ⁻	5.2	

1.3.3.4. Ηλεκτροχημικό παράθυρο των ιοντικών ρευστών της οικογένειας του ιμιδαζολίου

Όλα τα ιοντικά ρευστά που βασίζονται στο ιμιδαζόλιο έχουν ένα καθοδικό όριο της τάξης των -2V ως προς το κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανα, ενώ το ανοδικό όριο προσδιορίζεται από τη φύση του ανιόντος (Wiley, 2007). Το ηλεκτροχημικό

παράθυρο των αλάτων του ιμιδαζολίου είναι περίπου στα 4V. Τα άλατα του ιμιδαζολίου που έχουν ενεργά πρωτόνια στο 2-άνθρακα ορισμένες φορές αποσυντίθενται εύκολα. Στην πραγματικότητα, τα ηλεκτροχημικά παράθυρα των αλάτων του ιμιδαζολίου είναι ευρύτερα όταν η 2-θέση υποκαθίσταται από μια αλκυλική αλυσίδα. Ωστόσο, τα 2-υποκατεστημένα άλατα του ιμιδαζολίου γενικά έχουν υψηλότερες θερμοκρασίες τήξης ή υψηλότερο ξώδες από τα μη υποκατεστημένα. Τα αλιφατικά κατιόντα όπως το αμμωνιακά κατιόντα ή τα κατιόντα πιπεριδινίου είναι σχετικά ισχυρά έναντι τόσο της οξειδωσης όσο και της αναγωγής. Συνεπώς, τα ηλεκτροχημικά τους παράθυρα είναι συνήθως μεγαλύτερα ή περίπου στα 5V. Ωστόσο έχουν αναφερθεί και ILs με ηλεκτροχημικό παράθυρο μεγαλύτερο των 7V. Γενικά τα ILs που βασίζονται σε ανιόντα TFSI έχουν σχετικά ευρεία ηλεκτροχημικά παράθυρα σε μια πληθώρα ηλεκτροδίων (Endres, MacFarlane, and Abbott 2008). Τα μεγάλα ηλεκτροχημικά παράθυρα που παρατηρούνται, κυρίως για τα ρευστά που φέρουν ανιόντα φθορίου, δείχνουν ότι τα ιοντικά ρευστά είναι ιδανικά, όχι μόνο ως διαλύτες και ηλεκτρολύτες για ηλεκτροχημικές αντιδράσεις οξειδοαναγωγής, αλλά και για εφαρμογές σε μπαταρίες και κυψέλες καυσίμων.

Ο παρακάτω πίνακας δείχνει ορισμένα από τα αναφερόμενα ηλεκτροχημικά παράθυρα ιοντικών ρευστών που χρησιμοποιούνται συνήθως ως διαλύτες, όπως προσδιορίστηκαν με κυκλική βολταμετρία (Wiley, 2007).

Πίνακας 9: Τιμές ηλεκτροχημικών παραθύρων ιοντικών ρευστών που χρησιμοποιούνται συνήθως ως διαλύτες

Ionic liquid	Working electrode	Electrochemical window/V ^{vs}
[C ₂ mim][BF ₄]	Pt	5
[C ₂ mim][O ₂ CCH ₃]	Pt	3.8
[C ₂ mim][OTf]	Pt	4.1
[C ₂ mim][NTf ₂]	GC	4.1
[C ₄ mim][BF ₄]	GC	5.45
[C ₄ mim][PF ₆]	GC	6.35
[C ₂ mim]Cl - AlCl ₃ (X = 0.4)	W	2.8
[C ₂ mim]Cl - AlCl ₃ (X = 0.5)	W	4.4
[C ₂ mim]Cl - AlCl ₃ (X = 0.55)	W	2.9
[P _{6,6,6,14}][NTf ₂]	Ag	5.5

^aPt: platinum, GC: glassy carbon, W: tungsten, Ag: silver.

1.3.4. ΒΟΛΤΑΜΜΕΤΡΙΑ

1.3.4.1. Γενικά για τις ηλεκτροαναλυτικές μεθόδους

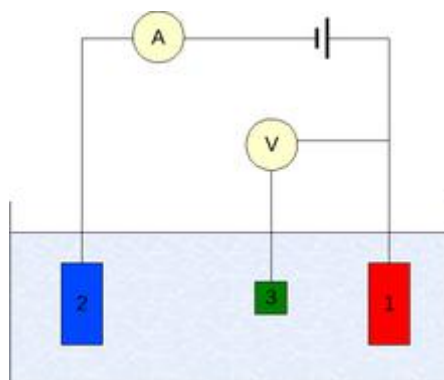
Η ηλεκτροανάλυση ασχολείται με τη σχέση του ηλεκτρισμού με τη χημεία και πιο συγκεκριμένα με τη σχέση του ηλεκτρικού ρεύματος, του δυναμικού ή του φορτίου με χημικές αντιδράσεις. Η ηλεκτροχημεία έχει βρει πολλές εφαρμογές στον έλεγχο του περιβάλλοντος, στον έλεγχο της ποιότητας των προϊόντων στη βιομηχανία και τελευταία στη βιοχημεία και την ιατρική (Αλεξιάδου, 2009).

Οι ηλεκτροαναλυτικές μέθοδοι είναι μια κατηγορία τεχνικών στην αναλυτική χημεία που μελετούν έναν αναλύτη με μέτρηση του δυναμικού (volts) και/ ή του ρεύματος (amperes) σε ένα ηλεκτροχημικό κελί που περιέχει τον αναλύτη. Αυτές οι μέθοδοι μπορούν να χωριστούν σε διάφορες κατηγορίες ανάλογα με το τι μετράται και το τι παραμένει σταθερό στο κελί. Οι τρεις κύριες κατηγορίες είναι: η ποτενσιομετρία (μετράται η διαφορά δυναμικών του ηλεκτροδίου), η κουλομετρία (μετράται το ρεύμα του κελιού με την πάροδο του χρόνου) και η βολταμμετρία (μετράται το ρεύμα του κελιού ενώ μεταβάλλεται το δυναμικό στο κελί) (http://en.wikipedia.org/wiki/Electroanalytical_method).

1.3.4.2. Οργανολογία

Στις ηλεκτροαναλυτικές τεχνικές υπάρχουν τουλάχιστον δύο ηλεκτρόδια και ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα, τα οποία τοποθετούνται σε μια ηλεκτροχημική κυψέλη. Η επιφάνεια του ηλεκτροδίου αποτελεί το σύνδεσμο μεταξύ των ηλεκτρονίων και των ιόντων. Το ένα ηλεκτρόδιο αποκρίνεται στον αναλύτη (την ένωση που αναλύεται), γι αυτό ονομάζεται ηλεκτρόδιο εργασίας. Το δεύτερο ηλεκτρόδιο έχει σταθερό δυναμικό, ανεξάρτητα από τις ιδιότητες του διαλύματος και ονομάζεται ηλεκτρόδιο αναφοράς. Ως προς το δυναμικό αυτού του ηλεκτροδίου μετριέται το δυναμικό του ηλεκτροδίου εργασίας. Συχνά χρησιμοποιείται και ένα τρίτο ηλεκτρόδιο, που ονομάζεται βοηθητικό ή αντίθετο ηλεκτρόδιο και έτσι εξασφαλίζεται η ροή του ρεύματος μεταξύ αυτού του ηλεκτροδίου και του ηλεκτροδίου εργασίας. Με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται η μη διέλευση του ρεύματος διαμέσου του ηλεκτροδίου

αναφοράς, η οποία θα μετέβαλε το δυναμικό του και θα είχε αρνητικές συνέπειες στην εκτίμηση του δυναμικού που εφαρμόζεται στο ηλεκτρόδιο εργασίας.



Εικόνα 7: Σύστημα τριών ηλεκτροδίων : (1) ηλεκτρόδιο εργασίας, (2) βοηθητικό ηλεκτρόδιο, (3) ηλεκτρόδιο αναφοράς

Οι ηλεκτροχημικές κυψέλες διακρίνονται στις ηλεκτρολυτικές, όπου χρειάζεται να καταναλωθεί ηλεκτρική ενέργεια από εξωτερική πηγή, και στις γαλβανικές, όπου παράγεται αυθορμήτως ηλεκτρική ενέργεια. Η οργανολογία των ηλεκτροαναλυτικών τεχνικών πέρα από την κυψέλη, περιλαμβάνει έναν ποτενσιοστάτη για την παροχή του δυναμικού και έναν ηλεκτρονικό υπολογιστή με το κατάλληλο λογισμικό για την καταγραφή των αποτελεσμάτων.

Ηλεκτρόδιο εργασίας

Στο ηλεκτρόδιο εργασίας πραγματοποιούνται οι αντιδράσεις του προς μελέτη ηλεκτροχημικού συστήματος. Ανάλογα με το αν η αντίδραση που συμβαίνει στο ηλεκτρόδιο είναι αναγωγή ή οξείδωση, το ηλεκτρόδιο εργασίας αναφέρεται ως καθοδικό ή ανοδικό.

Ως ηλεκτρόδια εργασίας έχουν χρησιμοποιηθεί πολλά διαφορετικά υλικά, όπως ο υδράργυρος, ο χρυσός, ο λευκόχρυσος, ο άργυρος και ο άνθρακας. Επίσης συχνά χρησιμοποιούνται ως ηλεκτρόδια εργασίας το υγρό ηλεκτρόδιο κρεμαστής σταγόνας υδραργύρου (Hanging Mercury Drop Electrode, HMDE) και το στερεό ηλεκτρόδιο πάστας άνθρακα (Carbon Paste Electrode, CPE).

Ηλεκτρόδιο αναφοράς

Το ηλεκτρόδιο αναφοράς είναι ένα ημιστοιχείο, ως προς το δυναμικό του οποίου

μετρίεται το δυναμικό που εφαρμόζεται στο ηλεκτρόδιο εργασίας, γι' αυτό πρέπει το δυναμικό του να παραμένει σταθερό, ακόμη και αν διαρρέεται από μικρής έντασης ρεύμα. Τα πιο συνηθισμένα ηλεκτρόδια αναφοράς είναι το ηλεκτρόδιο Ag /AgCl, KCl (s) και το ηλεκτρόδιο καλομέλανα Hg / Hg₂Cl₂, KCl (s) (Αλεξιάδου, 2009). Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι τα δυναμικά όλων των ηλεκτροδίων αναφοράς συγκρίνονται με το πρότυπο δυναμικό (E⁰) που αντιστοιχεί στο πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου στην ίδια θερμοκρασία .

Πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου

Το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου (standard hydrogen electrode - SHE), είναι ένα ηλεκτρόδιο οξειδοαναγωγής, το οποίο αποτελεί τη βάση της θερμοδυναμικής κλίμακας των δυναμικών οξείδωσης και αναγωγής. Το απόλυτο δυναμικό του ηλεκτροδίου υπολογίζεται ότι είναι $4,44 \pm 0,02$ V στους 25 °C, αλλά προκειμένου να δημιουργηθεί μια βάση σύγκρισης με όλες τις υπόλοιπες ηλεκτροδιακές αντιδράσεις, θεωρείται ότι το δυναμικό του είναι ίσο με το μηδέν σε κάθε θερμοκρασία (http://en.wikipedia.org/wiki/Standard_hydrogen_electrode).

Βοηθητικό ηλεκτρόδιο

Το βοηθητικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιείται, ώστε να πραγματοποιηθεί η ροή του ρεύματος ανάμεσα σε αυτό και στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιείται κάποιο αδρανές μέταλλο, συνήθως σύρμα λευκοχρύσου.

Καθαρισμός στερεών ηλεκτροδίων σε πειράματα βολταμετρίας

Σε αντίθεση με τα ηλεκτρόδια υδραργύρου, όπου η δυνατότητα χρήσης ανανεώσιμης σταγόνας – ηλεκτροδίου έχει σαν αποτέλεσμα την αυξημένη επαναληψιμότητα των πειραμάτων λόγω της καθαρότητας και λείας υφής της ηλεκτροδιακής επιφάνειας, η επίτευξη επαναλήψιμης ηλεκτροδιακής επιφάνειας (από άποψη τραχύτητας, και κυρίως καταλυτικής ικανότητας) στα στερεά ηλεκτρόδια δεν είναι εύκολη. Αυτό οφείλεται αφ' ενός μεν στην προσρόφηση ακαθαρσιών στη (μη ανανεώσιμη) επιφάνεια, αφετέρου δε στην ύπαρξη διαφορετικών χημικών καταστάσεων της επιφάνειας (π.χ. οξειδίων, ροφημένου ή προσροφημένου υδρογόνου κ.α.) λόγω των διενεργούμενων αντιδράσεων.

Οι μέθοδοι επίτευξης επαναλήψιμης επιφάνειας - καθαρισμού των στερεών ηλεκτροδίων είναι :

Έκπλυση: το ηλεκτρόδιο εκπλένεται με απιονισμένο νερό ή με κάποιο διαλύτη (π.χ. μεθανόλη) ή διάλυμα (π.χ. διάλυμα κιτρικού οξέως 0,5 M)

Ηλεκτροχημικός καθαρισμός: το ηλεκτρόδιο υποβάλλεται σε ακραίες τιμές δυναμικών στις περιοχές έκλυσης του υδρογόνου ή/και οξυγόνου. Στις ακραίες αυτές τιμές του δυναμικού ανάγονται ή/και οξειδώνονται τυχόν ακαθαρσίες ενώ ταυτόχρονα η έκλυση των αερίων προκαλεί πρόσθετο μηχανικό καθαρισμό της ηλεκτροδιακής επιφάνειας.

Μηχανικός καθαρισμός: το ηλεκτρόδιο λειαίνεται μηχανικά με τριβή σε ειδικά μέσα (χαρτιά λείανσης, αιώρημα σωματιδίων αλούμινας κ.α.). Έτσι, οι επιφανειακές στιβάδες του ηλεκτροδίου αντικαθίστανται και αποκαλύπτεται μια νέα και καθαρή επιφάνεια.

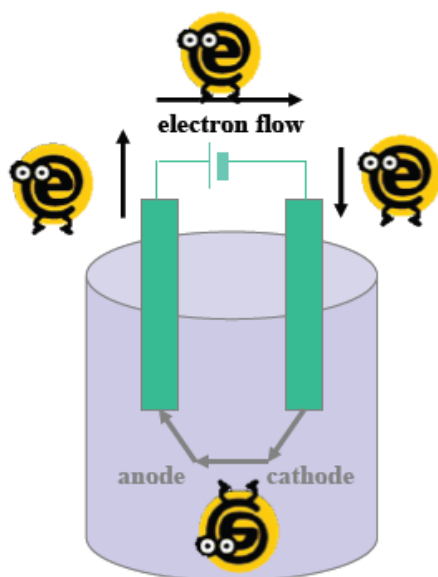
Η επιλογή μεθόδου καθαρισμού του εκάστοτε ηλεκτροδίου καθορίζεται ανάλογα με το είδος των ακαθαρσιών που έχουν αποθεθεί σε αυτό και τη δυσκολία απομάκρυνσής τους.

1.3.4.3. Ηλεκτροχημικές δράσεις

Οι ηλεκτροχημικές δράσεις που παρατηρούνται σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα είναι οι εξής:

Στην κάθοδο (αρνητικό ηλεκτρόδιο), όπου υπάρχει περίσσεια ηλεκτρονίων οδεύουν λόγω έλξης τα κατιόντα. Φθάνοντας εκεί προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια (αναγωγή) και μεταπίπτουν σε ουδέτερα άτομα

Στην άνοδο (θετικό ηλεκτρόδιο), όπου υπάρχει έλλειψη ηλεκτρονίων οδεύουν τα ανιόντα. Εκεί, αποβάλλουν ηλεκτρόνια (οξειδωση) οπότε μεταπίπτουν σε ουδέτερα άτομα.



Εικόνα 8: Ροή ηλεκτρονίων σε ένα ηλεκτροχημικό σύστημα

Ηλεκτρική διπλοστοιβάδα

Οι ηλεκτροχημικές δράσεις πραγματοποιούνται στη διεπιφάνεια του ηλεκτροδίου και του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Η διεπιφάνεια αποτελείται από μια παράταξη φορτισμένων σωματιδίων και/ή προσανατολισμένων διπόλων και αναφέρεται συνήθως ως ηλεκτρική διπλοστοιβάδα.

Στην ηλεκτροχημεία αυτή η στοιβάδα απεικονίζει τις ιοντικές ζώνες που σχηματίζονται στο διάλυμα, για να αντισταθμίσουν την περίσσεια του φορτίου στο ηλεκτρόδιο (q_e). Ένα θετικά φορτισμένο ηλεκτρόδιο για παράδειγμα προσελκύει μια στοιβάδα με αρνητικά ιόντα (και αντίστροφα). Η διεπιφάνεια πρέπει να είναι ουδέτερη, οπότε $q_e + q_s = 0$, όπου q_s είναι το φορτίο των ιόντων του διαλύματος που βρίσκεται δίπλα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου.

Διάφορα πρότυπα έχουν αναπτυχθεί για την ηλεκτρική διπλοστοιβάδα. Σύμφωνα με το πρότυπο του Helmholtz, το οποίο είναι και το απλούστερο, θεωρείται ότι η περίσσεια φορτίου του μετάλλου εξουδετερώνεται από μία μονομοριακή στοιβάδα αντίθετα φορτισμένων σωματιδίων. Σε αυτήν την ιδέα των δύο αντίθετων φορτισμένων στοιβάδων οφείλει την προέλευσή του ο όρος διπλοστοιβάδα. Ο όρος χρησιμοποιείται ακόμη, αν και σήμερα η κατάσταση της διεπιφάνειας θεωρείται περισσότερο πολύπλοκη. (Αλεξιάδου, 2009).

1.3.4.4. Κατάταξη ηλεκτροχημικών τεχνικών

Σε ένα ηλεκτροχημικό πείραμα υπάρχουν συνήθως 4 μεταβλητές: το δυναμικό ηλεκτροδίου (ή κυψέλης), E , το ρεύμα ή επιφανειακή πυκνότητα ρεύματος, I ή i , ο χρόνος, t , και η συγκέντρωση ηλεκτροενεργής ουσίας στον όγκο (bulk) του ηλεκτρολύτη, C_b .

Για πειράματα σταθερής συγκέντρωσης της ηλεκτροενεργής ουσίας (όπου για παράδειγμα δεν προστίθεται νέα ποσότητα αυτής), οι ποσότητες E , I και t μπορούν να μεταβάλλονται όλες είτε κάποιες από αυτές να παραμένουν σταθερές (ή η μεταβολή τους να μην επηρεάζει το πείραμα). Ανάλογα με το ποιες από αυτές μεταβάλλονται ορίζεται μια σειρά από διαφορετικές ηλεκτροχημικές τεχνικές.

Αν το προφίλ της συγκέντρωσης, C και $(\partial C/\partial x)_{x=0}$, άρα και η πυκνότητα ρεύματος, i , και η στιβάδα διάχυσης δ , παραμένουν σταθερά με το χρόνο μετά την έλευση ικανού χρονικού διαστήματος, τότε επικρατούν συνθήκες σταθερής κατάστασης (steady state), όπως όπως για παράδειγμα συμβαίνει στα πειράματα αργής σάρωσης δυναμικού σε μικροηλεκτρόδια (διαμέτρου $< 50 \mu\text{m}$).

Στην περίπτωση που το ρεύμα μετράται πάντα σε συγκεκριμένη χρονική στιγμή (π.χ. πειράματα πολωρογραφίας), ο χρόνος παύει να είναι μεταβλητή αλλά γίνεται σταθερά και οι τεχνικές χαρακτηρίζονται ως ψευδοσταθερής κατάστασης.

Αν το προφίλ της συγκέντρωσης C και $(\partial C/\partial x)_{x=0}$, της ηλεκτροενεργής ουσίας άρα και η πυκνότητα ρεύματος i , και η στιβάδα διάχυσης δ , μεταβάλλονται με το χρόνο, τότε επικρατούν συνθήκες μη σταθερής κατάστασης (non- steady state). Στις τεχνικές μη σταθερής κατάστασης κατατάσσονται τα πειράματα παλμών και βολταμμετρίας σε μεγάλα ηλεκτρόδια (διαμέτρου $> 50 \mu\text{m}$).

1.3.4.5. Τύποι βολταμμετρίας

Υπάρχουν διάφορες τεχνικές βολταμμετρίας, οι χαρακτηριστικότερες εκ των οποίων είναι οι εξής:

Χρονοαμπερομετρία: συνεχής μέτρηση ρεύματος μετά από παλμό-βήμα δυναμικού (αμπερομετρία: μέτρηση ρεύματος κατά τη διάρκεια (γραμμικής) μεταβολής του δυναμικού)

Χρονοποτενσιομετρία: συνεχής μέτρηση του δυναμικού μετά από παλμό-βήμα ρεύματος

Γραμμική βολταμμετρία: συνεχής μέτρηση ρεύματος καθώς το δυναμικό μεταβάλλεται γραμμικά με το χρόνο προς μία μόνο κατεύθυνση

Κυκλική βολταμμετρία: συνεχής μέτρηση ρεύματος καθώς το δυναμικό μεταβάλλεται γραμμικά με το χρόνο με περιοδική αλλαγή κατεύθυνσης.

1.3.4.6. Βολταμμογραφήματα

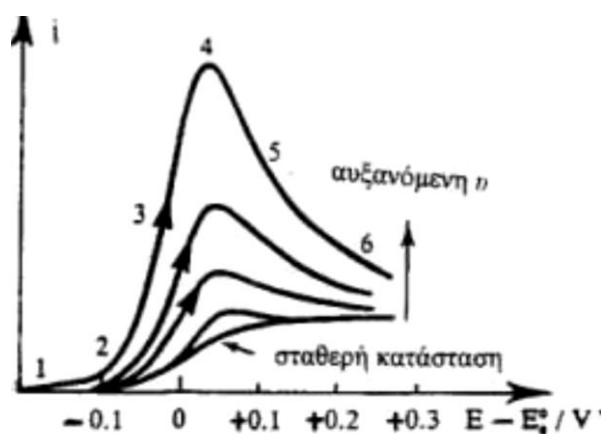
Στα πειράματα βολταμμετρίας το δυναμικό που εφαρμόζεται (συνήθως με ποτενσιοστάτη τριών ηλεκτροδίων) στο ηλεκτρόδιο εργασίας μεταβάλλεται γραμμικά με το χρόνο ($E = E_1 + ut$) όπου u η ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού) μεταξύ δύο ορίων δυναμικού (E_1 και E_2), σε μια περιοχή που λαμβάνει χώρα η προς μελέτη ηλεκτροδιακή δράση.



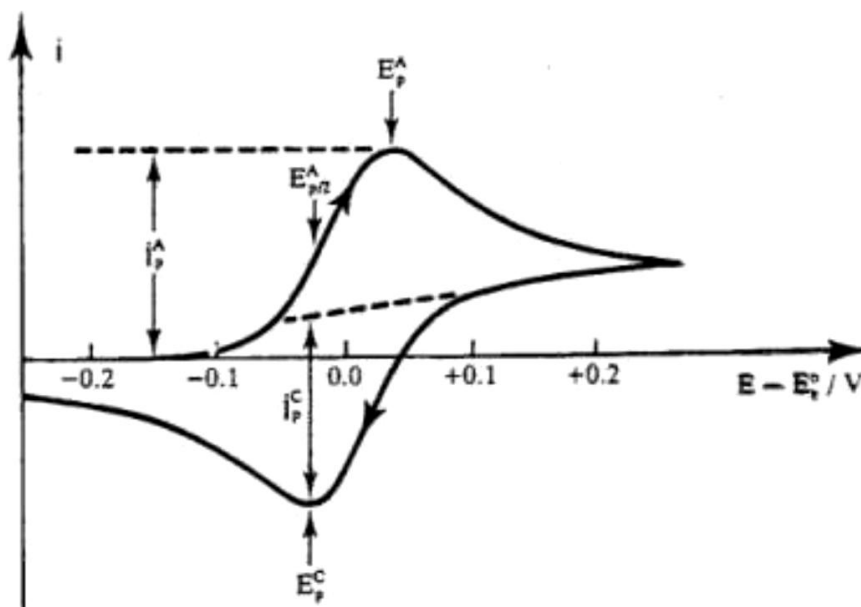
Σχήμα 16: Μεταβολή εφαρμοζόμενου δυναμικού με το χρόνο σε πείραμα κυκλικής βολταμμετρίας.

Το ρεύμα μετράται συνεχώς και παριστάνεται ως συνάρτηση του χρόνου ή συνήθως του δυναμικού. Αν μόνο μία σάρωση του δυναμικού από E_1 σε E_2 λαμβάνει χώρα, τότε η τεχνική ονομάζεται γραμμική βολταμετρία. Αν η φορά σάρωσης του δυναμικού αντιστρέφεται μετά την πρώτη σάρωση και η μεταβολή αυτή του δυναμικού από E_1 σε E_2 και αντίστροφα (κύκλος) επαναληφθεί και άλλες φορές, τότε η τεχνική ονομάζεται κυκλική βολταμετρία.

Οι καμπύλες πυκνότητας ρεύματος (ή ρεύματος) - δυναμικού, i (ή I) vs E , των πειραμάτων γραμμικής και κυκλικής βολταμετρίας ονομάζονται βολταμογραφήματα και κυκλικά βολταμογραφήματα αντίστοιχα και παρουσιάζουν χαρακτηριστικά μέγιστα σε αντίθεση με τη σιγμοειδή καμπύλη που δίνουν τα πειράματα σταθερής (ή ψευδοσταθερής) κατάστασης.



Σχήμα 17: Γραμμικά βολταμογραφήματα σε διαφορετικές ταχύτητες σάρωσης του δυναμικού, v , για την δράση $R \rightarrow O + ne^-$.



Σχήμα 18: Κυκλικό βολταμογράφημα της ίδιας δράσης (τα βέλη δείχνουν τη φορά της σάρωσης).

1.3.4.7.Ερμηνεία βολταμμογραφημάτων

Το βασικό χαρακτηριστικό των βολταμμογραφημάτων, οι κορυφές τους, εξαρτάται όσον αφορά τη θέση και το ύψος του από το βαθμό αντιστρεπτότητας – κινητική της δράσης και την ταχύτητα σάρωσης του δυναμικού. Οι κορυφές παρατηρούνται όταν το εφαρμοζόμενο δυναμικό πλησιάζει το δυναμικό της μελετούμενης ηλεκτροχημικής αντίδρασης. Η ύπαρξη ανοδικών κορυφών είναι ενδεικτική της πραγματοποίησης οξειδωτικών δράσεων ενώ οι καθοδικές κορυφές αντιστοιχούν σε καθοδικές δράσεις. Επίσης το πλήθος τους είναι ενδεικτικό του αριθμού των σταδίων της αντίδρασης.

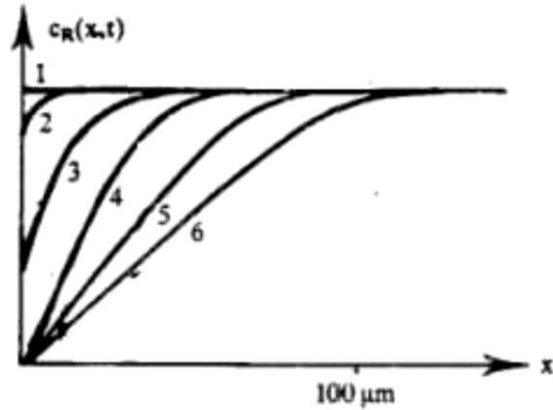
Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα βασικά χαρακτηριστικά ενός βολταμμογραφήματος (όπως φαίνονται στο σχήμα 18) :

Πίνακας 10: Βασικά χαρακτηριστικά βολταμμογραφήματος.

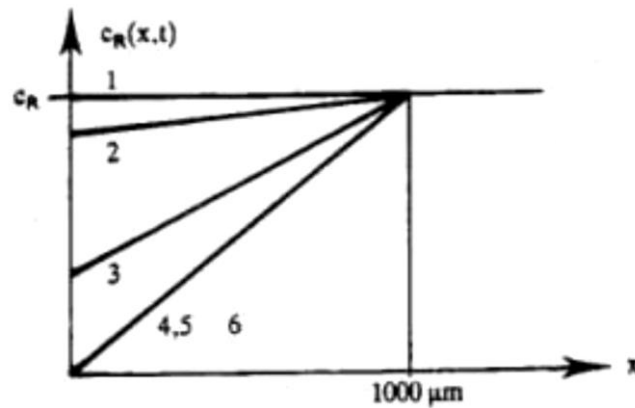
Όροι	Ορισμός
Switching potentials	Το αρχικό και το τελικό δυναμικό σάρωσης
E_p^A	Το σημείο κορυφής του ανοδικού δυναμικού (anodic peak potential)
E_p^C	Το σημείο κορυφής του καθοδικού δυναμικού (cathodic peak potential)
i_p^A	Η τιμή ρεύματος που αντιστοιχεί στο E_p^A
i_p^C	Η τιμή ρεύματος που αντιστοιχεί στο E_p^C

Τα μέγιστα αυξάνονται με αύξηση της ταχύτητας σάρωσης του δυναμικού, ν , και οφείλονται στον ανταγωνισμό ανάμεσα στην τάση αύξησης του ρεύματος λόγω αύξησης του δυναμικού και στην τάση πτώσης του (στην περιοχή ελέγχου μεταφοράς μάζας) λόγω συνεχούς αύξησης της στιβάδας διάχυσης δ .

Πιο συγκεκριμένα η μορφή των βολταμμογραφημάτων α και β που περιγράφουν μια ηλεκτροδιακή αντίδραση οξείδωσης $R \leftrightarrow O + ne^-$ (με μόνον την ανηγμένη μορφή R παρούσα στο bulk) μπορεί να ερμηνευτεί ποιοτικά ως εξής: Καθώς το δυναμικό μεταβάλλεται από την τιμή που αντιστοιχεί στο σημείο 1 των βολταμμογραφημάτων του (17) προς αυτές των σημείων 2, 3 και 4 η επιφανειακή συγκέντρωση της ανηγμένης μορφής $(C_R)_{x=0}$ μεταβάλλεται από τιμή ίση με αυτή του bulk (σημείο 1, $i=0$) προς μικρότερες τιμές ως και την τιμή μηδέν, τόσο στα πειράματα βολταμμετρίας (προφίλ συγκεντρώσεων σχήματος 19) όσο και σε αυτά της σταθερής κατάστασης (προφίλ συγκεντρώσεως σχήματος 20).



Σχήμα 19: Μεταβολή της συγκέντρωσης του αντιδρώντος R με την απόσταση από το ηλεκτρόδιο εργασίας σε διάφορες τιμές δυναμικού (βλ. Σχ.17) για πείραμα μη σταθερής κατάστασης.



Σχήμα 20: Μεταβολή της συγκέντρωσης του αντιδρώντος R με την απόσταση από το ηλεκτρόδιο εργασίας σε διάφορες τιμές δυναμικού (βλ. Σχ.17) για πείραμα σταθερής κατάστασης.

Ενώ στα τελευταία όμως η στιβάδα διάχυσης παραμένει σταθερή (π.χ. λόγω ανάδευσης, ή ροής, ή ύπαρξης μεμβράνης-φράγματος διάχυσης κ.α.), στα βολταμμετρικά πειράματα, η στιβάδα διάχυσης αυξάνεται με το χρόνο άρα και με τη μεταβολή του δυναμικού. Έτσι, ενώ σε συνθήκες σταθερής κατάστασης για τιμές δυναμικού που αντιστοιχούν στα σημεία 4,5 και 6 το προφίλ συγκέντρωσης και η κλίση του $(\partial C/\partial x)_{x=0}$ (σχήμα 20) παραμένουν σταθερά και η πυκνότητα του ρεύματος αποκτά την οριακή τιμή της, στην περίπτωση της βολταμμετρίας, η συνεχής επέκταση της στιβάδας διάχυσης και πέραν του σημείου 4 οδηγεί σε συνεχή

μεταβολή του προφίλ συγκέντρωσης και μείωση της κλίσης $(\partial C/\partial x)_{x=0}$ (σχήμα γ), με αποτέλεσμα την περαιτέρω πτώση της πυκνότητας ρεύματος, i .

Επίσης, η αύξηση της πυκνότητας ρεύματος με την ταχύτητα μεταβολής του δυναμικού ερμηνεύεται ποιοτικά από το γεγονός ότι σε υψηλές ταχύτητες σάρωσης όλη η περιοχή των δυναμικών από E_1 σε E_2 καλύπτεται σε μικρό χρονικό διάστημα με αποτέλεσμα η στιβάδα διάχυσης δ να μην έχει αναπτυχθεί και το ρεύμα να είναι πιο υψηλό. Τέλος η εμφάνιση ρεύματος αναγωγής (αντίθετου προσήμου του ρεύματος της απλής γραμμικής βολταμετρίας) κατά την ανάστροφη σάρωση του δυναμικού από E_2 σε E_1 παρά την απουσία της οξειδωμένης μορφής O από το bulk διάλυμα, οφείλεται στην αναγωγή του παραγόμενου O , προϊόντος της οξείδωσης του R , το οποίο δεν προλαβαίνει να διαχυθεί εκτός της στιβάδας διάχυσης πριν το δυναμικό λάβει και πάλι μικρές τιμές, ικανές να οδηγήσουν στην αναγωγή του O . (www.chem.auth.gr/content/physical_lab/.../Teaching/.../eVoltam.pdf).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

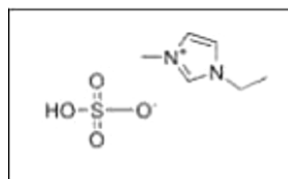
2.1. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΙΟΝΤΙΚΟΥ ΡΕΥΣΤΟΥ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε το ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄, (όξινο θειικό άλας του 1-αιθύλ-3-μεθύλ-ιμιδαζόλιου, 1-Ethyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate), της εταιρείας χημικών αντιδραστηρίων ALDRICH.



Εικόνα 9: Το ιοντικό ρευστό [Emim]HSO₄.

Ο μοριακός τύπος του είναι C₆H₁₂N₂O₄S και το μοριακό βάρος του 208,24 g/mol. Είναι ένα χρυσοκίτρινο, αρκετά ιξώδες υγρό, που αποτελείται από ένα οργανικό κατιόν και ένα ανόργανο ανιόν. Το οργανικό κατιόν αποτελείται από έναν πενταμελή ετεροκυκλικό δακτύλιο με δύο άτομα αζώτου (N), 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⁻). Το ανόργανο ανιόν είναι το όξινο θειικό ανιόν HSO₄⁻.



Εικόνα 10: Δομή του ιοντικού ρευστού [Emim]HSO₄.

Προκειμένου να χαρακτηριστεί το [Emim]HSO₄ μετρήθηκαν η πυκνότητα και το ιξώδες του σε διάφορες θερμοκρασίες, προσδιορίστηκε η θερμοκρασία διάσπασης και μελετήθηκε η συμπεριφορά της ηλεκτρικής του αγωγιμότητας σε σχέση με τη θερμοκρασία.

Μετρήσεις πυκνότητας

Οι μετρήσεις της πυκνότητας έγιναν ως εξής: εντός ποτηρίου ζέσεως που περιείχε απιονισμένο νερό και βρισκόταν επί θερμαινόμενης πλάκας, στην οποία είχε συνδεθεί θερμοστοιχείο, τοποθετήθηκε ογκομετρικός κύλινδρος περιέχων το ιοντικό ρευστό.



Εικόνα 11 : Διάταξη μέτρησης πυκνότητας του [Emim]HSO₄.

Το θερμοστοιχείο βυθίστηκε στο ιοντικό ρευστό και η θερμοκρασία ρυθμίστηκε με τον μηχανισμό ελέγχου σε κάθε μια από τις προκαθορισμένες τιμές. Όταν η θερμοκρασία του ιοντικού ρευστού έφτανε στην επιθυμητή τιμή, βυθιζόταν στο ιοντικό ρευστό βαθμονομημένο πυκνόμετρο για να μετρηθεί η πυκνότητά του. Η πυκνότητα του υγρού μετρήθηκε σε βαθμούς Baume και μετατράπηκε, σε μονάδες g/cm³ σύμφωνα με την παρακάτω εξίσωση :

$$\text{Specific Gravity (g/cm}^3\text{)} = 145 / (145 - \text{Baume})$$

Μετρήσεις ιξώδους

Το ιξώδες του ιοντικού ρευστού μετρήθηκε με το ιξωδόμετρο της εταιρείας Brookfield.



Εικόνα 12: Διάταξη μέτρησης ιξώδους του [Emim]HSO₄.

Όπως φαίνεται από την παραπάνω εικόνα, η συσκευή διαθέτει έναν κεντρικό άξονα (spindle), ο οποίος βυθίζεται στο υγρό, το ιξώδες του οποίου πρόκειται να μετρηθεί. Ο άξονας αρχίζει να περιστρέφεται με γωνιακή ταχύτητα περιστροφής (rpm) που ρυθμίζεται από τον χειριστή. Στην οθόνη της συσκευής εμφανίζεται η τιμή του ιξώδους σε μονάδες cP, ως συνάρτηση της αντίστασης που δέχεται ο άξονας που περιστρέφεται μέσα στο υγρό. Το ιξώδες του ιοντικού ρευστού μετρήθηκε σε τρεις διαφορετικές τιμές θερμοκρασίας, εφαρμόζοντας το spindle 92. Σε κάθε ταχύτητα περιστροφής που επιλέγεται, εμφανίζεται στην οθόνη του οργάνου η τιμή του ιξώδους και το ποσοστό πιστότητας της μέτρησης. Για να θεωρηθεί δεκτή μια τιμή ιξώδους πρέπει να έχει ποσοστό πιστότητας από 30 έως 80 τοις εκατό.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται οι μετρήσεις πυκνότητας και ιξώδους για το [Emim]HSO₄. Οι παρατιθέμενες μετρήσεις ιξώδους είχαν το μεγαλύτερο ποσοστό πιστότητας εντός του επιτρεπόμενου εύρους.

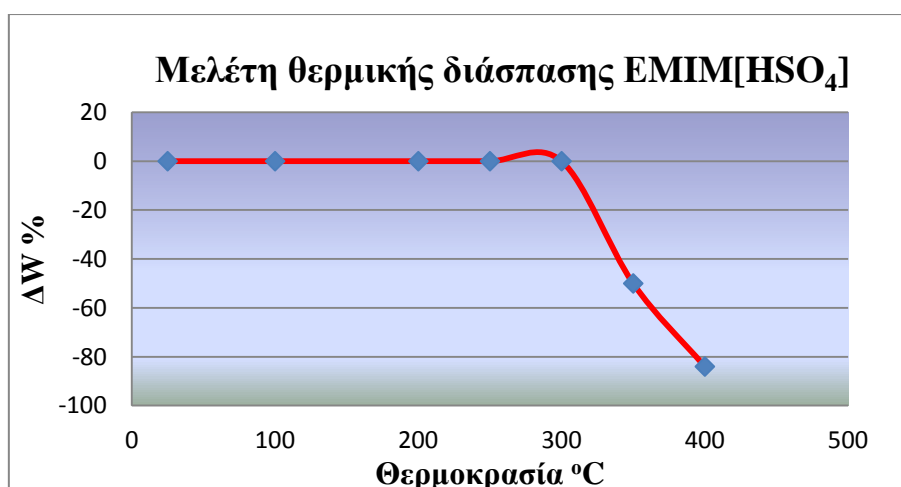
Πίνακας 11: Μετρήσεις πυκνότητας και ιξώδους για το [Emim]HSO₄.

Θερμοκρασία (°C)	Πυκνότητα (kg/m ³)	Ιξώδες (mPa*s)
25	1367	-
30	1342	1150
60	1330	225
90	1318	105

Κατά τη διάρκεια των μετρήσεων παρατηρήθηκε ότι το ιξώδες του ιοντικού ρευστού ήταν ανεξάρτητο της ταχύτητας περιστροφής, γεγονός που καταδεικνύει ότι πρόκειται για νευτώνικό υγρό, καθώς το ιξώδες του ήταν ανεπηρέαστο των διατμητικών τάσεων.

Προσδιορισμός θερμοκρασίας διάσπασης

Για τον προσδιορισμό της θερμοκρασίας διάσπασης του [Emim]HSO₄, προζυγισμένη ποσότητα ιοντικού ρευστού τοποθετήθηκε σε χωνευτήριο πλατίνας, το οποίο ακολούθως τοποθετήθηκε σε εργαστηριακό φούρνο υψηλών θερμοκρασιών, όπου παρέμεινε σε προεπιλεγμένες τιμές θερμοκρασιών (200, 250, 300, 350 και 400 °C) για 30 min. Μετά το πέρας του χρόνου παραμονής του σε κάθε θερμοκρασία, το χωνευτήριο τοποθετήθηκε σε ξηραντήρα, όπου παρέμεινε για μία ώρα. Στη συνέχεια, ζυγίστηκε σε αναλυτικό ζυγό ακριβείας και από τη διαφορά του βάρους του χωνευτηρίου, μετά την παραμονή σε κάθε θερμοκρασία, με το αρχικό του βάρος, υπολογίστηκε η απώλεια βάρους του ιοντικού ρευστού (ΔW).



Σχήμα 21: Μελέτη θερμικής διάσπασης [Emim]HSO₄.

Όπως φαίνεται το βάρος του ιοντικού ρευστού παραμένει σταθερό μέχρι τη θερμοκρασία των 300 °C, κάτι που είναι σύμφωνο και με τα δεδομένα της βιβλιογραφίας (Ficke, 2010) ενώ μετά τη θερμοκρασία αυτή αρχίζει η θερμική του διάσπαση.

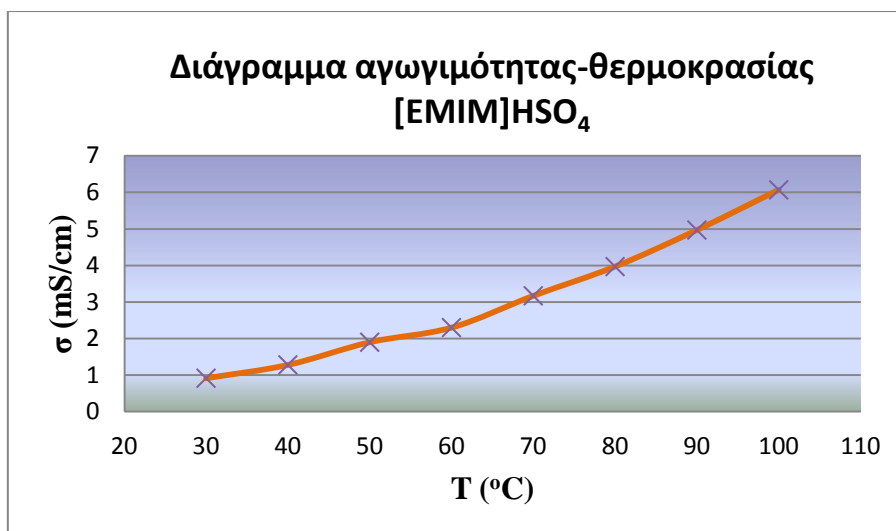
Μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας

Οι μετρήσεις της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, σ , έγιναν ως εξής: το ιοντικό ρευστό τοποθετήθηκε σε ποτήρι ζέσεως. Το ποτήρι ζέσεως με το [EMIM]HSO₄ τοποθετήθηκε πάνω σε θερμαινόμενη πλάκα, στην οποία είχε συνδεθεί θερμοστοιχείο. Το θερμοστοιχείο βυθίστηκε στο ιοντικό ρευστό και η θερμοκρασία ρυθμιζόταν με μηχανισμό ελέγχου σε κάθε μια από τις προκαθορισμένες τιμές ξεκινώντας από τους 30°C μέχρι τους 100 °C με βήμα 10 °C. Όταν η θερμοκρασία του ιοντικού ρευστού έφτανε στην επιθυμητή τιμή, βυθιζόταν στο ιοντικό ρευστό το αγωγιμόμετρο για να μετρηθεί η αγωγιμότητά του. Έτσι, λήφθηκαν οι εξής μετρήσεις:

Πίνακας 12: Μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας [Emim]HSO₄.

Θερμοκρασία (°C)	Αγωγιμότητα [EMIM]HSO ₄ (mS/cm)
30	0,915
40	0,128
50	0,190
60	2,3
70	3,17
80	3,97
90	4,97
100	6,07

Το διάγραμμα αγωγιμότητας-θερμοκρασίας που προκύπτει από τις παραπάνω τιμές είναι το εξής:



Σχήμα 22: Διάγραμμα αγωγιμότητας-θερμοκρασίας EMIM[HSO₄].

2.2. ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ [EMIM]HSO₄ / Al ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΗΣ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ

Παρασκευή διαλυμάτων [EMIM]HSO₄/ Al

Προκειμένου να μελετηθεί η συμπεριφορά του συστήματος [EMIM]HSO₄ / Al παρασκευάστηκαν δύο διαλύματα διαφορετικής συγκέντρωσης σε [Al]. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε και στις δύο περιπτώσεις είναι:

Παρασκευή 1^{ου} (αραιού) διαλύματος: από ποσότητα Al(OH)₃ που είχε τοποθετηθεί προηγουμένως στο φούρνο (για να μην προσλάβει περαιτέρω υγρασία καθ' όσον είναι πολύ υγροσκοπική), ζυγίστηκαν 0,0405gr και τοποθετήθηκαν σε ποτήρι ζέσεως, στο οποίο προστέθηκαν 50mL ιοντικού ρευστού. Επίσης εντός του ποτηρίου ζέσεως τοποθετήθηκε μαγνητικός αναδευτήρας και στη συνέχεια το ποτήρι ζέσεως τοποθετήθηκε σε θερμαινόμενη πλάκα μαγνητικής ανάδευσης που είχε συνδεθεί με θερμοστοιχείο. Η θερμοκρασία ρυθμίστηκε στους 120 °C και το διάλυμα παρέμεινε υπό ανάδευση στη συγκεκριμένη θερμοκρασία για 24 ώρες. Ακολούθως τοποθετήθηκε σε φιαλίδιο και αφέθηκε να ψυχθεί. Προκειμένου να διαπιστωθεί αν η διάλυση της αλουμίνας στο ιοντικό ρευστό ήταν πλήρης, το ψυχρό διάλυμα υποβλήθηκε σε φυγοκέντρηση. Μετά το πέρας αυτής της διαδικασίας διαπιστώθηκε ότι δεν υπήρχε στερεό υπόλειμμα, επομένως η διάλυση της αλουμίνας στο ιοντικό

ρευστό ήταν πλήρης. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του παρασκευασθέντος διαλύματος έγινε με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης. Η συγκέντρωση που μετρήθηκε ήταν 100,5 ppm σε Al.

Παρασκευή 2^ο (πυκνού) διαλύματος: από ποσότητα $\text{Al}(\text{OH})_3$ που είχε τοποθετηθεί προηγουμένως στο φούρνο (για να μην προσλάβει περαιτέρω υγρασία καθ' ότι είναι πολύ υγροσκοπική), ζυγίστηκαν 0,2001gr και τοποθετήθηκαν σε ποτήρι ζέσεως, στο οποίο προστέθηκαν 50mL ιοντικού ρευστού. Επίσης εντός του ποτηρίου ζέσεως τοποθετήθηκε μαγνητικός αναδευτήρας και στη συνέχεια το ποτήρι ζέσεως τοποθετήθηκε σε θερμαινόμενη πλάκα μαγνητικής ανάδευσης που είχε συνδεθεί με θερμοστοιχείο. Η θερμοκρασία ρυθμίστηκε στους 150 °C και το διάλυμα παρέμεινε υπό ανάδευση στη συγκεκριμένη θερμοκρασία για 24 ώρες. Ακολούθως τοποθετήθηκε σε φιαλίδιο και αφέθηκε να ψυχθεί. Προκειμένου να διαπιστωθεί αν η διάλυση της αλουμίνας στο ιοντικό ρευστό ήταν πλήρης, το ψυχρό διάλυμα υποβλήθηκε σε φυγοκέντρωση. Μετά το πέρας αυτής της διαδικασίας διαπιστώθηκε ότι δεν υπήρχε στερεό υπόλειμμα, επομένως η διάλυση της αλουμίνας στο ιοντικό ρευστό ήταν πλήρης. Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης του παρασκευασθέντος διαλύματος έγινε με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης. Η συγκέντρωση που μετρήθηκε ήταν 962,0 ppm σε Al.

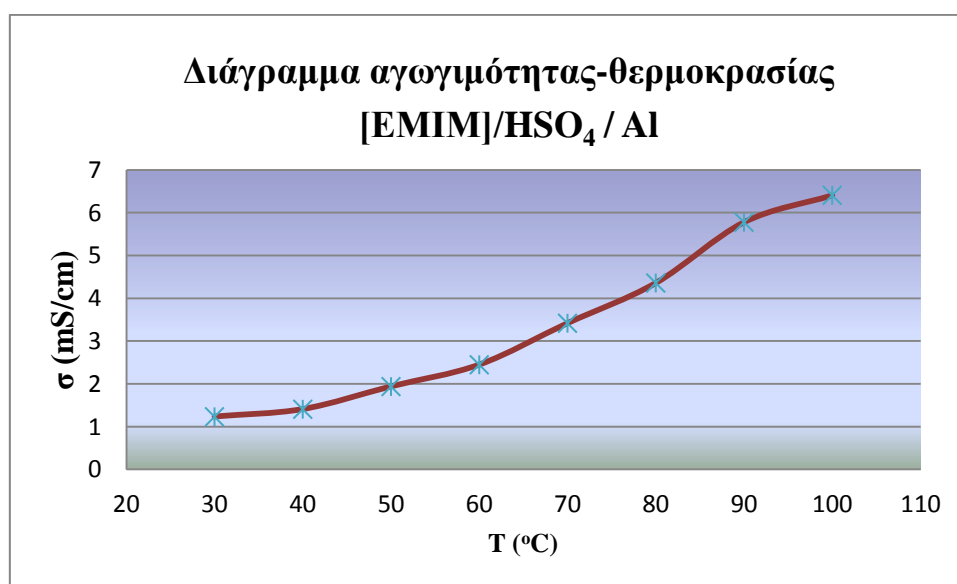
Μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας συστήματος [EMIM]HSO₄ / Al

Οι μετρήσεις της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του συστήματος [EMIM]HSO₄ / Al έγιναν με την ίδια διαδικασία που περιγράφηκε για τις μετρήσεις της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του [EMIM]HSO₄. Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε το αραιό διάλυμα [EMIM]HSO₄ / Al . Έτσι λήφθηκαν οι εξής τιμές:

Πίνακας 13: Μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας [EMIM]HSO₄/ Al.

Θερμοκρασία (°C)	Αγωγιμότητα [EMIM]HSO ₄ / Al (mS/cm)
30	1,235
40	1,410
50	1,940
60	2,45
70	3,42
80	4,36
90	5,78
100	6,41

Το διάγραμμα αγωγιμότητας-θερμοκρασίας του συστήματος ,που προκύπτει από τις παραπάνω τιμές είναι το εξής:



Σχήμα 23: Διάγραμμα αγωγιμότητας-θερμοκρασίας EMIM[HSO₄]/Al.

2.3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΑΣ

Προκειμένου να διερευνηθεί η ηλεκτροχημική συμπεριφορά του συστήματος [EMIM]HSO₄/ Al ακολουθήθηκε η εξής πειραματική διαδικασία:

2.3.1. Προετοιμασία διαλυμάτων

25ml [EMIM]HSO₄ τοποθετήθηκαν σε ποτήρι ζέσεως και έπειτα το ποτήρι ζέσεως τοποθετήθηκε στο φούρνο κενού. Όταν η θερμοκρασία του φούρνου έφτασε τους 80 °C εφαρμόστηκε το κενό, και από τη στιγμή που αυτή σταθεροποιήθηκε στους 100 °C, το ποτήρι με το ιοντικό ρευστό παρέμεινε σε αυτές τις συνθήκες για 2 ώρες προκειμένου να απομακρυνθεί η υγρασία που πιθανόν να περιείχε το IL. Έπειτα το ξηρό πλέον IL τοποθετήθηκε στον ξηραντήρα.

Η παραπάνω διαδικασία ακολουθήθηκε αντίστοιχα και για το αραιό (με συγκέντρωση 100,5 ppm σε Al) και για το πυκνό (με συγκέντρωση 962 ppm σε Al) διάλυμα [EMIM]HSO₄/ Al που είχαν παρασκευαστεί.

2.3.2. Πειράματα γραμμικής βολταμετρίας για το [EMIM]HSO₄

Ανοδικές σαρώσεις

2ml από την ποσότητα του ιοντικού ρευστού που είχε ξηρανθεί τοποθετήθηκαν στο ηλεκτροχημικό κελί, έγινε έλεγχος για την ύπαρξη φυσαλίδων (που απομακρύνθηκαν, διότι εμποδίζουν τη λήψη σωστών μετρήσεων) και ακολούθως τοποθετήθηκαν τα ηλεκτρόδια στο κελί. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν: ως ηλεκτρόδιο εργασίας το ηλεκτρόδιο πλατίνας (Working Electrode - WE: Pt), ως ηλεκτρόδιο μέτρησης το σύρμα πλατίνας (Counter Electrode – CE: Pt wire) και ως ηλεκτρόδιο αναφοράς το ηλεκτρόδιο Ag/AgNO₃ σε διάλυμα ακετονιτριλίου 0,1 M (Reference Electrode – RE: Ag/AgNO₃ in acetonitrile 0,1 M). Το χρησιμοποιούμενο ηλεκτρόδιο αναφοράς έχει δυναμικό +0.8V ως προς το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου (SHE). Μετά τη σύνδεση των ηλεκτροδίων ορίστηκαν οι συνθήκες του πειράματος:

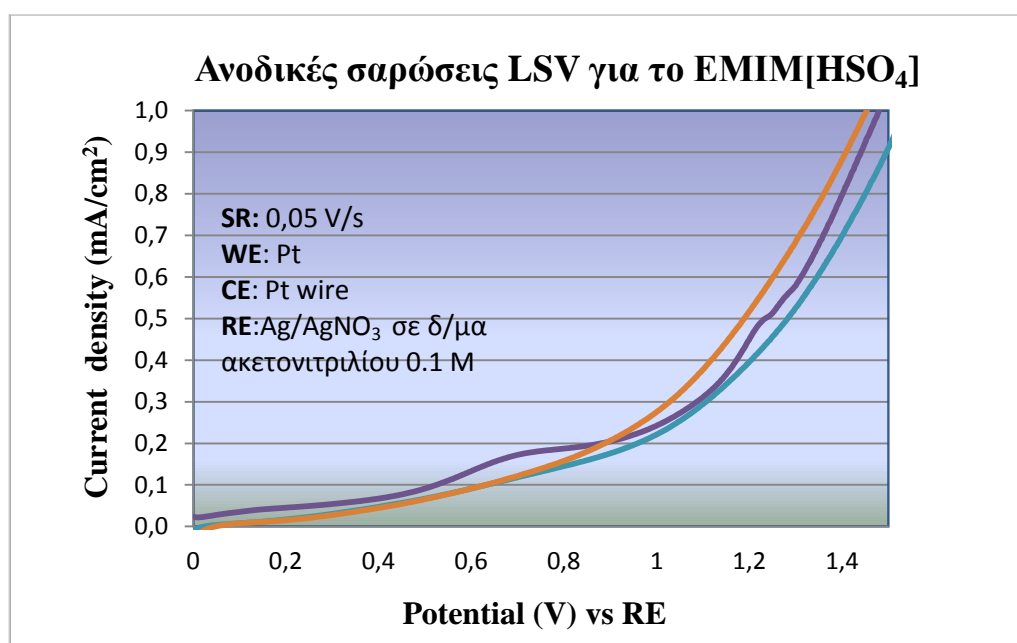
Ρυθμός σάρωσης: 0,05 V/s (Scanning Rate – SR: 0,05 V/s)

Αρχική τιμή δυναμικού: 0 V (Initial Potential – IP: 0 V)

Τελική τιμή δυναμικού: 2V (Final Potential – FP: 2V)

Μετά την πραγματοποίηση της γραμμικής σάρωσης από τα 0 V στα 2 V, τα ηλεκτρόδια αποσυνδέθηκαν και καθαρίστηκαν με απιονισμένο νερό, ενώ το ηλεκτρόδιο εργασίας (WE) καθαρίστηκε επιπλέον και με μεθανόλη. Επίσης, απορρίφθηκε το χρησιμοποιημένο διάλυμα [EMIM]HSO₄ και το κελί καθαρίστηκε με απιονισμένο νερό. Το ίδιο πείραμα πραγματοποιήθηκε άλλες δύο φορές με τις ίδιες συνθήκες και αλλαγή του ιοντικού ρευστού κάθε φορά.

Από τις τιμές δυναμικού και ρεύματος που λήφθηκαν κατά τη διάρκεια του κάθε πειράματος, κατασκευάστηκαν τα αντίστοιχα διαγράμματα δυναμικού-πυκνότητας ρεύματος που παρουσιάζονται παρακάτω. Οι τιμές της πυκνότητας ρεύματος προέκυψαν με διαίρεση της κάθε τιμής του μετρούμενου ρεύματος με το εμβαδό της επιφάνειας εργασίας του ηλεκτροδίου εργασίας. Στο διάγραμμα παρουσιάζονται οι καμπύλες για τιμές δυναμικού μέχρι και 1,5 V ως προς το ηλεκτρόδιο αναφοράς, καθώς για τις μεγαλύτερες τιμές δυναμικού οι καμπύλες ακολουθούν γραφικά τη διαφανιόμενη μορφή.



Σχήμα 24: Ανοδικές σαρώσεις LSV για το EMIM[HSO₄].

Καθοδικές σαρώσεις

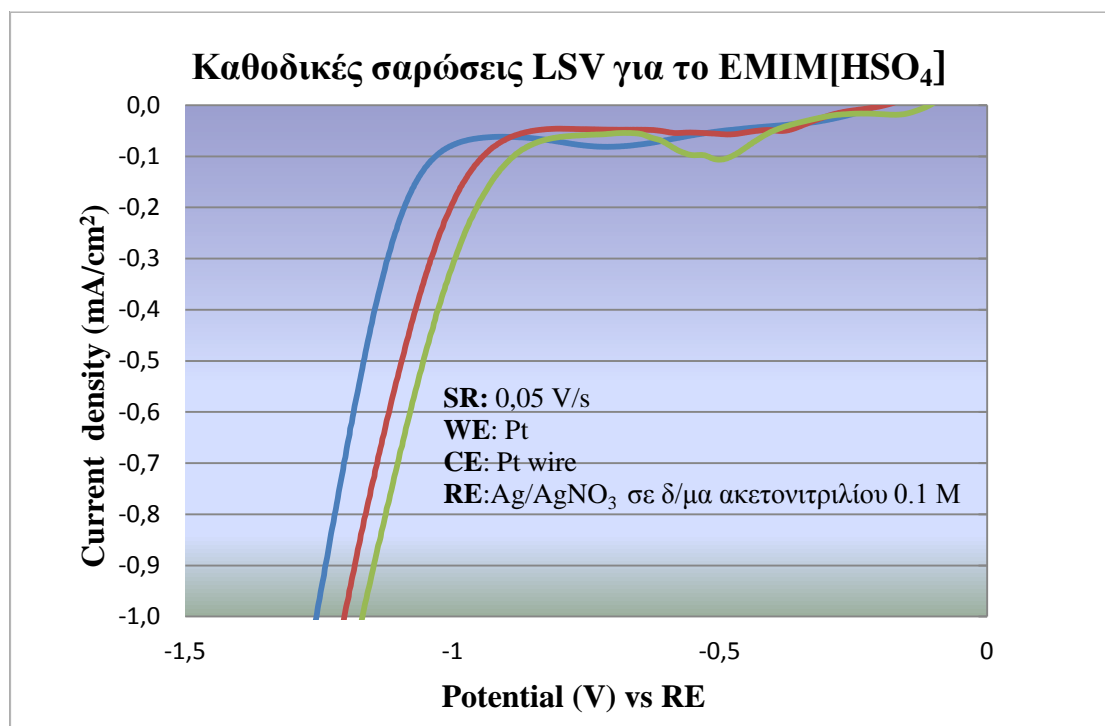
Ακολουθώντας την ίδια πειραματική διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω για τις ανοδικές σαρώσεις, έγιναν αντίστοιχα και οι καθοδικές σαρώσεις για το EMIM[HSO₄] με τις εξής συνθήκες:

Ρυθμός σάρωσης: 0,05 V/s (Scanning Rate – SR: 0,05 V/s)

Αρχική τιμή δυναμικού: 0 V (Initial Potential – IP: 0 V)

Τελική τιμή δυναμικού: - 2V (Final Potential – FP: - 2V)

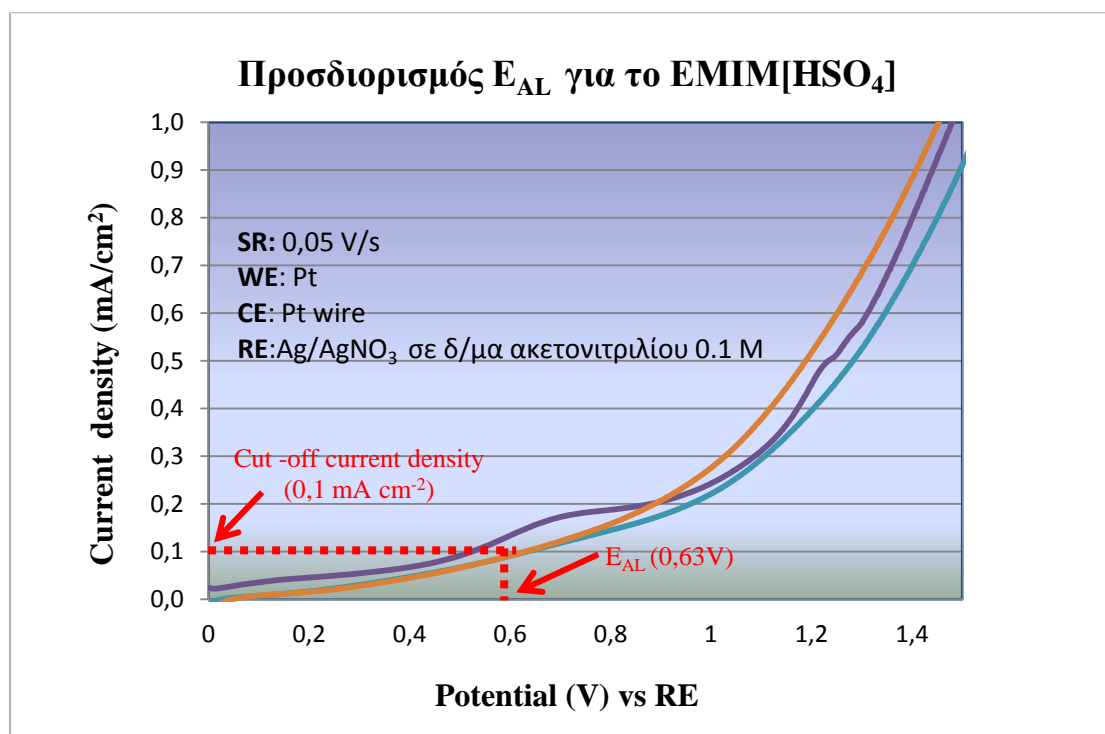
Έτσι λαμβάνονται οι εξής καθοδικές καμπύλες για το EMIM[HSO₄].



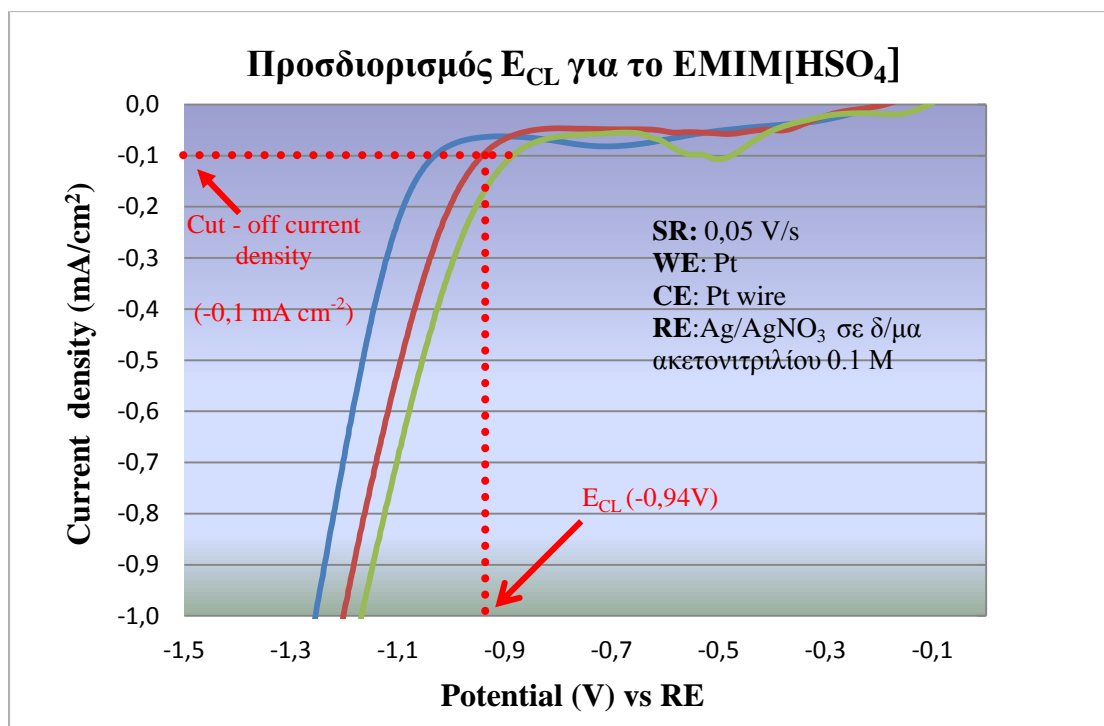
Σχήμα 25: Καθοδικές σαρώσεις LSV για το EMIM[HSO₄].

Προσδιορισμός ηλεκτροχημικού παραθύρου (Electrochemical Window – EW) του EMIM[HSO₄]

Για τον προσδιορισμό του EW πρέπει να καθοριστούν τα όρια στα δυναμικά οξείδωσης και αναγωγής του IL. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Ohno, 2005), για τον προσδιορισμό του δυναμικού οξείδωσης E_{AL} (anodic limiting potential) επιλέγονται τα 0.1 mA cm^{-2} , και για τον προσδιορισμό του δυναμικού αναγωγής επιλέγονται τα -0.1 mA cm^{-2} που επισημαίνονται αντίστοιχα με E_{CL} (cathodic limiting potential). Στα παρακάτω διαγράμματα επισημαίνονται με κόκκινα βέλη οι τιμές των πυκνοτήτων ρευμάτων αποκοπής και τα αντίστοιχα όρια δυναμικών.



Σχήμα 26: Προσδιορισμός E_{AL} για το EMIM[HSO₄].



Σχήμα 27: Προσδιορισμός E_{CL} για το EMIM[HSO₄].

Επομένως από τις τιμές που επισημαίνονται και στα αντίστοιχα διαγράμματα, για το EMIM[HSO₄] ισχύει ότι: $E_{CL} = -0,94V$ και $E_{AL} = 0,63V$. Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι αυτές οι τιμές είναι ο μέσος όρος των τιμών της κάθε ομάδας καμπυλών (καθοδικών και ανοδικών). Συνεπώς ισχύει ότι το εύρος δυναμικού για το συγκεκριμένο ιοντικό ρευστό, μέσα στο οποίο ουσιαστικά δεν καταστρέφεται από οξείδωση του ανιόντος ή αναγωγή του κατιόντος είναι από $-0,94V$ έως $0,63V$.

Αφού προσδιορίστηκε το EW του EMIM[HSO₄] διερευνήθηκε αν για τα παρασκευασθέντα διαλύματα [EMIM]HSO₄ / Al, εντός αυτού του εύρους δυναμικών (του EW του IL) παρατηρείται κάποια διαφοροποίηση συγκριτικά με το EMIM[HSO₄]. Έτσι, ακολουθώντας την ίδια πειραματική διαδικασία που περιγράφηκε παραπάνω για το ιοντικό ρευστό, έγιναν αντίστοιχα οι ανοδικές και καθοδικές σαρώσεις για τα δύο διαλύματα [EMIM]HSO₄ / Al.

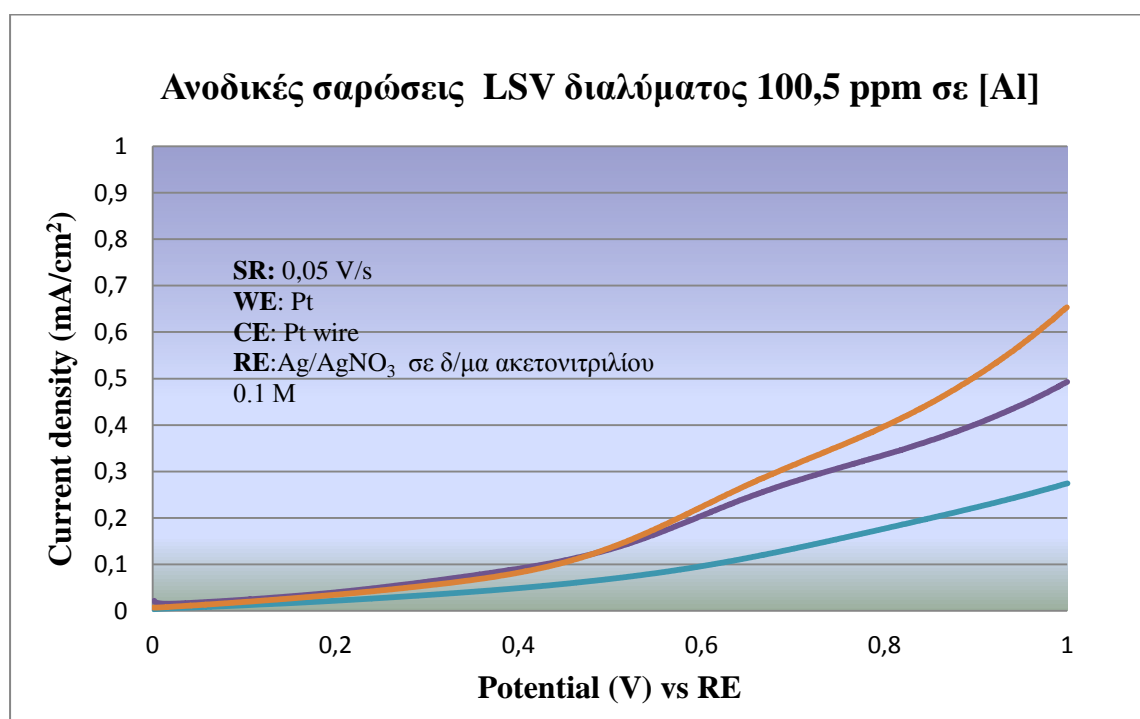
2.3.3. Πειράματα γραμμικής βολταμετρίας για το διάλυμα [EMIM]HSO₄ / Al συγκέντρωσης 100,5 ppm σε [Al] .

Ανοδικές σαρώσεις

Ρυθμός σάρωσης: 0,05 V/s (Scanning Rate – SR: 0,05 V/s)

Αρχική τιμή δυναμικού: 0 V (Initial Potential – IP: 0 V)

Τελική τιμή δυναμικού: 1V (Final Potential – FP: 1V)



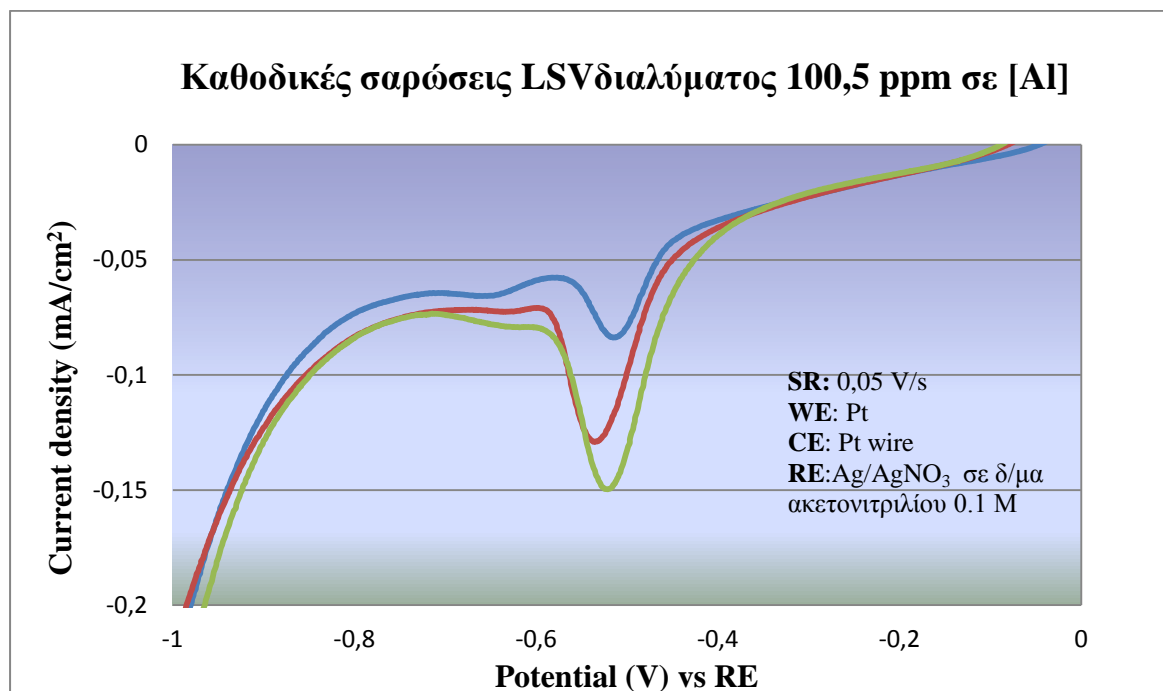
Σχήμα 28: Ανοδικές σαρώσεις LSV διαλύματος 100,5 ppm σε Al.

Καθοδικές σαρώσεις

Ρυθμός σάρωσης: 0,05 V/s (Scanning Rate – SR: 0,05 V/s)

Αρχική τιμή δυναμικού: 0 V (Initial Potential – IP: 0 V)

Τελική τιμή δυναμικού: -1V (Final Potential – FP: -1V)



Σχήμα 29: Καθοδικές σαρώσεις LSV διαλύματος 100,5 ppm σε Al.

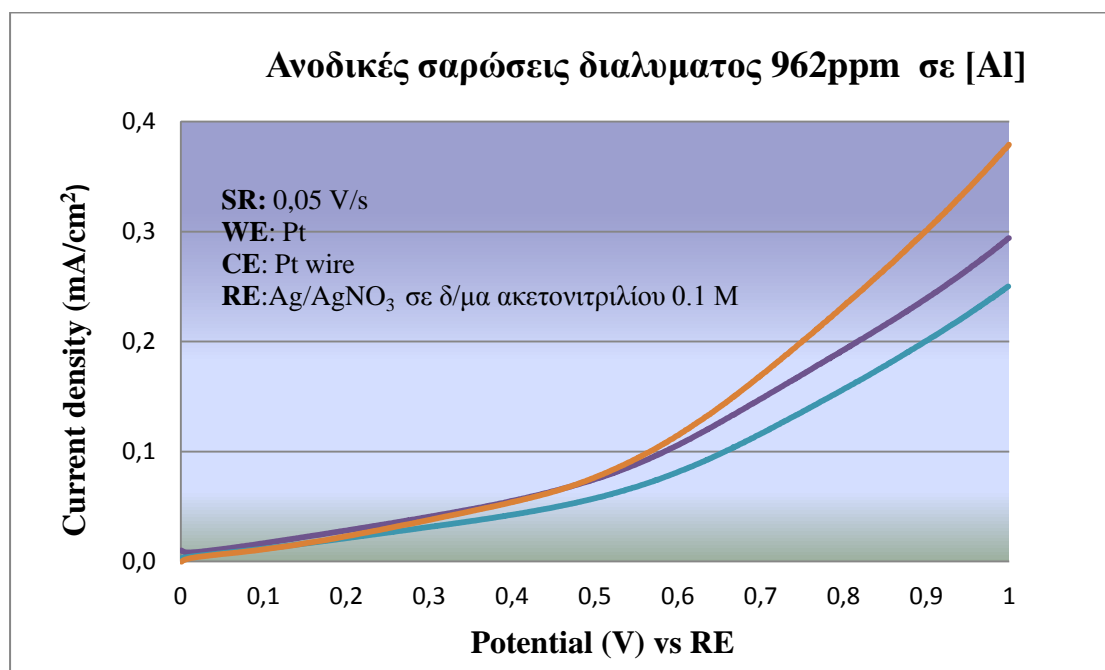
2.3.4. Πειράματα γραμμικής βολταμετρίας για το διάλυμα [EMIM]HSO₄ / Al συγκέντρωσης 962 ppm σε [Al] .

Ανοδικές σαρώσεις

Ρυθμός σάρωσης: 0,05 V/s (Scanning Rate – SR: 0,05 V/s)

Αρχική τιμή δυναμικού: 0 V (Initial Potential – IP: 0 V)

Τελική τιμή δυναμικού: 1V (Final Potential – FP: 1V)



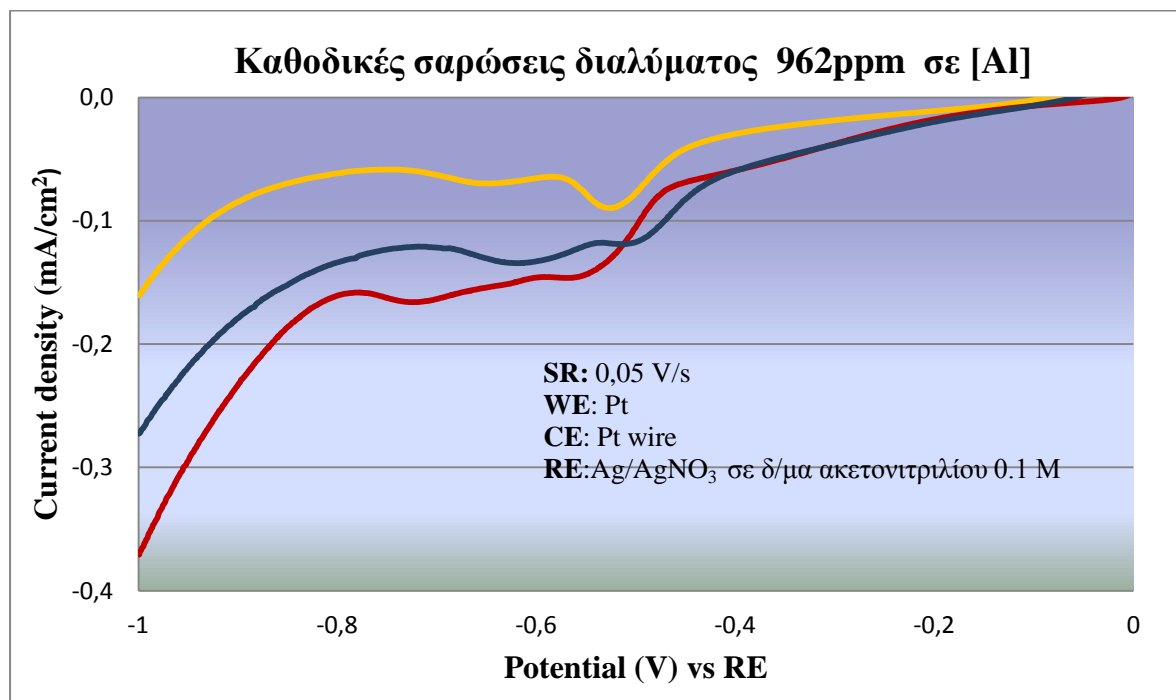
Σχήμα 30: Ανοδικές σαρώσεις LSV διαλύματος 962 ppm σε Al.

Καθοδικές σαρώσεις

Ρυθμός σάρωσης: 0,05 V/s (Scanning Rate – SR: 0,05 V/s)

Αρχική τιμή δυναμικού: 0 V (Initial Potential – IP: 0 V)

Τελική τιμή δυναμικού: -1V (Final Potential – FP: -1V)



Σχήμα 31: Καθοδικές σαρώσεις LSV διαλύματος 962 ppm σε Al.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΤΩΝ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ, ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

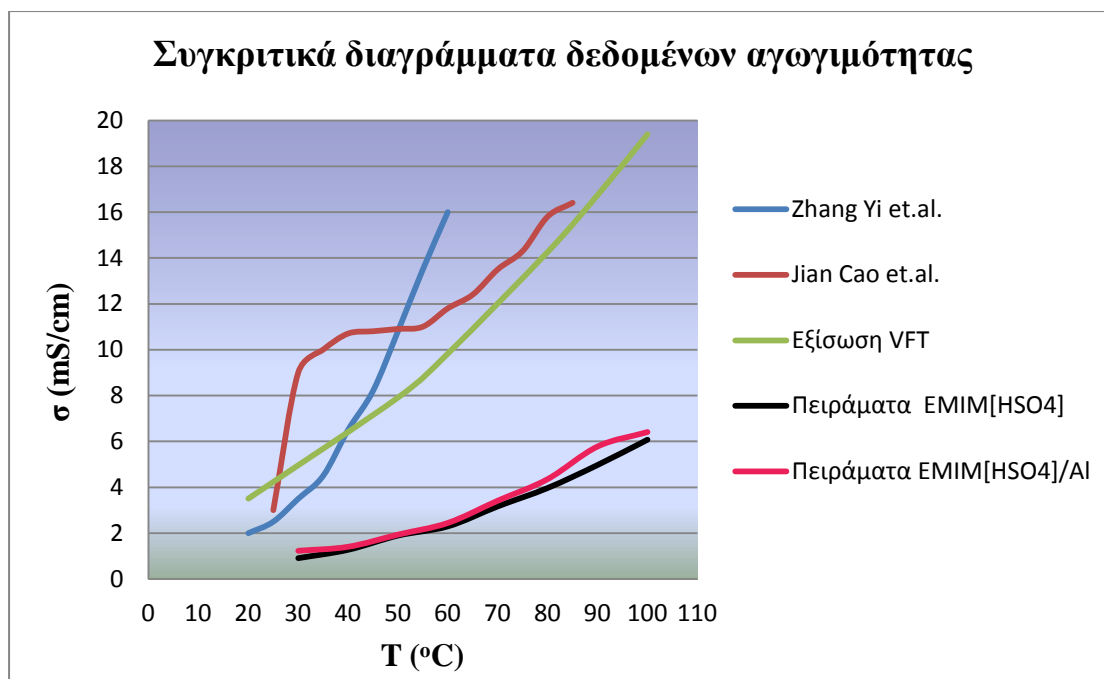
3.1. ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑΣ

Όπως αναφέρθηκε και στο πειραματικό μέρος, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις της αγωγιμότητας του EMIM[HSO₄] και του διαλύματος EMIM[HSO₄]/Al. Αυτές παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 14: Μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας [Emim]HSO₄ και [EMIM]HSO₄/Al.

Θερμοκρασία (°C)	Αγωγιμότητα [EMIM]HSO ₄ (mS/cm)	Αγωγιμότητα [EMIM]HSO ₄ / Al (mS/cm)
30	0,915	1,235
40	0,128	1,410
50	0,190	1,940
60	2,3	2,45
70	3,17	3,42
80	3,97	4,36
90	4,97	5,78
100	6,07	6,41

Επίσης, όπως παρουσιάστηκε στο θεωρητικό μέρος υπάρχουν άρθρα που αναφέρονται στην αγωγιμότητα του EMIM[HSO₄] καθώς και δεδομένα που οδηγούν στο θεωρητικό υπολογισμό της σύμφωνα με την εξίσωση Vogel-Fulcher-Tamman (VFT). Έτσι, στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα δεδομένα που αφορούν στην αγωγιμότητα του EMIM[HSO₄] σύμφωνα με τη βιβλιογραφία καθώς οι πειραματικές τιμές που προέκυψαν από τις μετρήσεις που έγιναν στο εργαστήριο στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας για το EMIM[HSO₄] και το διάλυμα EMIM[HSO₄]/Al.



Σχήμα 32: Συγκριτικά διαγράμματα δεδομένων αγωγιμότητας

Όπως φαίνεται από τα συγκριτικά διαγράμματα η αγωγιμότητα αυξάνεται με αύξηση της θερμοκρασίας σε όλες τις περιπτώσεις, ωστόσο, υπάρχουν αποκλίσεις μεταξύ των πειραματικών μετρήσεων εξάρτησης της αγωγιμότητας από τη θερμοκρασία, του θεωρητικού μοντέλου VFT και των υπόλοιπων βιβλιογραφικών δεδομένων. Ωστόσο οι τιμές της αγωγιμότητας όλων των καμπυλών που αφορούν το προς μελέτη ιοντικό ρευστό είναι χαμηλές καθώς είναι της τάξης λίγων mS/cm, κάτι που δείχνει ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων του EMIM[HSO₄] είναι ισχυρές. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται σήμερα για την ηλεκτρανάκτηση του αλουμινίου είναι της τάξης των 2S/cm (Abbott et al., 2011).

Επίσης, φαίνεται ότι οι πειραματικές τιμές της αγωγιμότητας του EMIM[HSO₄] είναι ελαφρά χαμηλότερες από τις πειραματικές μετρήσεις για το διάλυμα EMIM[HSO₄]/Al₂O₃. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι η προσθήκη Al στο ιοντικό ρευστό οδηγεί σε αύξηση της αγωγιμότητάς του, η οποία όμως εξακολουθεί να είναι χαμηλή.

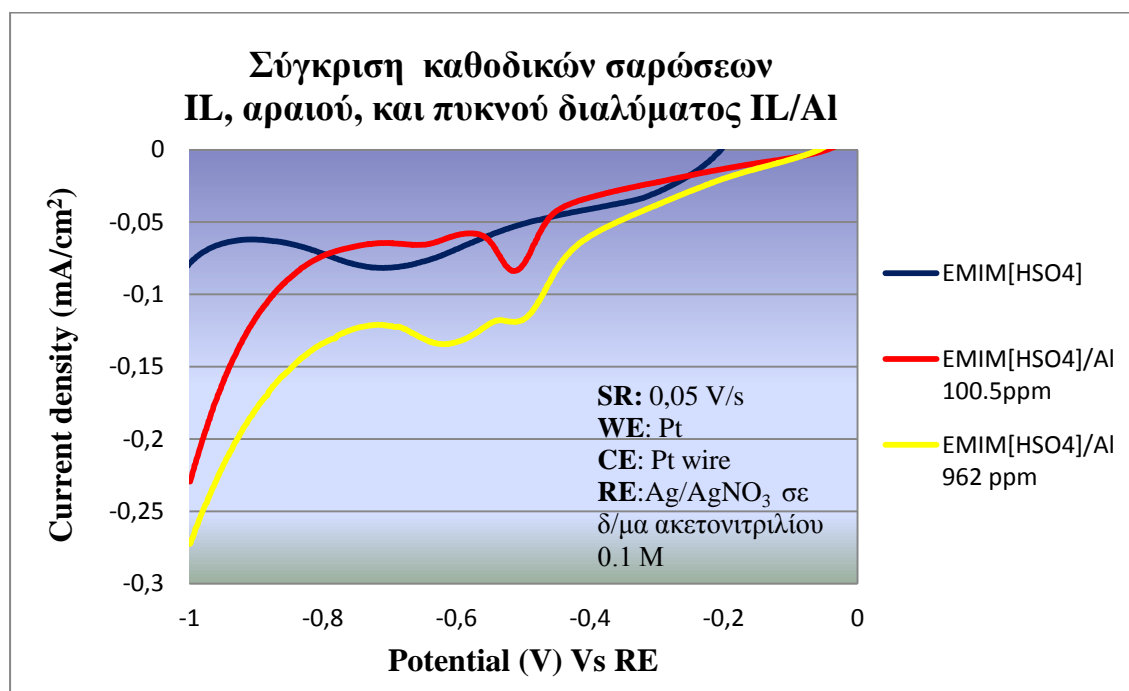
3.2. ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΒΟΛΤΑΜΕΤΡΙΑΣ

Ανοδικές σαρώσεις

Όπως φάνηκε στο πειραματικό μέρος οι καμπύλες των ανοδικών σαρώσεων που αντιστοιχούν στο EMIM[HSO₄] και στα διαλύματα EMIM[HSO₄]/Al δε διαφέρουν μεταξύ τους. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι η παρουσία του Al δεν επηρεάζει την ηλεκτροχημική συμπεριφορά των διαλυμάτων στο εύρος των ανοδικών δυναμικών που εξετάστηκε.

Καθοδικές σαρώσεις

Σε αντίθεση με τις καμπύλες των ανοδικών σαρώσεων, οι καμπύλες των καθοδικών σαρώσεων που αντιστοιχούν στο EMIM[HSO₄], και στα διαλύματα EMIM[HSO₄]/Al παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές μεταξύ τους, όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα, στο οποίο παρουσιάζεται μία αντιπροσωπευτική καμπύλη για καθένα από τα εξής: EMIM[HSO₄], αραιό, και πυκνό διάλυμα EMIM[HSO₄]/Al.

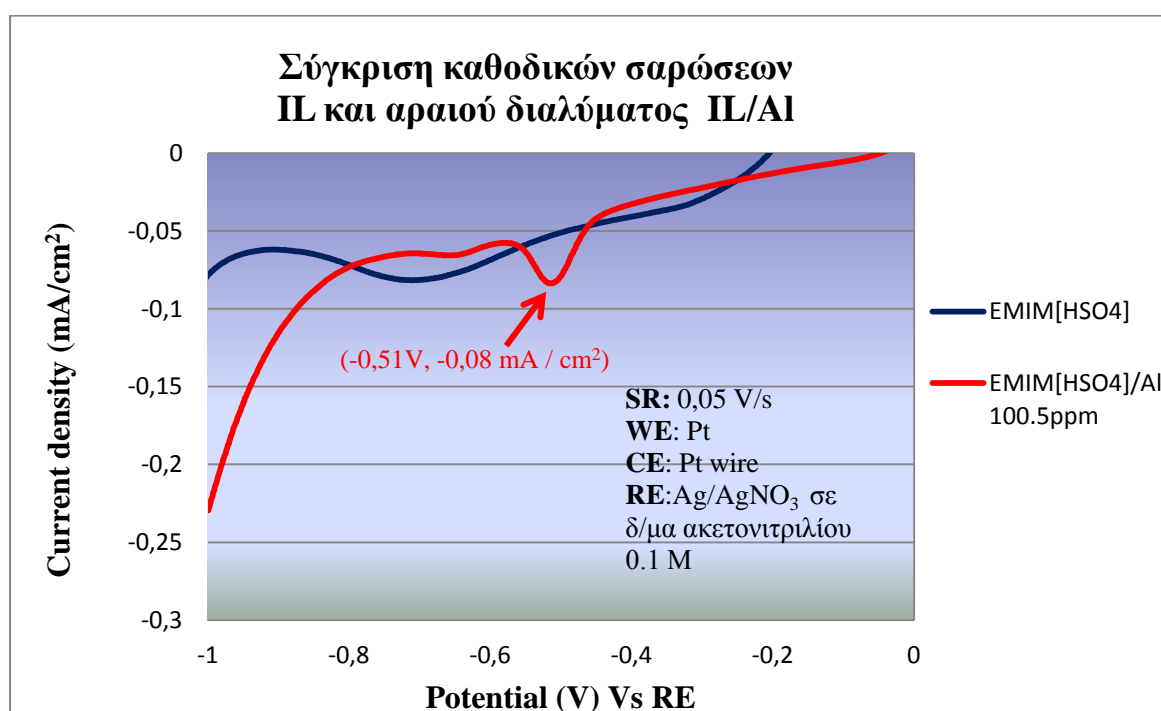


Σχήμα 33: Σύγκριση καθοδικών σαρώσεων IL, αραιού και πυκνού διαλύματος IL/Al.

Θεωρώντας ότι η καμπύλη που αντιστοιχεί στο EMIM[HSO₄] είναι πρακτικά ευθεία σε σχέση με τις άλλες δύο καμπύλες (βλ. διαγράμματα καθοδικών σαρώσεων

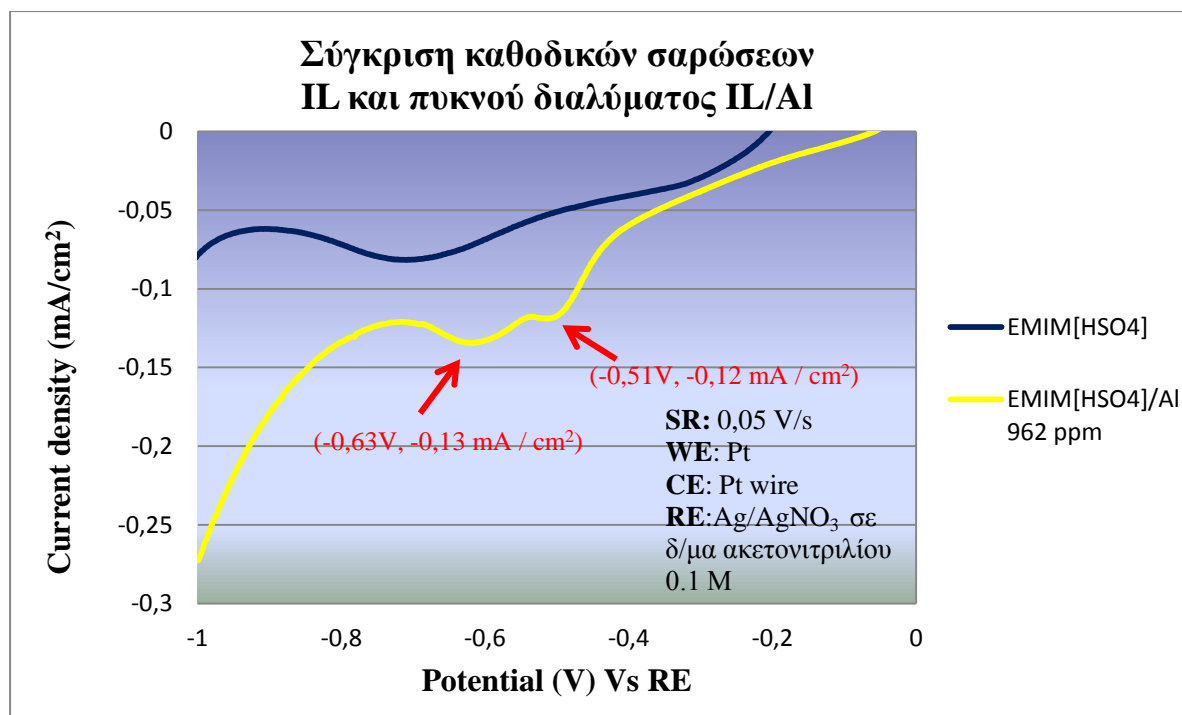
EMIM[HSO₄] πειραματικού μέρους) καθώς το εξεταζόμενο εύρος δυναμικών καθοδικών σαρώσεων βρίσκεται εντός του ηλεκτροχημικού παραθύρου του ιοντικού ρευστού, όπως αυτό προσδιορίστηκε στο πειραματικό μέρος παρατηρούνται τα εξής:

Η καμπύλη που αντιστοιχεί στο αραιό διάλυμα EMIM[HSO₄]/Al (συγκέντρωσης 100,5 ppm σε Al) παρουσιάζει μια καθοδική κορυφή στο σημείο (-0,51V, -0,08 mA / cm²) όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα.



Σχήμα 34: Σύγκριση καθοδικών σαρώσεων IL, και αραιού διαλύματος IL/Al.

Η καμπύλη που αντιστοιχεί στο πυκνό διάλυμα EMIM[HSO₄]/Al (συγκέντρωσης 962 ppm σε Al) παρουσιάζει δύο καθοδικές κορυφές: μία στο σημείο (-0,51V, -0,12 mA / cm²) και μία στο σημείο (-0,63V, -0,13 mA / cm²) όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα.



Σχήμα 35: Σύγκριση καθοδικών σαρώσεων ΠL, και πυκνού διαλύματος ΠL/Al

Η ύπαρξη καθοδικών κορυφών στις καμπύλες που αντιστοιχούν στα διαλύματα EMIM[HSO₄]/Al δείχνει ότι η παρουσία του Al δημιουργεί διαφορετική ηλεκτροχημική συμπεριφορά στο [EMIM]HSO₄. Οι παρατηρούμενες κορυφές αποτελούν ενδείξεις διενέργειας αναγωγικών δράσεων που μπορούν να αποδοθούν στην ύπαρξη αλουμινίου σε αυτά τα διαλύματα. Μάλιστα η αναγωγή του αλουμινίου γίνεται σε δύο στάδια τα οποία μπορούν να περιγραφούν από τις εξισώσεις:



Το συμπέρασμα αυτό προκύπτει εξαιτίας των δύο παρατηρουμένων κορυφών στα καθοδικά δυναμικά της καμπύλης του πυκνού διαλύματος EMIM[HSO₄]/Al. Το γεγονός αυτό δεν είναι ιδιαίτερα εμφανές στην περίπτωση του αραιότερου διαλύματος, καθώς παρατηρείται μία μόνο ξεκάθαρη κορυφή. Ωστόσο, διαφαίνεται η

τάση σχηματισμού και μιας δεύτερης στο σημείο (-0,65V, -0,07 mA / cm²). Από τα παραπάνω απορρέει ότι η αύξηση της συγκέντρωσης των διαλυμάτων EMIM[HSO₄]/Al σε αλουμίνιο κάνει εμφανέστερη την ύπαρξη των δύο κορυφών, και άρα των δύο σταδίων αναγωγής του αλουμινίου που περιέχεται σε αυτά.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι η μόνη δημοσιευμένη έρευνα μέχρι σήμερα για την ηλεκτροχημική μελέτη του συστήματος EMIM[HSO₄]/Al είναι στην κινέζικη γλώσσα, και αφορά τις εργασίες της κινέζικης ερευνητικής ομάδα των Zhang *et al.* Από τα λίγα κομμάτια της εργασίας αυτής που είναι δημοσιευμένα και στα αγγλικά δηλώνεται ότι με εφαρμογή κυκλικής βολταμετρίας το διαλυμένο αλουμίνιο στο ιοντικό ρευστό EMIM[HSO₄] θα μπορούσε να αναχθεί σε ηλεκτρόδιο πλατίνας, και ότι η εναπόθεσή του ελέγχεται από τη διάχυση (Zhang *et al*, 2007).

3.3.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την παρούσα διπλωματική εργασία είναι τα εξής:

Όσον αφορά την αγωγιμότητα του ιοντικού ρευστού EMIM[HSO₄], όπως αυτή μετρήθηκε πειραματικά στο εργαστήριο αλλά και με βάση τα βιβλιογραφικά δεδομένα, προκύπτει ότι είναι χαμηλή καθώς είναι της τάξης λίγων mS/cm, ενώ η αγωγιμότητα του ηλεκτρολύτη που χρησιμοποιείται σήμερα για την ηλεκτρανάκτηση του αλουμινίου είναι της τάξης των 2S/cm. Συνεπώς χρειάζεται περαιτέρω διερεύνηση για την αγωγιμότητα, καθώς η αύξηση της θα βοηθούσε την ευκολότερη ανάκτηση του αλουμινίου από το ιοντικό ρευστό.

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων γραμμικής βολταμετρίας που πραγματοποιήθηκαν για το σύστημα EMIM[HSO₄]/Al δίνουν ενδείξεις για την αναγωγή του αλουμινίου και μάλιστα σε δύο στάδια. Η δυνατότητα ηλεκτρανάκτησης του Al από το εν λόγω σύστημα αναφέρεται και στα αποτελέσματα των εργασιών της κινέζικης ερευνητικής ομάδα των Zhang et.al. Παρόλα αυτά, στην εργασία αυτή δεν έχει επιβεβαιωθεί ότι τα βολταμετρικά σήματα στο σύστημα EMIM[HSO₄]/Al αποδίδονται με βεβαιότητα σε φαινόμενα αναγωγής αλουμινίου. Αυτό απαιτεί την εκτέλεση ηλεκτρολυτικών πειραμάτων στο σύστημα EMIM[HSO₄]/Al υπό σταθερά καθοδικά δυναμικά μικρότερα από -0.63V έτσι ώστε αλουμίνιο να εναποτεθεί στην κάθοδο και εν συνεχεία να ταυτοποιηθεί με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (scanning electron microscope - SEM).

Τα αποτελέσματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας αφορούν βέβαια το επίπεδο της εργαστηριακής έρευνας, όπως όμως φαίνεται και από τα παραπάνω μπορούν να αποτελέσουν τη βάση για περαιτέρω διερεύνηση του συστήματος EMIM[HSO₄]/Al. Η εφαρμογή μιας τέτοιας μεθόδου σε βιομηχανική κλίμακα θα αποτελέσει μια εναλλακτική πράσινη τεχνολογία για την παραγωγή αλουμινίου καθώς είναι περιβαλλοντικά φιλικότερη αλλά και οικονομικά πιο συμφέρουσα από την έως σήμερα χρησιμοποιούμενα συμβατική μέθοδο Hall-Heroult.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ

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

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

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

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

Clare B., Sirwardana A. & MacFarlane D. R. (2009). *Synthesis, Purification and Characterization of Ionic Liquids*, Springer Publisher, pp 17-18

Clare B., Sirwardana A., MacFarlane D.-R. (2009). *Synthesis Purification and Characterization of Ionic Liquids*. Topics in Current Chemistry, pp. 1-40

Endres F, MacFarlane D, Abbott A. (2008). *Electrodeposition of ionic liquids*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp 40-42, 54-55,66-73

Ficke L.E.(2010). *Thermodynamic properties of imidazolium and phosphonium based ionic liquid mixtures with water or carbon dioxide*, Umi Dissertation Publishing, pp. 86.

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

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

Gao J, Jianguo Liu J., Liu W., Li B., Xin Y., Yin Y., Gu J., Zou Z. (2012). *An efficient and green approach to prepare hydrophilic imidazolium ionic liquids free of halide and its effect on oxygen reduction reaction of Pt/C catalyst*. *International Journal of Hydrogen Energy* , Vol.37,pp. 13167-13177

Gao J., Liu J., Liu W., Li B., Xin Y., Yin Y., Jungu, Zou Z. (2011). *Proton Exchange Membrane Fuel Cell Working at Elevated Temperature with Ionic Liquid as Electrolyte*. *International Journal of Electrochemical. Science*, Vol. 6 pp.6115 – 6122

Leys J., Wubbenhorst M., Menon C.-P., Rajesh R., Thoen J.(2008). *Temperature dependence of the electrical conductivity of imidazolium ionic liquids*. *The Journal of Chemical Physics*

Markiewicz M., Hupka J., Joskowska M., Jungnickel Ch. (2009). *Potential application of ionic liquids in aluminium production-economical and ecological assessment*. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, Vol.43, pp 73-84

Noda A., Hayamizu K., Watanabe M. (2001) *Pulsed-Gradient Spin-Echo 1H and 19F NMR Ionic Diffusion Coefficient, Viscosity, and Ionic Conductivity of Non-Chloroaluminate Room-Temperature Ionic Liquids*. *Journal of Physical Chemistry* 105, pp. 4603-4610

Ohno H. (2005). *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*. Wiley Interscience, A John Wiley & Sons, Inc., Publication, pp 35-55, 75-83

Orihara W., Kosukegawa H. & Ohno H. (2006). *Proton-conducting ionic liquids based upon multivalent anions and alkylimidazolium cations*. *Chem Commun (Camb)*, Vol. 34, pp. 3637-3639.

- Pavlishchuk V., Addison A. (2000) *Conversion constants for redox potentials measured versus different reference electrodes in acetonitrile solutions at 25°C*. *Inorganica Chimica Acta* 298, pp. 97–102
- Rooney D., Jacquemin J. Gardas R. (2009). *Thermophysical Properties of Ionic Liquids* Topics in Current Chemistry, pp. 185-212
- Vila J., Varela L.M., Cabeza O. (2007) *Cation and anion sizes influence in the temperature dependence of the electrical conductivity in nine imidazolium based ionic liquid.*, *Electrochimica Acta* 52, pp7413–7417
- Wang C., Luo H., Jiang D., Li H., & Dai S. (2010). *Carbon Dioxide Capture by Superbase-Derived Protic Ionic Liquids*. *Angewandte Chemie* 122, pp 6114 – 6117
- Wasserscheid P. and Welton T. (2002). *Ionic Liquids in Synthesis*. Wiley- VCH VERLAG & Co. KGaA Weinheim, pp 1-6, 56-65,109-118
- Wiley J and Sons Ed. (2007). *Kirc-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol.26: Ionic Liquids, pp 836, 852-853
- Wytze Meindersma G., Maase M., De Haan Andre B. (2002) ULLMANN'S Encyclopedia of Industrial Chemistry, Willey-VCH Ed., Vol. 19: Ionic liquids, pp. 548-551.
- Yue G., Lu X., Zhu Y., Wang H., Zhang X.& Zhang S. (2008). *Conductivities of AlCl₃/ ionic liquid systems and their application in electrodeposition of aluminium*, *The Chinese Journal of Process Engineering*, Vol. 8, No 4, pp. 814-819.
- Zhang Y., Ma J.-H., Li Y.-P. & Li H.-Q. (2007). *Synthesis of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Hydrogen Sulfate and its application in the electrolysis of aluminium*. *The Chinese Journal of Process Engineering*, Vol 7, pp. 1083-1088.

Αλεξιάδου Δ. (2009). *Ανάπτυξη ηλεκτροχημικών DNA βιοαισθητήρων συνθετικών πολυμουκλεοτιδίων που περιέχουν ανάλογα βάσεων Η μεθυλιωμένη κυτοσίνη, αλληλεπιδράσεις με προφλαβίνη*. Διδακτορική διατριβή, Τμήμα Χημείας ΑΠΘ.

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

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

ΔΙΚΤΥΑΚΟΙ ΤΟΠΟΙ

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

http://el.wikipedia.org/wiki/Ηλεκτρική_αγωγιμότητα

http://en.wikipedia.org/wiki/Electroanalytical_method

http://en.wikipedia.org/wiki/Standard_hydrogen_electrode

http://www.hannagreece.gr/index.php?option=com_content&view=article&id=72:2009-02-16-12-46-48&catid=88:a&Itemid=53

www.chem.auth.gr/content/physical_lab/.../Teaching/.../eVoltam.pdf