

Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Wydział Chemii

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

mgr Olga Laura Stolarska

Praca przedstawiona Radzie Naukowej

Dyscypliny Nauki Chemiczne

Uniwersytetu im. A. Mickiewicza w Poznaniu

celem uzyskania stopnia naukowego

doktora nauk chemicznych

**Promotor - dr hab. inż. Marcin Śmiglak**

Poznań 2020

---

## Streszczenie

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

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

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

---

Br<sup>-</sup> i Cl<sup>-</sup> wynosi 7,7%); podobną strukturę krystaliczną oraz podobne wartości elektroujemności. W przypadku cieczy jonowych znanych jest zaledwie kilka przypadków powstawania roztworu stałego, a tylko jeden z nich został dotychczas w pełni scharakteryzowany krystalograficznie.

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

Otrzymana i zanalizowana pod kątem termofizycznym mieszanina dwuskładnikowa – czterojonowa zawierająca dwie, rozbudowane sterycznie sole piroolidyniowe, była pierwszą opisaną i scharakteryzowaną mieszaniną eutektyczną powstałą w układzie dwóch soli, bez wspólnych jonów. Ponadto w przypadku tej mieszaniny zaobserwowano drastyczne obniżenie temperatury topnienia w stosunku do soli macierzystych (obie sole o temperaturach topnienia powyżej 90°C) i w rezultacie otrzymanie mieszaniny eutektycznej o temperaturze topnienia 1°C. Opierając się na obecnych wynikach badań dla innych mieszanin eutektycznych, tak drastyczne obniżenie temperatury topnienia jest najprawdopodobniej związane z dwoma efektami: obecnością czterech jonów w mieszaninie oraz obecnością dwóch anionów o bardzo zróżnicowanej budowie, promieniu jonowym oraz zdelokalizowanym ładunku, co sumarycznie wpływa destabilizująco na możliwość krystalizacji i wytworzenia eutektyku w wyższej temperaturze. Jako dwa inne układy soli nie mających żadnych wspólnych jonów wybrano dwie mieszaniny soli pirydyniowych, będących swoimi analogami ([C<sub>2</sub>py]Br + [C<sub>4</sub>py]Cl oraz [C<sub>2</sub>py]Cl + [C<sub>4</sub>py]Br). Wyznaczenie ich punktów eutektycznych wykazało, że ze względu na podobieństwo anionów punkt eutektyczny zależał głównie od stosunku kationów występujących w mieszaninie, niezależnie od anionów.

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

---

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

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

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

Drugim zastosowaniem wybranym do przetestowania były elektrolity w barwnikowych ogniwach słonecznych DSSC. W tym przypadku zsyntetyzowano nowe sole z anionem cyjanodifluoro(trifluorometylo)boranowym  $[CF_3BF_2(CN)]^-$  drastycznie obniżającym lepkość i połączono je w mieszaniny z solami z anionem jodkowym, niezbędnym

---

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