



Univerzitet u Novom Sadu
Prirodno-matematički fakultet
Departman za hemiju, biohemiju i
zaštitu životne sredine



Fizičko-hemijska karakterizacija binarnih smeša jonskih tečnosti i laktone i njihova primena kao elektrolita za litijum-jonske baterije

-Doktorska disertacija-

Mentor:

Prof. dr Milan Vraneš

Kandidat:

Snežana Papović

Novi Sad, 2018.



Univerzitet u Novom Sadu
Prirodno-matematički fakultet
Departman za hemiju, biohemiju i
zaštitu životne sredine



Fizičko-hemijska karakterizacija binarnih smeša jonskih tečnosti i laktosa i njihova primena kao elektrolita za litijum-jonske baterije

-Doktorska disertacija-

Mentor:

Prof. dr Milan Vraneš

Kandidat:

Snežana Papović

Novi Sad, 2018.

Zahvalnica

Ova doktorska disertacija urađena je na Katedri za analitičku hemiju, Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, na Katedri za fizičku hemiju u Beogradu i na Fakultetu za hemiju i hemijsku tehnologiju u Ljubljani.

Izrada disertacije finansijski je podržana od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije kroz republički projekat ON172012, i COST akcije – CM1206 Exchange on Ionic Liquids, kao i kroz programe bilateralne saradnje sa Republikom Slovenijom.

Tokom studija, kao i u toku same izrade doktorske disertacije, imala sam veliku čast da učim od mog mentora **prof. dr Milana Vraneša**. Dugujem mu ogromnu zahvalnost za profesionalno, mudro i požrtvovano vođenje kroz celi postupak istraživanja uz nesebično prenošenje znanja i iskustva. Hvala za danonoćnu dostupnost, dragocenu podršku, ljudske i stručne savete, veru koju je imao u moj rad, kao i na pruženoj prilici da učim i radim ono što volim u sjajnoj radnoj atmosferi. Čast mi je, zadovoljstvo i privilegija što sam deo njegovog tima snova. Dragi profesore, hvala Vam na svemu.

Ogromnu zahvalnost dugujem **prof. dr Slobodanu Gadžuriću** na ukazanom poverenju, svesrdnoj pomoći, podršci, razumevanju, zalaganju i usmeravanju tokom studija i svih faza izrade doktorske disertacije. Hvala na primeru pedantnosti i organizovanosti, dragocenim savetima za usmeravanje znanja i energije, čemu treba težiti kako bi što kvalitetnije kompletirali istraživanja. Veliko hvala na prenetom znanju i vrhunskim savetima za rad sa našim studentima.

Veliko hvala **prof. dr Đendi Vaštag**, na prilici da od nje učim tokom studija, hvala na izuzetnim savetima koje mi je pružila, koji su uticali na moj profesionalni, pedagoški i lični razvoj. Zahvaljujem se na iskazanom interesovanju za moju doktorsku disertaciju.

Duboko se zahvaljujem **prof. dr Nikoli Cvjetičaninu**, red. prof. Univerziteta u Beogradu, na pruženoj vrhunskoj stručnoj pomoći, interesovanju i sugestijama koje su bile od velike koristi tokom pisanja disertacije. Vredan rad oko baterija i detaljna naučna objašnjenja iz oblasti elektrohemije su bila od velikog značaja za kvalitet disertacije. Hvala za svu ukazanu pomoć, razumevanje i spremnost da pruži svoj kritički sud o radu ili bilo kojoj nedoumici. Hvala za strpljenje i reči ohrabrenja.

Zahvaljujem se **prof. dr Mariji Bešter-Rogač**, red. prof. Univerziteta u Ljubljani, pre svega na gostoprimstvu i izvanrednim uslovima koje je obezbedila za naše istraživanje. Hvala na pruženoj profesionalnoj podršci, podsticanju, agilnosti i multidisciplinarnoj organizovanosti.

Veliku zahvalnost dugujem svom kolegi **Msc Aleksandru Totu** na stručnoj i ljudskoj pomoći, za sve razgovore i podršku, deljenje mudrosti, društvo, kako tokom osnovnih i doktorskih studija tako i tokom izrade disertacije. Hvala za kolegijalnost, nesebičnu podršku i pomoć koju ću uvek pamtit.

Hvala svim mojim kolegama iz 26-ice, **Sanji, Nebojši i Jovani** koji su mi praktično, ali i moralno pružili veliku pomoć na doktorskim studijama i pri izradi doktorske disertacije. Hvala za posvećenu pažnju, konstruktivne razgovore, podsticanje i spremnost da pomognu u bilo kom trenutku.

Želim da zahvalim **Suzani, Borku, Gorani, Nemanji, Kseniji, Branku, Mariću, Jelici, Mici, Moniki i Jeleni** koji su kroz iskazanu kolegijalnost dali doprinos u konačnom oblikovanju mog istraživačkog rada.

U toku rada na doktorskoj disertaciji imala sam pomoć i podršku mojih profesora, kolega, ali i studenata sa Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine – hvala vam na interesovanju i kolegijalnosti.

Najveću zahvalnost za bezgraničnu podršku tokom studiranja i izrade ove doktorske disertacije, dugujem svojim roditeljima i svojoj sestri koji su bezrezervno verovali u mene, kao i moji prijatelji. Hvala im za veliku ljubav i hrabrenje tokom čitavog mog života.

Sadržaj

I. Uvod	1
I.1. Cilj rada i predmet istraživanja	3
II. Teorijski deo	5
II.1. Jonske tečnosti	5
II.1.1. Struktura i nomenklatura jonskih tečnosti	5
II.1.2. Fizičko-hemijska svojstva jonskih tečnosti	9
II.1.2.1. Viskoznost jonskih tečnosti	10
II.1.2.2. Električna provodljivost	11
II.1.2.3. Gustina jonskih tečnosti	12
II.1.2.4. Elektrohemijska stabilnost	12
II.1.2.5. Tačka topljenja i rastvorljivost jonskih tečnosti	14
II.1.2.6. Toksičnost jonskih tečnosti	15
II.1.3. Imidazolijumove jonske tečnosti	16
II.1.4. Imidazolijumove JT na bazi <i>bis</i> (trifluorometilsulfonil)imidnog anjona	20
II.1.5. Razvoj jonskih tečnosti	21
II.1.5.1. Jonske tečnosti prve generacije	21
II.1.5.2. Jonske tečnosti druge generacije	22
II.1.5.3. Jonske tečnosti treće generacije	23
II.1.6. Primena jonskih tečnosti	25
II.2. Baterije	27
II.2.1. Svojstva baterija	28
II.2.2. Litijumske i litijum-jonske baterije	29
II.2.3. Razvoj litijumske i litijum-jonske baterije	30
II.2.4. Princip rada litijum-jonskih baterija	33
II.2.5. Materijali u litijum-jonskim baterijama	34
II.2.5.1. Katodni materijali	34
II.2.5.2. Anodni materijali	35
II.2.5.3. Elektroliti u litijum-jonskim baterijama	36
II.2.5.4. Podela elektrolita	38
II.2.5.5. Organski rastvarači	39
II.2.5.5.1. Ciklični i aciklični karbonati	39
II.2.5.5.2. Fluorisani karbonati	39
II.2.5.5.3. Ciklični i aciklični estri	40
II.2.5.5.4. Ciklični i aciklični etri	41
II.2.5.5.5. Elektroliti na bazi nitrila	41
II.2.5.5.6. Organski rastvarači koji sadrže sumpor	42
II.2.6. Termička (ne)stabilnost elektrolita i bezbednost baterija	44
II.2.7. Primena jonskih tečnosti u baterijama	45

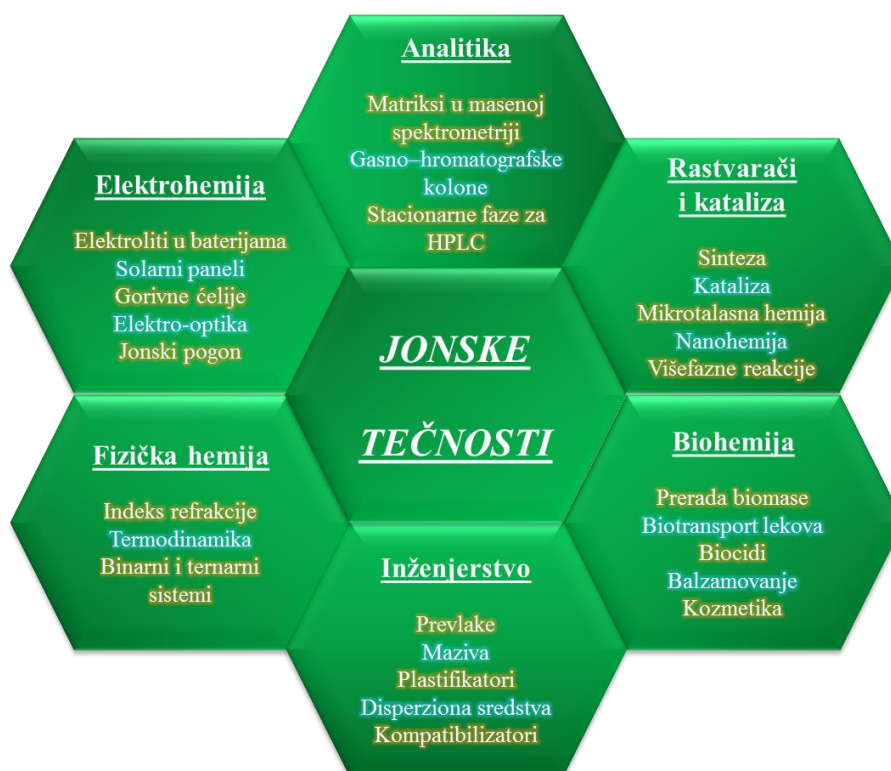
II.2.8. Smeše jonskih tečnosti i organskih rastvarača kao elektrolita	49
II.2.9. Soli litijuma koje se koriste u baterijama	51
II.2.10. Izbor optimalnih binarnih smeša JT i organskih rastvarača za litijum-jonske baterije	55
II.3. Međumolekulske interakcije	56
II.3.1. Dipol-dipol interakcije	56
II.3.2. Jon-dipol interakcije	57
II.3.3. <i>London</i> -ove disperzione sile	58
II.3.4. Dipol-indukovani dipol interakcije	58
II.3.5. Vodonične veze	59
II.3.6. Hidrofobne interakcije	60
II.4. Idealni i realni rastvori	62
II.4.1. Parcijalne molarne veličine	62
II.4.2. Prividna molarna zapremina	65
II.4.3. Dodatna molarna zapremina	66
II.5. Električna provodljivost razblaženih rastvora	67
II.6. Opšta svojstva ispitivanih supstanci	69
II.6.1. 1-alkil-3-metil-supstituisane imidazolijumove jonske tečnosti na bazi [NTf ₂] ⁻ anjona	69
II.6.2. 1-alkil-2,3-dimetil-supstituisane imidazolijumove jonske tečnosti na bazi [NTf ₂] ⁻ anjona	72
II.6.3. γ -butirolakton	73
II.6.4. γ -valerolakton	74
II.6.5. β -butirolakton	75
II.6.6. δ -valerolakton	76
II.6.7. ϵ -kapolakton	77
II.6.8. Litijum <i>bis</i> (trifluorometilsulfonil)imid	78
II.6.9. Titan (IV) oksid	78
II.6.9.1. Svojstva nanostrukturnog titan (IV) oksida	80
II.6.9.2. Sinteza anatas TiO ₂ anodizacijom	81
III. Eksperimentalni deo	83
III.1. Hemikalije	83
III.2. Aparatura	85
III.3. Merenje gustine	87
III.4. Merenje viskoznosti	90
III.5. Merenje električne provodljivosti	92
III.6. Termogravimetrijska analiza	96
III.7. Određivanje zapaljivosti	96
III.8. Sintaza elektrodnog materijala	97
III.8.1. Karakterizacija elektrodnog materijala	97
III.8.1.1. Rendgenostruktorna analiza	97
III.8.1.2. Priprema uzoraka za skenirajuću elektronsku mikroskopiju	98

III.8.1.3. Aparatura za snimanje morfologije elektrodnog materijala	99
III.9. Merenja elektrohemijske stabilnosti	101
III.10. Računarske simulacije	104
IV. Rezultati i diskusija	106
IV.1. Fizičko-hemijska karakterizacija binarnih sistema - odabir laktone	106
IV.1.1. Volumetrijska svojstva binarnih sistema	106
IV.1.2. Viskoznost binarnih sistema	119
IV.1.3. Električna provodljivost binarnih sistema	129
IV.1.3.1. Uticaj viskoznosti na električnu provodljivost	133
IV.1.3.2. Termička stabilnost laktone	137
IV.1.3.3. Zapaljivost laktone i binarnih sistema	138
IV.1.3.4. Ciklična voltometrija	143
IV.2. Fizičko-hemijska karakterizacija binarnih sistema - odabir jonske tečnosti u smeši sa GBL-om	145
IV.2.1. Volumetrijska svojstva binarnih sistema	145
IV.2.2. Viskoznost binarnih sistema	158
IV.2.3. Električna provodljivost binarnih sistema	170
IV.2.3.1. Električna provodljivost u celom opsegu molskih udela	170
IV.2.3.2. Uticaj viskoznosti na električnu provodljivost	177
IV.2.3.3. Električna provodljivost razblaženih rastvora	179
IV.3. Fizičko-hemijska karakterizacija ternarnih sistema	183
IV.3.1. Strukturna organizovanost oko litijuma u rastvoru elektrolita	188
IV.3.2. <i>Walden</i> -ov zakon za ternarne elektrolite	190
IV.4. Elektrohemijska ispitivanja	192
IV.4.1. Elektrohemijska stabilnost elektrolita	192
IV.4.2. Elektrohemijska interkalacija/deinterkalacija	193
IV.4.3. Određivanje difuzionog koeficijenta	196
IV.4.4. Galvanostatski eksperimenti	199
V. Izvod	206
VI. Summary	209
VII. Literatura	212
VIII. Prilog	CD
Biografija	259
Spisak naučnih radova	260
Ključna dokumentacijska informacija	263
Keywords documentation	267

I. UVOD

Globalna zabrinutost koja potiče od ekonomskih i ekoloških aspekata usled konstantnog crpljenja fosilne energije, može da se umanjiti i prevaziđe podizanjem svesti o korišćenju obnovljivih izvora energije. U svetu u kome su energetske zahteve i potrošnja energije iz dana u dan sve veći, značajan tehnološki problem predstavlja njeno skladištenje i konverzija u druge oblike energije. Litijum-jonske baterije danas predstavljaju najperspektivnije uređaje za skladištenje električne energije. Ubrzan razvoj vozila na električni pogon, lap-top računara, mobilnih telefona i drugih prenosnih elektronskih uređaja, uslovio je potrebu za razvojem i unapređenjem litijum-jonskih baterija sa smanjenom težinom i povećanim kapacitetom. Zbog visokog radnog napona i gustine energije, danas se litijum-jonske baterije sve više upotrebljavaju u hibridnim električnim vozilima i prenosnim uređajima [1-8].

Jedan od najvećih problema aktuelnih litijum-jonskih baterija je njihova termička nestabilnost koja je prouzrokovana zapaljivošću do sada korišćenih konvencionalnih organskih elektrolita. Usled široke upotrebe litijum-jonskih baterija u industriji, kao i u cilju eliminisanja negativnih uticaja lako isparljivih i zapaljivih komponenta elektrolita, potrebno je poboljšati njihova termička svojstva. Ovaj problem je moguće prevazići upotrebom elektrolita poboljšanih bezbednosnih svojstava. Predmet interesovanja novih naučnih trendova relevantnih za litijum-jonske baterije jeste mogućnost primene jonskih tečnosti (JT, Engl. *Ionic Liquids*, ILs). Na taj način je podstaknuto istraživanje jonskih tečnosti (Slika 1.1) u cilju zamene isparljivih i zapaljivih organskih rastvarača kao elektrolita za litijum-jonske baterije [9-17].



Slika 1.1. Oblasti primene jonskih tečnosti

S obzirom na to da su jonske tečnosti soli sačinjene isključivo od jona, varijacijom strukture katjona i/ili anjona moguće je dobiti ogroman broj ovih jedinjenja što jonske tečnosti čini najvećom poznatom klasom jedinjenja. Zahvaljujući tome, moguće je sintetisati jonske tečnosti tačno određenih karakteristika za specifičnu primenu, zbog čega su nazvane „dizajniranim“ rastvaračima i rastvaračima budućnosti [18]. Fizičko-hemijska svojstva jonskih tečnosti kao što su izuzetno nizak napon pare, elektrohemijaska i termička stabilnost, nezapaljivost, veoma širok temperaturni opseg tečne faze i dr. čine ih idealnim kandidatima ne samo za primenu u proizvodnji baterija već i u mnogim drugim granama industrije.

Jedan od glavnih nedostataka jonskih tečnosti za upotrebu u litijum-jonskim baterijama je njihova velika viskoznost. Zbog toga jonske tečnosti i njihove smeše sa solima litijuma imaju relativno nisku električnu provodljivost, što negativno utiče na performanse baterije [19]. Jedno od mogućih rešenja je mešanje jonskih tečnosti sa visoko polarnim organskim karbonatima i laktonima visoke tačke ključanja, kao što su propilen karbonat, γ -butirolakton i dr. Na ovaj način se traži kompromis između niže viskoznosti molekulskih rastvarača i veće termičke stabilnosti jonskih tečnosti.

I.1. Cilj rada i predmet istraživanja

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije su elektroliti za litijum-jonske baterije na bazi smeša jonskih tečnosti i laktona. Prvi deo rada biće posvećen fizičko-hemijskoj karakterizaciji binarnih smeša dobro proučene jonske tečnosti i odabranih laktona u cilju pronalazjenja optimalnog organskog rastvarača za primenu u litijum-jonskim baterijama. U tom cilju biće ispitani sledeći binarni sistemi:

- 1-butil-3-metilimidazolijum *bis*(trifluorometilsulfonil)imid [C₄C₁im][NTf₂] + γ -butirolakton (GBL)
- 1-butil-3-metilimidazolijum *bis*(trifluorometilsulfonil)imid [C₄C₁im][NTf₂] + γ -valerolakton (GVL)
- 1-butil-3-metilimidazolijum *bis*(trifluorometilsulfonil)imid [C₄C₁im][NTf₂] + δ -valerolakton (DVL)
- 1-butil-3-metilimidazolijum *bis*(trifluorometilsulfonil)imid [C₄C₁im][NTf₂] + β -butirolakton (BBL)
- 1-butil-3-metilimidazolijum *bis*(trifluorometilsulfonil)imid [C₄C₁im][NTf₂] + ϵ -kaprolakton (EKL).

Upoređivaće se eksperimentalno izmerene vrednosti gustina, viskoznosti, električne provodljivosti, zapaljivosti, termičke i elektrohemije stabilnosti navedenih binarnih smeša i na osnovu toga diskutovaće se o uticaju strukture molekuskog rastvarača na fizičko-hemijske karakteristike spomenutih binarnih sistema u temperaturnom opsegu $T = (293,15 - 323,15)$ K. Na osnovu dobijenih rezultata odabraće se organski rastvarač sa kojim su postignute optimalane performanse za potencijalnu primenu u litijum-jonskim baterijama. U cilju ispitivanja uticaja jonske tečnosti na performanse binarnih smeša, odabrani molekulski rastvarač (MR) kombinovaće se sa sledećim jonskim tečnostima:

- 1-etil-3-metilimidazolijum *bis*(trifluorometilsulfonil)imid [C₂C₁im][NTf₂]
- 1-metil-3-propilimidazolijum *bis*(trifluorometilsulfonil)imid [C₃C₁im][NTf₂]
- 1-heksil-3-metilimidazolijum *bis*(trifluorometilsulfonil)imid [C₆C₁im][NTf₂]
- 1-metil-3-oktilimidazolijum *bis*(trifluorometilsulfonil)imid [C₈C₁im][NTf₂].

Ispitivaće se uticaj dužine bočnog niza katjona jonske tečnosti na transportna svojstva ispitivanih binarnih sistema. Na osnovu izmerenih vrednosti električne provodljivosti i viskoznosti odabraće se optimalne binarne smeše za pripremu elektrolita za litijum-jonske baterije. Izmerene gustine smeša na različitim temperaturama koristiće se za diskusiju interakcija i načina organizacije njihovih komponenta.

U cilju ispitivanja uticaja metilacije na položaju C2-imidazolovog jezgra jonskih tečnosti, biće izmerene fizičko-hemijske karakteristike binarnih sistema sa odabranim molekuskim rastvaračem (MR) i sledećim jonskim tečnostima:

- 1-etil-2,3-dimetilimidazolijum *bis*(trifluorometilsulfonil)imid [C₂C₁C₁im][NTf₂]
- 1,2-dimetil-3-propilimidazolijum *bis*(trifluorometilsulfonil)imid [C₃C₁C₁im][NTf₂]
- 1-butil-2,3-dimetilimidazolijum *bis*(trifluorometilsulfonil)imid [C₄C₁C₁im][NTf₂]

Pored toga, biće izmerena električna provodljivost razblaženih rastvora jonskih tečnosti u odabranom molekuskom rastvaraču (MR) i potom izračunate konstante asocijacije jona. Kako bi se ispitao i uticaj dužine bočnog niza jonske tečnosti na konstante asocijacije jonskih tečnosti u MR, biće izmerena električna provodljivost razblaženih rastvora sledećih binarnih sistema:

- $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2] + \text{MR}$
- $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2] + \text{MR}$
- $[\text{C}_6\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2] + \text{MR}$
- $[\text{C}_8\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2] + \text{MR}$

Drugi deo rada činiće priprema i fizičko-hemijska karakterizacija elektrolita nakon dodatka litijumove soli u binarne smeše koje su se pokazale kao najperspektivnije sa stanovišta električne provodljivosti, viskoznosti, elektrohemijske stabilnosti i (ne)zapaljivosti. Biće upotrebljena litijumova so litijum *bis*(trifluorometilsulfonil)imid, LiNTf_2 . Ternarni sistemi koji će biti pripremljeni su:

- $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2] + \text{MR} + \text{LiNTf}_2$
- $[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2] + \text{MR} + \text{LiNTf}_2$

Biće izmerena elektrohemijska stabilnost elektrolita sa i bez litijumove soli na radnoj elektrodi od staklastog ugljenika.

U okviru trećeg dela rada optimizovani elektrolit biće testiran u kombinaciji sa odabranim novosintetisanim elektrodnim materijalima u cilju ispitivanja performansi litijum-jonske ćelije. Kao elektrodni materijal biće upotrebljene TiO_2 nanocevi. Ćelije će biti sastavljene u atmosferi argona kako bi se eliminisao negativan uticaj vlage i kiseonika. Ispitivanje će obuhvatiti ciklovoltametrijska merenja i galvanostatsko cikliranje u opsegu napona od 1–3 V u odnosu na Li/Li^+ . Ciklovoltametrijska merenja biće urađena u temperaturnom intervalu $T = (298,15 - 328,15)$ K radi ispitivanja uticaja temperature na performanse litijum-jonske baterije. Na osnovu ovih merenja biće izračunat koeficijent difuzije jona Li^+ u ispitivani elektrodni materijal kao i energija aktivacije za difuziju.

U cilju boljeg razumevanja strukturne uređenosti rastvarača oko jona litijuma i jona jonske tečnosti, uradiće se simulacije na nivou molekulske dinamike (MD) na osnovu kojih će se izračunati radijalne distributivne funkcije (RDF). Uradiće se računarska modelovanja binarnih sistema $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ i LiNTf_2/MR , kao i ternarnog sistema $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{MR}$ u cilju ispitivanja interakcija između jona litijuma i jona jonske tečnosti, kao i jona litijuma i molekuskog rastvarača. Rezultati računarskog modelovanja koreliraće se sa eksperimentalno dobijenim podacima.

Rezultati dobijeni u okviru ove disertacije biće upoređeni s literaturnim podacima i na osnovu toga će biti diskutovana mogućnost primene elektrolita na bazi jonskih tečnosti i laktone u novoj generaciji litijum-jonskih baterija.

II. TEORIJSKI DEO

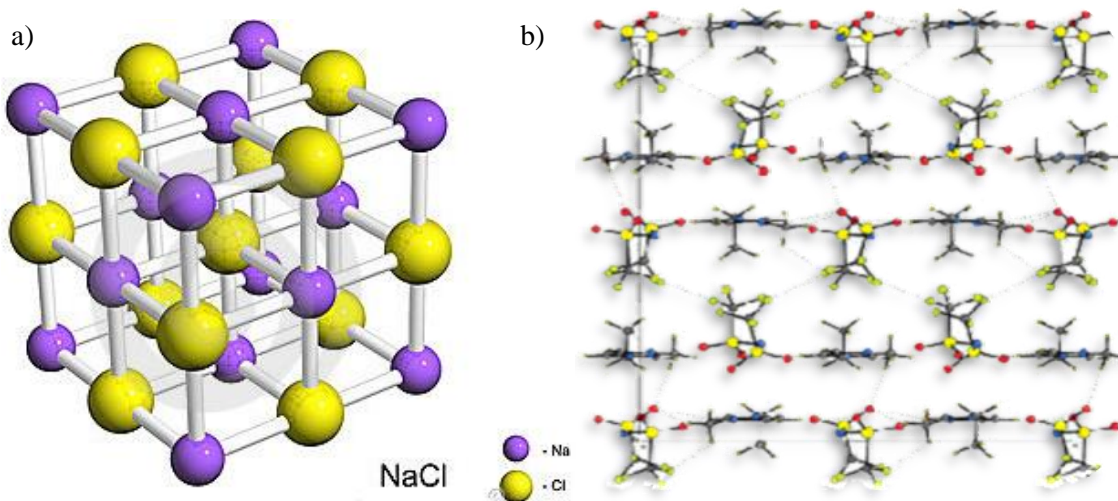
II.1. Jonske tečnosti

Jonske tečnosti se definišu kao soli koje su tečne na niskim temperaturama (ispod $T = 373,15$ K) [18]. Jonske tečnosti koje su u tečnom agregatnom stanju na sobnoj temperaturi ($T = 298,15$ K) nazivaju se „*Room Temperature Ionic Liquids – RTILs*“. U ovoj disertaciji će se skraćena „JT – Jonska Tečnost“ odnositi na jonske tečnosti koje se nalaze u tečnom agregatnom stanju na sobnoj temperaturi.

II.1.1. Struktura i nomenklatura jonskih tečnosti

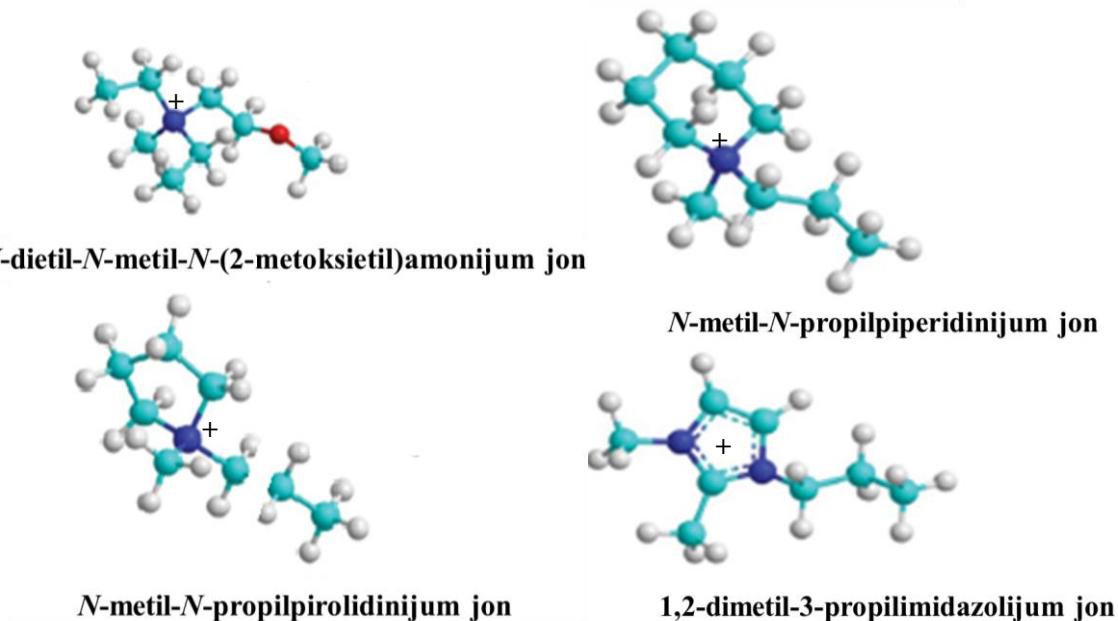
Visoke energije kristalne rešetke soli alkalnih metala i halogenida uslovljavaju njihove visoke tačke topljenja, npr. $T_f(\text{NaCl}) = 1074,15$ K. Da bi se narušila uređena kristalna struktura i snizila energija kristalne rešetke neophodno je da se onemogući gusto pakovanje jona u kristalnu rešetku. Na taj način se tačka topljenja soli može značajno sniziti. To se postiže kombinacijom jona koji su veliki i asimetrični kako bi se onemogućilo njihovo gusto pakovanje u kristalnu rešetku.

Jonske tečnosti se sastoje od velikih, asimetričnih organskih katjona i organskih ili neorganskih anjona. Većina jonskih tečnosti je u tečnom stanju na sobnoj temperaturi usled „lošeg“ pakovanja odgovarajućih jona [18,20]. Drugim rečima, dimenzije i oblik samih jona onemogućavaju obrazovanje jonske kristalne strukture, čime se može objasniti niska tačka topljenja i tečno agregatno stanje ovih sistema na sobnoj temperaturi [21] (Slika 2.1). Često je posledica „lošeg“ pakovanja obrazovanje podhlađenih sistema. Primera radi, tačka topljenja jonske tečnosti 1-butil-3-metilimidazolijum bis(trifluorometilsulfonyl) imida, $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$, koja je ispitivana u ovoj disertaciji iznosi $T_f = 268,15$ K, ali njena kristalizacija počinje tek ispod $T = 173$ K [22].



Slika 2.1. a) Kristalna rešetka natrijum hlorida i b) prostorni raspored jona jonske tečnosti jonske tečnosti 1-butil-3-metilimidazolijum bis(trifluorometilsulfonyl) imida $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ na $T = 285,15$ K

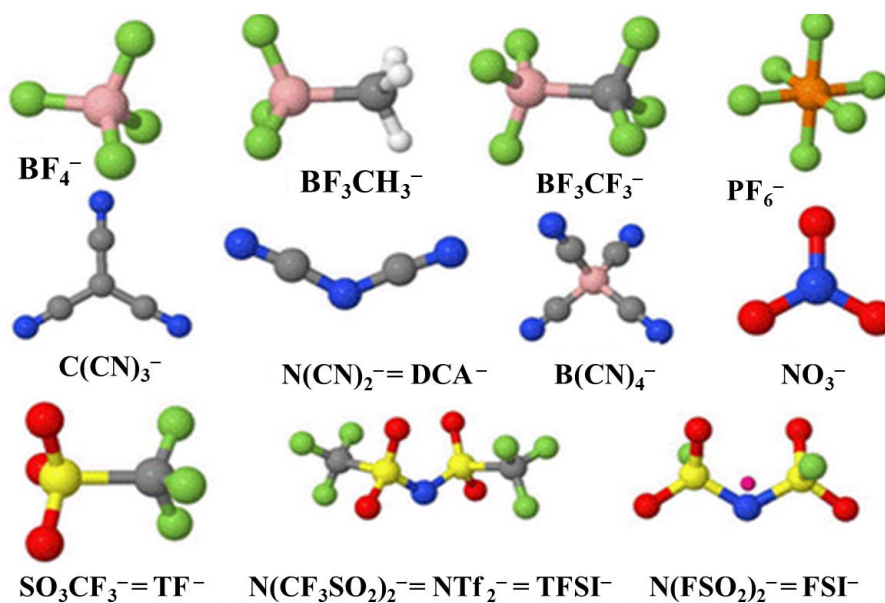
Katjoni u jonskim tečnostima su uglavnom na bazi organskih molekula i niskog stepena simetrije sa pozitivno naelektrisanim atomom azota, fosfora ili sumpora kao heteroatomom (Slika 2.2).



Slika 2.2. Strukture različitih katjona koji ulaze u sastav jonskih tečnosti

U zavisnosti od tipa katjona jonske tečnosti mogu biti pirolidinijum, oksazolijum, imidazolijum, piridinijum, piperidinijum ili sa supstituisanim amonijum, fosfonijum, sulfonijum katjonima.

Anjoni koji ulaze u sastav jonskih tečnosti mogu biti organski ili neorganski. Na Slici 2.3 prikazani su anjoni koji najčešće ulaze u sastav jonskih tečnosti.



Slika 2.3. Strukture različitih anjona koji ulaze u sastav jonskih tečnosti

Od prvog *Walden*-ovog istraživanja 1914. godine o jonskim tečnostima, ispitivani su brojni katjoni i anjoni koji odgovarajućom kombinacijom formiraju jonske tečnosti željenih fizičko-hemijskih karakteristika. Različitim kombinovanjem katjona i anjona moguće je dobiti 10^{18} različitih jonskih tečnosti [23], što ova jedinjenja danas svrstava u najveću klasu jedinjenja u hemiji. Posebnu pogodnost za primenu jonskih tečnosti predstavlja i činjenica da se unapred, prema željenim fizičko-hemijskim karakteristikama, variranjem anjona ili katjona može sintetisati odgovarajuća jonska tečnost isplanirane strukture [24]. Zahvaljujući specifičnim fizičko-hemijskim karakteristikama poput tečnog agregatnog stanja (Slika 2.4), velike termičke i hemijske stabilnosti [25], niskog napona pare [26], niske tačke topljenja [27], rastvorljivosti organskih i neorganskih jedinjenja u njima [28], jonske tečnosti postaju "zelena" alternativa dosadašnjim isparljivim organskim rastvaračima (Tabela 2.1).



Slika 2.4. Izgled nekih jonskih tečnosti na sobnoj temperaturi

Posebno su se izdvojile jonske tečnosti aromatične i alifatične kvaternerne amonijum strukture kao što su 1,3-dialkilimidazolijum, 1-alkilpiridinjum i tetraalkilamonijum jonske tečnosti [24]. Najviše su proučavane jonske tečnosti koje kao katjon imaju 1,3-dialkilimidazolijum jon usled njihovih pogodnih fizičko-hemijskih karakteristika [29-33].

Tabela 2.1. Poređenje svojstava organskih rastvarača sa jonskim tečnostima

Svojstvo	Organski rastvarači	Jonske tečnosti
Brojnost rastvarača	> 1000	> 10 ¹⁸
Primenljivost	Pojedinačna funkcija	Multifunkcionalna
Katalitička sposobnost	Retka	Česta
Pritisak pare	Pokoravaju se <i>Clausius-Clayperon</i> -ovoj jednačini	Zanemarljiv pritisak pare pod normalnim uslovima
Zapaljivost	Najčešće zapaljivi	Nisu zapaljive
Rastvorljivost neorganskih soli	Slabo rastvaraju soli	Dobro rastvaraju soli
Mogućnost modifikacije	Mala mogućnost modifikacije	Skoro neograničen raspon - „dizajnirani rastvarači“
Cena	Jeftini	2-100 puta skuplje od organskih rastvarača
Reciklabilnost	Zeleni imperativ	Ekonomski imperativ
Viskoznost /mP·s	0,2 – 100	22 - 4 400 000

Nomenklatura jonskih tečnosti je zasnovana na standardnim pravilima analognim nomenklaturi jonskih jedinjenja. U nazivu se piše prvo ime katjona, a zatim ime anjona. U literaturi se često navode skraćenicama, koje se formiraju od početnih slova koja opisuju katjon (vrstu katjona, dužinu bočnog niza katjona), dok se anjon prikazuje hemijskom bruto formulom. Pisanje skraćenica u literaturi još uvek nije u potpunosti definisano, tako da se susreću različiti načini označavanja istih jonskih tečnosti:

1-butil-3-metil-imidazolijum hlorid = [bmim]Cl ili [C₄C₁im]Cl

1-butil-2,3-dimetilimidazolijum heksafluorofosfat = [bmmim][PF₆] ili [C₄C₁C₁im][PF₆]

1-butil-1-metilpirolidinijum bis(trifluorometilsulfonil)imid = [bmpyrr][NTf₂] ili [C₄C₁pyrr][NTf₂]

II.1.2. Fizičko-hemijska svojstva jonskih tečnosti

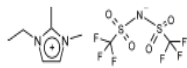
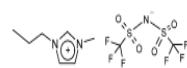
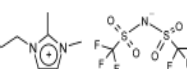
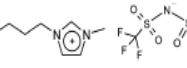
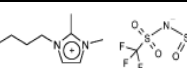
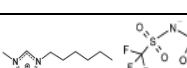
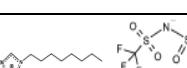
Fizičko-hemijska svojstva jonskih tečnosti zavise od prirode katjona i anjona, kao i interakcija između njih. Rezultati istraživanja pokazuju da su za hemijska svojstva i reaktivnost najčešće odgovorni katjoni, dok su za fizička svojstva odgovorni anjoni [34-36]. Sistematsko ispitivanje fizičko-hemijskih svojstava jonskih tečnosti je neophodno kako za njihovu praktičnu primenu, tako i za razvoj novih teorijskih modela.

Na fizičko-hemijska svojstva utiču brojni faktori kao što su vrsta katjona, simetričnost, aromatičnost katjona, prisustvo heteroatoma ili funkcionalnih grupa u bočnom nizu katjona. Najprediktivnija fizičko-hemijska svojstva jonske tečnosti posledica uticaja dužine bočnog niza koji se nalazi na katjonu jonske tečnosti [35]. U Tabeli 2.2 prikazane su fizičko-hemijske konstante odabranih jonskih tečnosti na bazi imidazolijuma.

Tabela 2.2. Uticaj anjona i bočnog niza katjona na fizičko-hemijska svojstva imidazolijumovih JT

Jonska tečnost	Strukturna formula	Molarna masa / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Gustina / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ $T=293,15\text{ K}$	Viskoznost / $\text{mPa}\cdot\text{s}$ $T=293,15\text{ K}$	Električna provodljivost / $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ $T=293,15\text{ K}$	T_f / K
Uticaj anjona na fizičko-hemijska svojstva imidazolijumovih JT						
[C ₄ C ₁ im][NTf ₂]		419,36	1,3723	92,80	3,21	275
[C ₄ C ₁ im][DCA]		205,26	1,0625	28,5	9,72	223
[C ₄ C ₁ im][BF ₄]		226,03	1,2048	77,1	226,03	202
[C ₄ C ₁ im][CF ₃ CO ₂]		252,20	1,2190	73,5	3,08	262
[C ₄ C ₁ im][PF ₆]		284,18	1,3698	282,2	13,72	265
[C ₄ C ₁ im][CF ₃ SO ₃]		288,20	1,3055	83,6	2,89	258
[C ₄ C ₁ im][FAP]		584,23	1,6311	93,0	2,30	274
Uticaj dužine bočnog niza katjona na fizičko-hemijska svojstva imidazolijumovih JT						
[C ₂ C ₁ im][NTf ₂]		391,31	1,5223	34,7	5,56	258

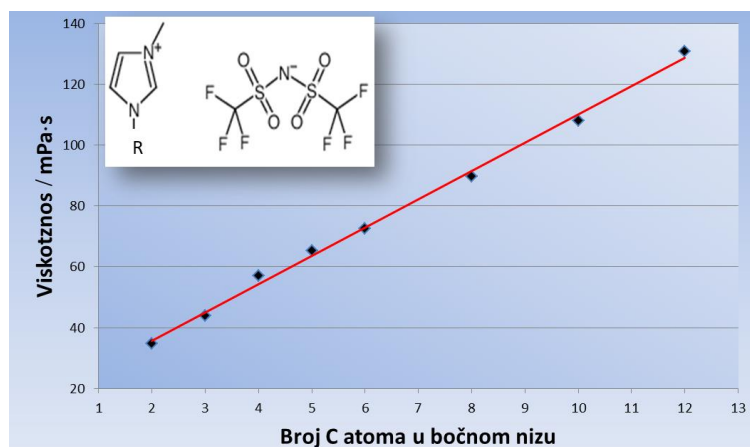
Nastavak **Tabele 2.2.**

[C ₂ C ₁ C ₁ im][NTf ₂]		433,39	1,4191	70,77	3,72	278
[C ₃ C ₁ im][NTf ₂]		405,34	1,4701	43,9	4,34	265
[C ₃ C ₁ C ₁ im][NTf ₂]		419,36	1,3723	92,80	3,21	283
[C ₄ C ₁ im][NTf ₂]		419,37	1,4422	62,10	4,11	275
[C ₄ C ₁ C ₁ im][NTf ₂]		433,39	1,4373	105,10	2,84	268
[C ₆ C ₁ im][NTf ₂]		447,42	1,3718	70,52	2,21	272
[C ₈ C ₁ im][NTf ₂]		475,47	1,3205	88,59	1,36	274

II.1.2.1. Viskoznost jonskih tečnosti

Transportna svojstva jonskih tečnosti su od velike važnosti za efikasnost izvođenja hemijskih reakcija, elektrohemijskih reakcija i tečno-tečne ekstrakcije u kojima se one koriste. Viskoznost jonskih tečnosti iznosi $\eta = 10 - 4\ 000\ 000$ mPa·s na sobnoj temperaturi, i daleko je veća od viskoznosti vode ($\eta(\text{H}_2\text{O}) = 0,89$ mPa·s na $T = 298,15$ K) i vodenih rastvora, organskih rastvarača i njihovih rastvora sa neorganskim solima.

Na Slici 2.5 se vidi pravilan trend koji omogućava predviđanje vrednosti viskoznosti jonskih tečnosti u zavisnosti od broja C atoma u bočnom nizu. Za jonske tečnosti sa istim anjonom, viskoznost raste sa povećanjem alkil niza supstituenata na katjonu. Duži i voluminozniji alkil lanac na imidazolovom prstenu smanjuje rotacionu slobodu kretanja molekula, što dovodi do veće viskoznosti.

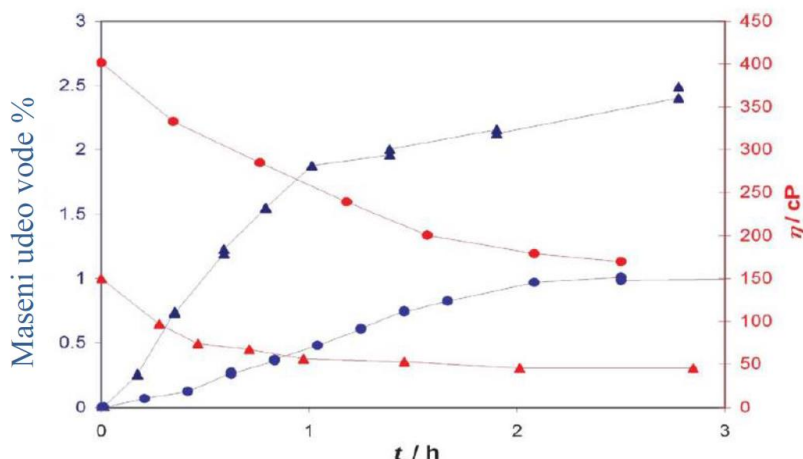


Slika 2.5. Promena viskoznosti sa brojem ugljenikovih atoma u bočnom nizu katjona jonskih tečnosti

Ukoliko je u pitanju isti katjon, uticaj anjona na viskoznost odgovara sledećem redosledu [34]:



Na vrednosti viskoznosti utiču jon-jon interakcije, *van der Waals*-ove interakcije i vodonične veze, odnosno priroda katjona i anjona od kojih se sastoji jonska tečnost. Viskoznost jonskih tečnosti veoma zavisi od prisustva nečistoća (voda, halogenidni jon). Zbog toga je uvek potrebno da se navedu podaci o sadržaju vlage, prisustvu halogenida i sl. Tragovi vode prisutni u jonskim tečnostima smanjuju njenu viskoznost, dok tragovi halogenida izazivaju povećanje viskoznosti čak i pri veoma niskim koncentracijama [37,38]. Na Slici 2.6 je prikazano kako u funkciji vremena raste udeo vode u jonskim tečnostima koje su izložene atmosferskim uslovima. Razlog tome su velike šuljine između jona, u koje mogu da se ugrađuju molekuli vode. Istovremeno se uočava kako sa porastom sadržaja vode značajno opada viskoznost jonske tečnosti. U slučaju jonske tečnosti $[C_4C_{1im}][PF_6]$ nakon dva časa viskoznost opada za više od 50% usled prisustva vlage iz vazduha.



Slika 2.6. Uticaj vlage na viskoznost jonskih tečnosti (▲) $[C_4C_{1im}][BF_4]$ i (●) $[C_4C_{1im}][PF_6]$

Zavisnost viskoznosti od temperature je komplikovanija nego kod većine molekularnih rastvarača, jer većina jonskih tečnosti ne sledi tipičnu *Arrhenius*-ovu jednačinu [39]. Proučavanje viskoznosti jonskih tečnosti je od velike važnosti, jer upravo ona najčešće ograničava širu primenu jonskih tečnosti u industrijskim sistemima [40].

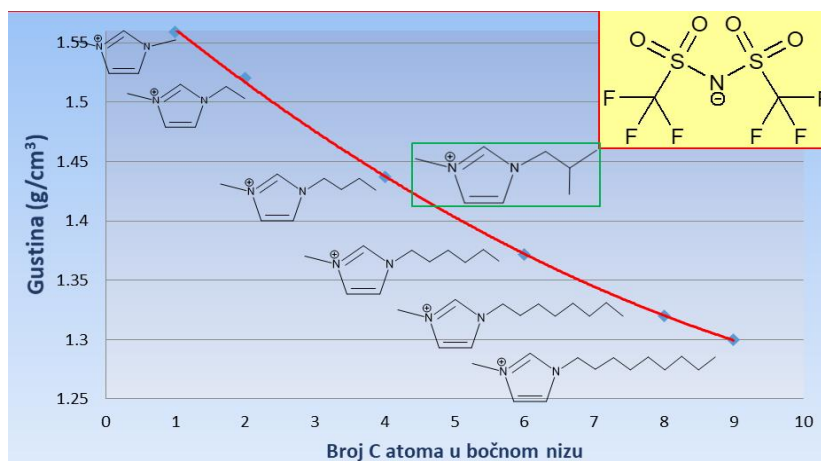
II.1.2.2. Električna provodljivost

Jonske tečnosti se sastoje samo od jona, te bi se moglo pretpostaviti da je njihova električna provodljivost velika. Međutim, električna provodljivost jonskih tečnosti se nalazi u opsegu od $\kappa = 1 - 18 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ na sobnoj temperaturi i daleko je manja od vrednosti električne provodljivosti vodenih rastvora elektrolita. Sa druge strane, električna provodljivost jonskih tečnosti je veća od električne provodljivosti rastopa soli i neorganskih soli u organskim rastvaračima. Razlog relativno niske električne provodljivosti jonskih tečnosti je njihova velika viskoznost i veličina jona, što dovodi do smanjenja njihove mobilnosti.

Kao što se iz podataka u Tabeli 2.2 može videti, električna provodljivost opada sa povećanjem veličine anjona i najmanja je u slučaju najvećeg $[\text{FAP}]^-$ anjona. Seki i saradnici [13] su ispitali uticaj dužine bočnog niza 1-alkil-3-metilimidazolijum bis(trifluorometilsulfonyl)imidnih jonskih tečnosti $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ ($n = 1 - 8$) na električnu provodljivost. Zaključili su da se električna provodljivost jonskih tečnosti snižava sa porastom dužine bočnog niza. Dodatkom organskog rastvarača u jonske tečnosti povećava se vrednost električne provodljivosti, prvenstveno jer dolazi do smanjenja viskoznosti sistema [41].

II.1.2.3. Gustina jonskih tečnosti

Jonske tečnosti su uglavnom gušće od vode ($d = 1 - 2,3 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) na sobnoj temperaturi [38]. Gustina jonskih tečnosti zavisi od veličine katjona, dužine alkil niza na katjonu, simetrije jona i jačine interakcija između katjona i anjona. Jonske tečnosti sa aromatičnim prstenom imaju veće vrednosti gustine. One jonske tečnosti čiji katjon ima veću simetriju takođe imaju veću gustinu. Sa promenom dužine alkil niza supstituenata dolazi do promene gustine (Slika 2.7). Povećanjem dužine alkil niza supstituenta, gustina se smanjuje.



Slika 2.7. Promena gustine sa brojem ugljenikovih atoma u bočnom nizu katjona jonskih tečnosti

Ukoliko je u pitanju isti katjon, sa povećanjem veličine anjona povećava se gustina u smeru [34]:

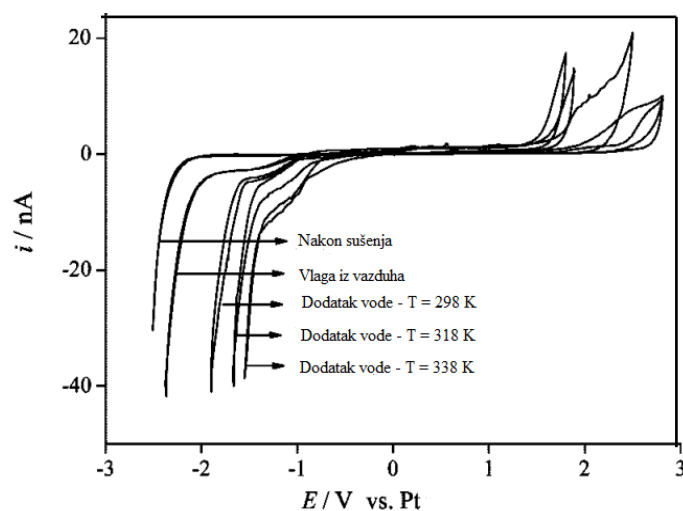


II.1.2.4. Elektrohemijaska stabilnost

Elektrohemijaska stabilnost jedan je od najvažnijih faktora od kojih zavisi mogućnost primene jonskih tečnosti u hemijskim izvorima energije. Elektrohemijaska stabilnost jonskih tečnosti posledica je elektrohemijske inertnosti anjona i katjona koji je čine. Kako napon pojedinačnih litijum-jonskih ćelija može dostići 4 – 6 V, neophodno je pronaći odgovarajući elektrolit koji će biti inertan, odnosno koji u datom opsegu potencijala ne podleže oksidaciji ili redukciji na elektrodama. U tu svrhu se elektrohemijskim metodama određuje opseg potencijala u kome ne dolazi do razlaganja elektrolita na radnoj elektrodi. Ovaj opseg

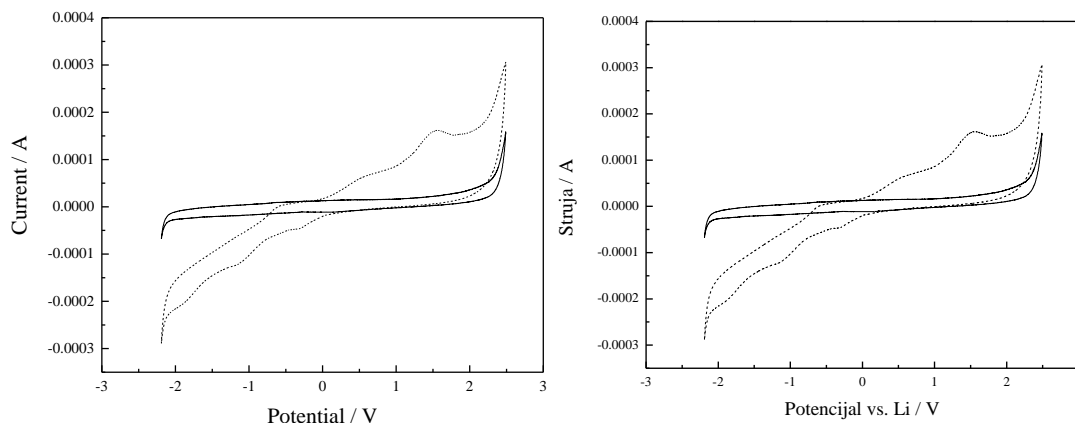
potencijala se naziva „elektrohemijski prozor“ (Engl. *Electrochemical Window*, EW) i predstavlja razliku između graničnog oksidacionog i graničnog redukcionog potencijala. Povećanje elektrohemijske stabilnosti, a naročito povećanje graničnog katodnog potencijala, jedan je od osnovnih ciljeva prilikom razvoja novih klasa jonskih tečnosti za primenu u elektrohemijskim sistemima.

Širina elektrohemijskog prozora jonskih tečnosti zavisi od elektrohemijske stabilnosti jona kao i materijala radne elektrode [42-44]. Širok elektrohemijski prozor čini jonske tečnosti pogodnim za elektrohemijske procese, poput elektrodepozicije [45,46]. Prisustvo vode i/ili nečistoća značajno utiče čak i u količinama koje su reda veličine 100 ppm zbog toga što su elektrohemijska merenja osetljiva na vodu i nečistoće [37]. *O'Mahony* i saradnici [47] ispitali su uticaj prisustva vlage i pokazali da se elektrohemijska stabilnost u prisustvu vode značajno smanjuje (Slika 2.8).



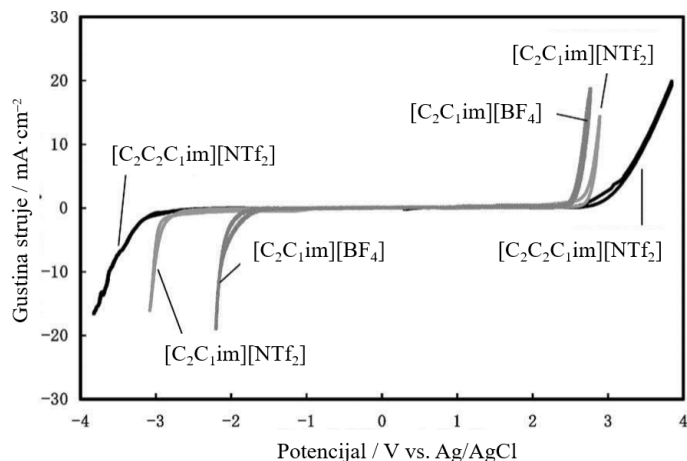
Slika 2.8. Uticaj prisustva vode na elektrohemijsku stabilnost $[C_2C_{1im}][NTf_2]$ [47]

U smešama jonske tečnosti i različitih laktona koje su ispitali *Vraneš* i saradnici [48] zabeležen je uticaj dodatka vode na elektrohemijsku stabilnost ispitivanih elektrolita (Slika 2.9). Porast i/ili pojava pikova unutar elektrohemijskog prozora su usled redukcije atmosfernog kiseonika i vode.



Slika 2.9. Ciklovoltamogram koji opisuje elektrohemijsku stabilnost smeše $\{[C_4C_{1im}][NTf_2] + \gamma\text{-butirolakton}\}$ pre (puna linija) i nakon dodatka 1% vode (isprekidana linija) [48]

Katodna stabilnost određena je potencijalom na kom dolazi do redukcije katjona, dok je anodna stabilnost određena potencijalom pri kom dolazi do oksidacije anjona jonske tečnosti. Slika 2.10 pokazuje kako promena jednog jona može značajno promeniti izgled i širinu elektrohemijuskog prozora za slične jonske tečnosti [46].



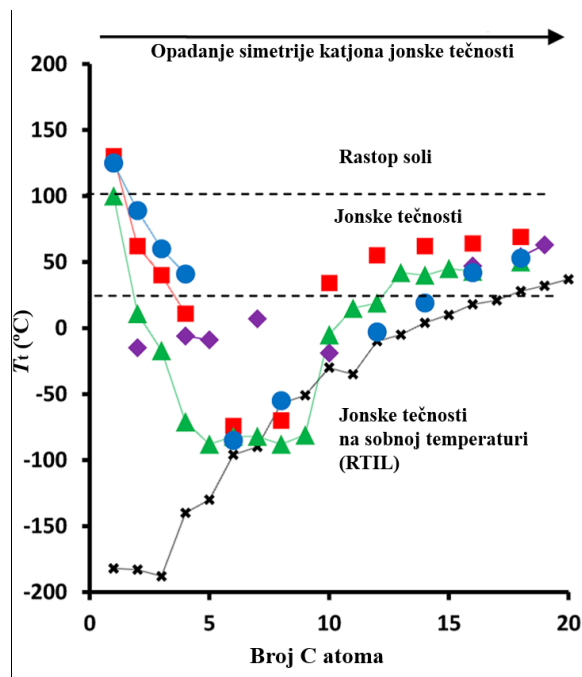
Slika 2.10. Elektrohemijusku stabilnost jonskih tečnosti na platinskoj radnoj elektrodi. Referentna elektroda je Ag/AgCl, brzina skeniranja je $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ [46]

Hayyan i saradnici [49] ispitivali su elektrohemijusku stabilnost 16 jonskih tečnosti i uticaj katjona i anjona na njihovu elektrohemijusku stabilnost. Utvrdili su da najstabilnije jonske tečnosti, sa elektrohemijuskim prozorom većim od 5 V, grade one sa fosfonijum, tetraalkilamonijum i pirolidinijum katjonima i visokofluorisanim $[\text{NTf}_2]^-$ i $[\text{FAP}]^-$ anjonima.

II.1.2.5. Tačka topljenja i rastvorljivost jonskih tečnosti

Tačka topljenja, (T_t), jonskih tečnosti je niža od tačke topljenja neorganskih soli. Kreće se u temperaturnom intervalu $T_t = (180 - 600) \text{ K}$, što predstavlja posledicu male simetrije i znatno slabijih jonskih interakcija između jona u poređenju sa “klasičnim” jonskim jedinjenjima. Na tačku topljenja utiče priroda jona koji izgrađuju jonsku tečnost i interakcije između njih.

Holbrey i Seddon [50], Visser i saradnici [51] i Dzyuba i Bartsch [52] su izveli sistematičnu studiju uticaja dužine alkil niza na tačku topljenja jonskih tečnosti (Slika 2.11). Zaključili su da u slučaju jonskih tečnosti sa kratkim bočnim nizovima tačka topljenja opada zbog porasta asimetrije. Sa daljim povećanjem dužine bočnog alkil niza, javljaju se London-ove interakcije između njih [53] i tačke topljenja jonskih tečnosti rastu. Katritzky i saradnici [54] su ispitali parametre koordinacije katjona određenu molekulskim oblikom i simetrijom, elektrostatičkim interakcijama i brojem konformacionih i rotacionih stepeni slobode u čvrstom i tečnom stanju [55-59].



Slika 2.11. Tačka topljenja, (T_t), u funkciji dužine bočnog niza na 1-*n*-alkil-3-metilimidazolijum JT ($n=1-20$) sa različitim anjonima: (■) $[PF_6]^-$ (●) $[Cl]^-$ (▲) $[BF_4]^-$ (◆) $[NTf_2]^-$; isprekidane linije predstavljaju prelaz između rastopa soli ($T_t > 100$ °C), JT ($T_t \leq 100$ °C) i RTIL ($T_t \leq 25$ °C) [53]

Rastvorljivost jonskih tečnosti u organskim rastvaračima zavisi od relativne dielektrične konstante rastvarača, ali i od katjona i anjona koji ulaze u sastav jonske tečnosti. Strukturnom varijacijom katjona ili anjona, njihova rastvorljivost se može značajno promeniti. Rastvorljivost uglavnom zavisi od polarnosti anjona, mada se i izmenama bočnog niza katjona može uticati na polarnost. Na primer, uvođenjem hidroksilne funkcionalne grupe u bočni niz supstituenta povećava se hidrofilnost ali i solvaciona svojstva katjona [60].

II.1.2.6. Toksičnost jonskih tečnosti

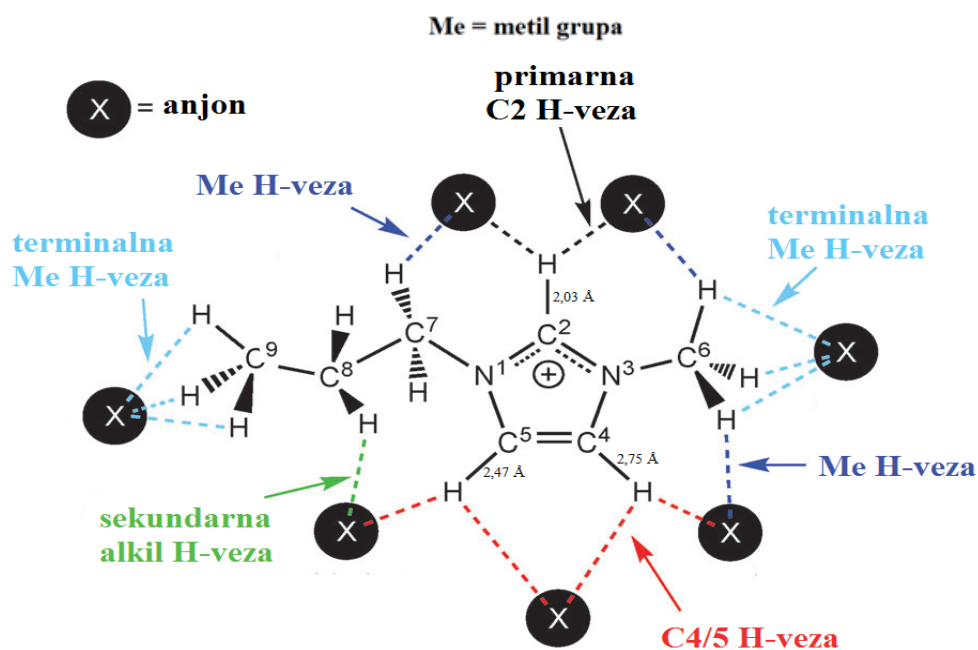
Jonske tečnosti su se dugi niz godina smatrale benignim rastvaračima. Međutim, novija istraživanja su pokazala da veliki broj jonskih tečnosti poseduje značajnu toksičnost [61]. Brojna istraživanja su izvedena u cilju određivanja uticaja strukture jonskih tečnosti na njihovu toksičnost. Ispitan je uticaj neorganskih anjona poput Cl^- , Br^- , $[PF_6]^-$, $[BF_4]^-$ i organskih anjona, kao što su $[DCA]^-$ i $[NTf_2]^-$, na toksičnost jonskih tečnosti prema bakterijama *Vibrio fischeri* i ribljim jajnim ćelijama *Danio rerio* [61-65]. Dokazano je da su jonske tečnosti anjonske strukture sa jediničnim negativnim naelektrisanjem manje toksične od jonskih tečnosti sa anjonom koji poseduje višestruko naelektrisanje [66]. Anjoni kao što su alkilsulfati, linearni alkilsulfonati, linearni benzil-sulfonati i soli organskih kiselina su biodegradabilni i sa (eko)toksikološke tačke gledišta pogodni za širu primenu.

Na toksičnost jonskih tečnosti značajno utiče i struktura katjona. Dokazano je da u slučaju jonskih tečnosti sa imidazolijum, piridinijum i pirolidinijum katjonom toksičnost prema bakterijama (*Vibrio fischeri*, *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Photobacterium phosphoreum* i *Bacillus subtilis*) [62-65], raste sa povećanjem hidrofobnosti bočnog niza

katjona [67]. Uvođenjem određenih funkcionalnih grupa poput etarske, hidroksilne, nitrilne ili karboksilne grupe na spomenute katjone, primećeno je značajno smanjenje toksičnosti jonskih tečnosti [61,62,68]. Jonske tečnosti koje sadrže kvaternarni amonijum jon ili alifatični katjon (morfolinijum, piperidinijum i pirolidinijum) pokazuju manju toksičnost u poređenju sa jonskim tečnostima koje sadrže aromatični katjon (imidazolijum, piridinijum) [69].

II.1.3. Imidazolijumove jonske tečnosti

Jedinstvena fizičko-hemijska svojstva jonskih tečnosti koje sadrže imidazolijum katjon potiču od strukture njegovog prstena. Elektronska struktura sadrži delokalizovani π -elektronski oblak između N1–C2–N2 atoma, uz prostiranje dvostruke veze između C4 i C5 atoma na suprotnoj strani prstena (Slika 2.12) [70]. Ugljenikov atom na položaju C2 je pozitivno naelektrisan usled deficita elektrona između N1–C2–N2 atoma. Kao posledica toga, vodonik na položaju C2 je najdostupniji donor protona prilikom građenja vodonične veze (prvenstveno sa elektrondonorskim anjonom) [71,72].



Slika 2.12. Šematski prikaz mogućnosti formiranja vodoničnih veza 1-metil-3-propilimidazolijumovog katjona (sa elektrondonorskim anjonom) [73]

Dužina vodonične veze koju obrazuje vodonik sa C2 atoma sa nekim proton akceptorom je oko 2 Å. Pored ove, imidazolijumov katjon može formirati još nekoliko vodoničnih veza (Slika 2.12) preko atoma vodonika na položajima C4 i C5. Dužina C4–H–akceptor veze iznosi 2,75 Å i C5–H–akceptor veze 2,47 Å [70,73]. Te veze su slabije i podložnije uticaju sternih smetnji bočnog niza katjona. Takođe i metilenske i metil grupe bočnog niza mogu formirati slabe nekovalentne interakcije sa anjonom. Formiranje većeg broja vodoničnih veza je značajno jer zadržavaju anjon u blizini u slučaju narušavanja jedne od vodoničnih veza, omogućavajući njeno ponovno formiranje [73]. Sterne smetnje usled rotacije bočnog niza katjona jonske tečnosti mogu da diktiraju formiranje dodatnih

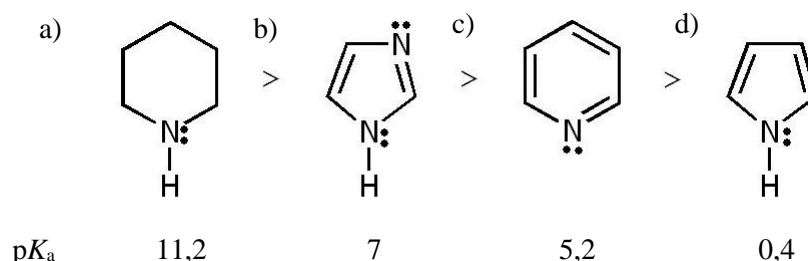
interakcija. Kao što se može videti na Slici 2.13, pored vodoničnih veza, imidazolijum katjon može da ostvari sa drugim jonima *van der Waals*-ove interakcije i π - π interakcije [73].



Slika 2.13. Šematski prikaz mogućnosti formiranja *van der Waals*-ovih interakcija bočnih nizova i π - π interakcija između imidazolijumovih katjona

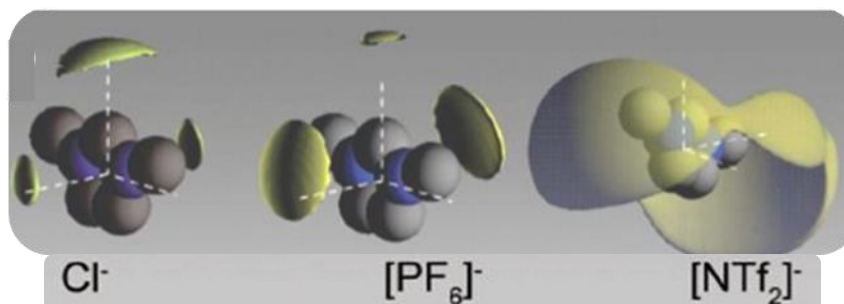
Strukturna organizovanost jonske tečnosti potiče iz elektrostatičkih interakcija (između imidazolovog prstena i odgovarajućeg anjona) i *van der Waals*-ovih interakcija između nepolarnih alkil supstituenata na katjonu [74,75]. One jonske tečnosti koje imaju više od 4 C atoma u alkil nizu, formiraju hidrofobne interakcije koje u slučaju dužih bočnih nizova mogu da postanu dominantne.

Jonske tečnosti na bazi imidazolijumovog katjona se lako sintetišu zbog veće elektronske gustine na atomu *N*-alkilimidazola (reakcija S_N2 supstitucije). Jednostavnost kvaternizacije azotovog atoma u zavisnosti od baznosti (elektronske gustine) heterocikličnih jedinjenja je prikazana na Slici 2.14.



Slika 2.14. Lakoća alkilovanja heterocikličnih jedinjenja: a) piperidina, b) imidazola, c) piridina i d) pirola

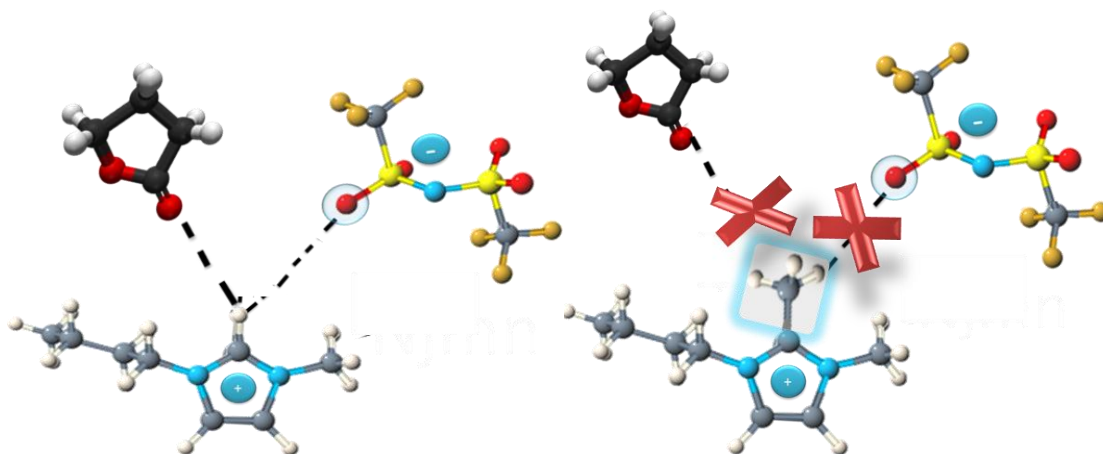
Kada se posmatra prostorna organizacija imidazolijumovog katjona i anjona, mora se uzeti u obzir veličina anjona i delokalizacija negativnog naelektrisanja [76-87] (Slika 2.15). Tako na primer, najveća verovatnoća nalaženja $[PF_6]^-$ anjona je iznad i ispod katjona na kome je delokalizovano pozitivno naelektrisanje. Za razliku od njega, Cl^- se nalazi u blizini C2-H atoma imidazolijumovog katjona, obrazujući vodoničnu vezu sa vodonikom sa C2 atoma imidazolovog prstena. $[NTf_2]^-$ anjon potpuno okružuje katjon (Slika 2.15) i formira se vodonična veza između vodonika sa C2 atoma katjona i N atoma sa SO_2 grupe $[NTf_2]^-$ anjona.



Slika 2.15. Verovatnoća nalaženja anjona oko imidazolijumovog katjona [77]

Glavni tip interakcija koje dominiraju između katjona i anjona u jonskim tečnostima su elektrostatičke [88] i snažno lokalizovane vodonične veze. One mogu da narušavaju simetriju i fluidnost jonskih tečnosti [88]. Metilovanjem C2 položaja 1,3-dialkilimidazolijum jonskih tečnosti onemogućuje se ostvarivanje interakcija između katjona i anjona (ili rastvarača) preko kiselog vodonikovog atoma vezanog za C2 atom (Slika 2.16). Zbog toga dolazi do promena fizičko-hemijskih svojstava 1,2,3-trialkilimidazolijumovih jonskih tečnosti u odnosu na njihove nemetilovane analoge. Smanjenje interakcija između jona jonske tečnosti trebalo bi da dovede do niže tačke topljenja i smanjenja viskoznosti, zahvaljujući većoj pokretljivosti jona (usled smanjenja broja vodoničnih veza među jonima). Međutim, dolazi do odstupanja od ovog razmatranja kod C2 metilovanih jonskih tečnosti.

Kvantno-mehaničkim kalkulacijama koje su izvedene u radnoj grupi *Hunt*-ove [70,73,87] je uočen porast tačke topljenja i viskoznosti kao posledica redukovane entropije metilovanih jonskih tečnosti. Na osnovu ovih istraživanja, zaključuje se da je slobodna rotacija alkil supstituenata na N1 i N3 atomima ograničena sternim smetnjama voluminozne metil grupe na C2 položaju, limitirajući broj katjon-anjon konformacija.



Slika 2.16. Uticaj uvođenja metil grupe na C2 na interakcije koje može da ostvari jonska tečnost

Da bi se objasnile dvostruko veće vrednosti viskoznosti metilovanih jonskih tečnosti na položaju C2 (Tabela 2.2), istraživačka grupa *Noack* i saradnika [88] uradila je komparativnu analizu $[C_nC_{1im}][NTf_2]$ i $[C_nC_1C_{1im}][NTf_2]$ jonskih tečnosti. U cilju razumevanja interakcija između navedenih katjona i anjona, praćene su promene elektronske gustine. Uočava se veća gustina elektrona na C2 atomu prilikom vezivanja C2-H atoma sa anjonom nego uvođenjem $-CH_3$ grupe sa pozitivnim induktivnim (+I) efektom (Tabela 2.3).

Prilikom vezivanja C2-H-anjona dolazi do povećanja afiniteta anjona za lociranjem iznad ili ispod prstena imidazolovog katjona što dovodi do jačih katjon-anjon interakcija [88]. U slučaju metilacije na položaju C2 dolazi do značajnog povećanja pozitivnog naelektrisanja na C2 atomu (on postaje elektro-deficitaran). Smanjenjem elektronske gustine na C2 atomu jačaju H-veze između anjona i manje kiselih H-atoma koji se nalaze na položajima C4 i C5 imidazolijumovog katjona [88]. Povećavaju se *Coulomb*-ove interakcije koje dovode do smanjenja entropije, povećanja viskoznosti i tačke topljenja.

Tabela 2.3. Gustina naelektrisanja na različitim atomima jonskih tečnosti na bazi $[C_nC_1im]^+$ i $[C_nC_1C_1im]^+$ katjona (brojevi atoma su obeleženi kao na Slici 2.12)

Atom	$[C_4C_1im]^+$	$[C_4C_1mim]^+$
N ¹	-0,341	-0,348
N ³	-0,348	-0,355
C ²	0,268	0,479
C ⁴	-0,039	-0,041
C ⁵	-0,035	-0,041
C ⁶	-0,449	-0,453
C ⁷	-0,241	-0,242
C ¹⁰	-0,661	-0,661
C ² -H	0,268	
C ⁴ -H	0,278	0,274
C ⁵ -H	0,277	0,274

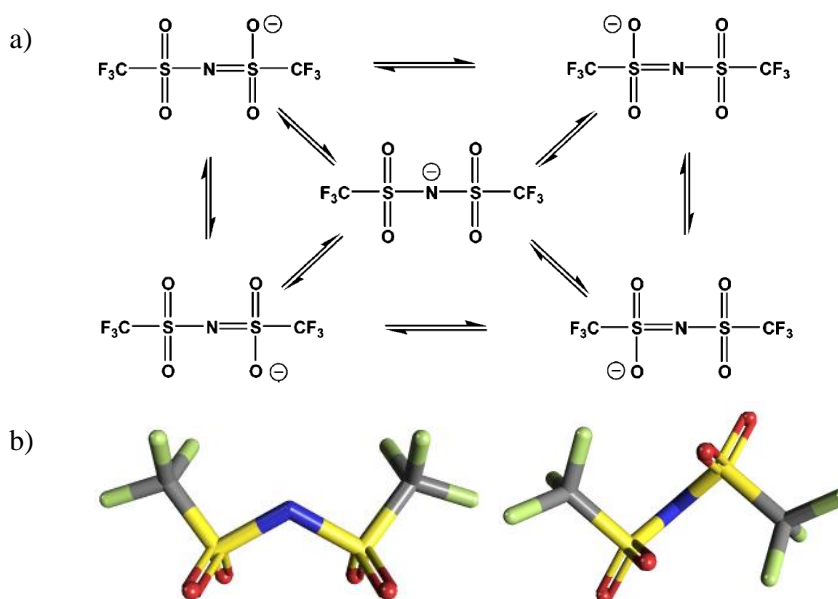
Metilovanje C2 položaja dovodi do:

- smanjenja elektronske gustine na C2 atomu,
- povećanja elektronske gustine na C4 i C5 atomima,
- ograničenja rotacije (povećanje rotacione barijere) bočnih alkil nizova katjona,
- povećanja *Van der Waals*-ovih interakcija između bočnih nizova katjona,
- povećanja tačke topljenja, temperature razlaganja,
- povećanja viskoznosti i povećanja gustine.

Nemetilovane imidazolijumove jonske tečnosti na poziciji C2 imaju atom vodonika, koji je podložan redukciji tokom elektrohemijških eksperimenata. Istraživanja su pokazala da jonske tečnosti sa dodatnom metil grupom na C2 ugljeniku imidazolovog prstena imaju veću elektrohemijšku stabilnost u odnosu na svoje nemetilovane analoge i samim tim poboljšavaju performanse baterije [12,14,15]. Takođe, metilovane jonske tečnosti na poziciji C2 su se pokazale kao efikasni fluidi za transport toplote i lubrikanti.

II.1.4. Imidazolijumove JT na bazi bis(trifluorometilsulfonyl)imidnog anjona

Imidazolijumove jonske tečnosti sa anjonom bis(trifluorometilsulfonyl)imidom, $[\text{NTf}_2]^-$ su od posebnog značaja kao potencijalni elektroliti za litijum-jonske baterije. Istakle su se zbog svog slabo koordinišućeg [89,90], termički, hidrolitički i elektrohemijski stabilnog anjona [91]. Konjugovana je baza jake HNTf₂ kiseline (pK_a u vodi nije određena, u glacijalnoj sirćetnoj kiselini iznosi 7,8, acetonitrilu 0,3 i u dihloretanu -11,9). Hidrofobna svojstva ga čine pogodnim za sintezu jonskih tečnosti i litijumovih soli stabilnih za elektrohemijску primenu. Elektrohemijska i hemijska stabilnost su posledice velikog broja rezonantnih struktura (Slika 2.17a) (usled prisustva sulfonilnih grupa dolazi do delokalizacije negativnog naelektrisanja preko $-\text{SO}_2-\text{N}-\text{SO}_2-$ anjonske strukture) [92,93].



Slika 2.17. a) Rezonantne strukture bis(trifluorometilsulfonyl)imidnog anjona i b) konformacioni izomeri $[\text{NTf}_2]^-$ anjona

Bočne $-\text{CF}_3$ grupe otežavaju delokalizacijom negativnog naelektrisanja interakcije anjona sa katjonima. Izostanak jakih katjon-anjon interakcija rezultuje formiranjem jonskih tečnosti niskih tački topljenja, u kombinaciji sa različitim katjonima. Istraživačka grupa Paulechke [90,94] ispitala je uticaj konformacije anjona (Slika 2.17b) u zavisnosti od dužine bočnog niza na imidazolovom katjonu korišćenjem računarskih simulacija. Konformaciona fleksibilnost anjona je uslovljena malom energetsom barijerom, $\sim 3,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, između dva izračunata konformera.

Jonske tečnosti na bazi $[\text{NTf}_2]^-$ anjona imaju visoku anodnu stabilnost [95,96] i hemijsku inertnost prema komponentama litijum-jonske ćelije. Zbog tih svojstava $[\text{NTf}_2]^-$ anjon u kombinaciji sa odgovarajućim katjonima čini jonske tečnosti dobrim kandidatima za elektrolite u litijum-jonskim baterijama.

II.1.5. Razvoj jonskih tečnosti

II.1.5.1. Jonske tečnosti prve generacije

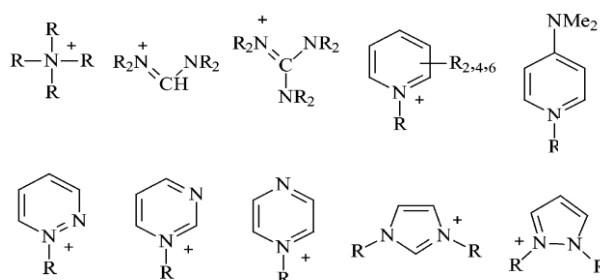
Prvu jonsku tečnost, etilamonijum-nitrat sa tačkom topljenja $T_f = 285,15$ K, sintetisao je *Walden* 1914. godine [97]. Iako tada nije našla veliku primenu, usled svoje jednostavne strukture i predvidljivog ponašanja, u današnje vreme često se koristi za teorijska proučavanja interakcija u binarnim smešama [98].

Šira komercijalizacija jonskih tečnosti je počela u drugoj polovini dvadesetog veka. Glavni cilj njihove sinteze je bila potreba za novim medijumima za elektrodepoziciju aluminijuma, a kasnije i drugih metala i legura. Uslov je bio da se novi elektrolit topi na nižim temperaturama od dotada korišćenog kriolita i koji bi proces elektrodepozicije aluminijuma učinio ekonomski povoljnijim.

Nakon Drugog svetskog rata, 1948. godine, smeše aluminijum(III)-hlorida i 1-etilpiridinijum bromida $[C_2py][Br]$ primenjene su za elektrodepoziciju aluminijuma [99-101] od strane *Hurley* i *Wier*-a. Međutim, ove smeše je bilo teško ispitivati zbog uskog opsega sastava pri kojima je sistem u tečnoj fazi i nedefinisanog hemijskog sastava (nije bilo sigurno da li je to jonska tečnost sa jasno odvojenim katjonom i anjonom ili eutektička smeša sa $AlCl_3$). Nekoliko studija je bilo izvedeno na ovom sistemu, međutim njegovo korišćenje je ograničeno prvenstveno zbog toga što je smeša $[C_2py][Br]/AlCl_3$ tečna na sobnoj temperaturi samo pri određenom sastavu (gde je molski udeo $x(AlCl_3) = 0,66$). Drugo ograničenje ovakvih sistema je bio taj što pri elektrohemijском procesu lako dolazi do oksidacije bromidnog jona pri čemu se smanjuje elektrohemijска stabilnost sistema.

Potom su *Osteryoung* i saradnici 1975. godine zamenili $[C_2py][Br]$ sa 1-butilpiridinijum hloridom $[C_4py][Cl]$. Zaključili su da su svojstva dobijene jonske tečnosti znatno poboljšana u odnosu na prethodne sa bromidnim jonom [102,103]. Glavni nedostatak ovog sistema je taj što lako može doći do redukcije katjona 1-butilpiridinijuma, kao i još uvek nedovoljno širok opseg sastava pri kojem je sistem u tečnom stanju [104]. *Wilkes* i saradnici su 1980-tih godina započeli obimno istraživanje ovakvih jonskih tečnosti koje su vremenom nazvane jonske tečnosti prve generacije (Slika 2.18).

Ispitivanja su nastavljena upotrebom 1,3-dialkilimidazolijum katjona koji imaju veću elektrohemijсku stabilnost od 1-pirolidinijum katjona [105]. Dobijene tečnosti, u vidu smeše 1,3-dialkilimidazolijum halogenida sa $AlCl_3$, imaju niže tačke topljenja u odnosu na smeše sa jedinjenjima na bazi 1-butilpiridinijuma [106-115].

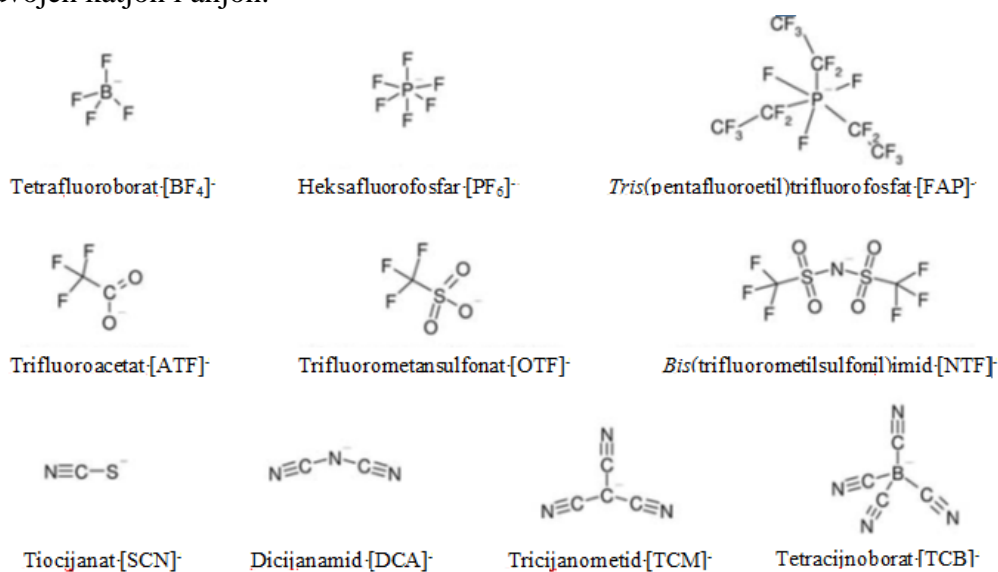


Slika 2.18. Katjoni koji ulaze u sastav jonskih tečnosti prve generacije

Katjoni koji ulaze u sastav jonskih tečnosti prve generacije su najčešće derivati 1-alkilpiridinjuma i 1,3-dialkilimidazolijuma. Anjoni su hlorauminati i drugi metalni halogenidi, kao što su AlBr_3 [115], BCl_3 [116], CuCl [117], SnCl_2 [118], FeCl_3 [119]. Tokom istraživanja jonskih tečnosti, *Hurley* i *Wier* su utvrdili da su ispitivane jonske tečnosti reaktivne na vazduhu [120]. To je bio glavni nedostatak jonskih tečnosti prve generacije, jer se sa njima mora rukovati u inertnoj atmosferi, što ograničava njihovu primenu u širim industrijskim okvirima.

II.1.5.2. Jonske tečnosti druge generacije

Svesni ograničenja jonskih tečnosti prve generacije, *Wilkes* i *Zaworotko* [121] su 1992. godine sintetisali prve jonske tečnosti stabilne u prisustvu kiseonika i vlage, kasnije nazvane jonske tečnosti druge generacije. Naučnici su imali za cilj da novosintetisane jonske tečnosti budu tečne na niskim temperaturama. Takođe, cilj je bio da zadrže katjone koji su se koristili u sintezi jonskih tečnosti prve generacije, a da supstituišu haloaluminatne anjone manje reaktivnim anjonima [122,123] (Slika 2.19). Za njihovu sintezu su se najviše koristili anjoni jakih kiselina da bi se postigla hidrolitička stabilnost. Jonske tečnosti druge generacije imaju jasno odvojen katjon i anjon.



Slika 2.19. Anjoni koji ulaze u sastav jonskih tečnosti druge generacije

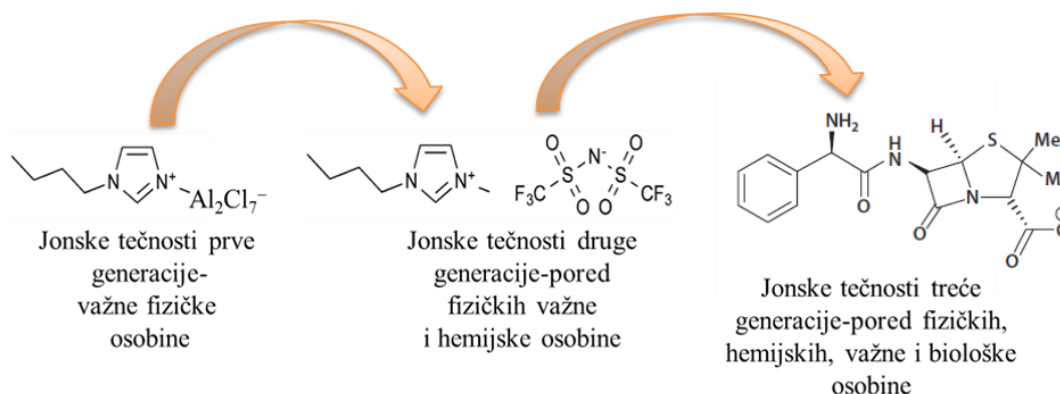
Prvu seriju jonskih tečnosti druge generacije je sintetisao *Wilkes* [121]. Te jonske tečnosti su stabilne na vazduhu i u vodi. Sintetisano je pet novih jonskih tečnosti, pri čemu svaka sadrži 1-etil-3-metilimidazolijum katjon $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]^+$, a anjoni su nitrat $[\text{NO}_3]^-$, nitrit $[\text{NO}_2]^-$, sulfat $[\text{SO}_4]^{2-}$, metilkarbonat $[\text{CH}_3\text{CO}_2]^-$ i tetrafluoroborat $[\text{BF}_4]^-$ [123]. Prve tri jonske tečnosti nisu bile pogodne za elektrohemijaska ispitivanja (zbog elektrohemijaski nestabilnih anjona), a samo poslednje dve jonske tečnosti imaju tačku topljenja ispod sobne temperature. Pošto je jonska tečnost sa metilkarbonatom reaktivna i hidrolitički nestabilna, $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$ je postala najprihvatljivija i u to vreme jedna od najkomercijalnijih jonskih tečnosti. Ova jonska tečnost može da se koristi za elektrodepoziciju litijuma i našla je primenu u litijum-jonskim baterijama [34]. Potom su naučnici kombinovali $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]^+$ sa $[\text{PF}_6]^-$ pri

čemu je dobijena sa niskom tačkom topljenja $T_f = 333,15$ K [35], što nije pogodovalo za elektrohemijska istraživanja. Tokuda i saradnici su $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}]^+$ zamenili sa $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}]^+$, sintetišući na taj način jonske tečnosti $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}][\text{PF}_6]$ i $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}][\text{BF}_4]$ koje su tečne na sobnoj temperaturi. Stoga su navedene jonske tečnosti bile predmet interesovanja duže vreme, pogotovo zbog primene u procesu elektrodepozicije metala [36].

Druga generacija jonskih tečnosti je pokazala pogodne karakteristike za elektrohemijska ispitivanja, kao što su niske tačke topljenja, elektrohemijska stabilnost, hidrolitička stabilnost, dobra mešljivost sa organskim i neorganskim rastvaračima. Međutim, one imaju i svoje nedostatke. Iako je ustanovljeno da se sa tetrafluoroboratnim $[\text{BF}_4]^-$ i heksafluorofosfatnim $[\text{PF}_6]^-$ anjonima grade elektrohemijski izuzetno stabilne jonske tečnosti, ovi visokofluorisani anjoni u kontaktu sa vodom hidrolizuju pri čemu nastaje fluorovodonik koji je korozivan i toksičan [124-130].

II.1.5.3. Jonske tečnosti treće generacije

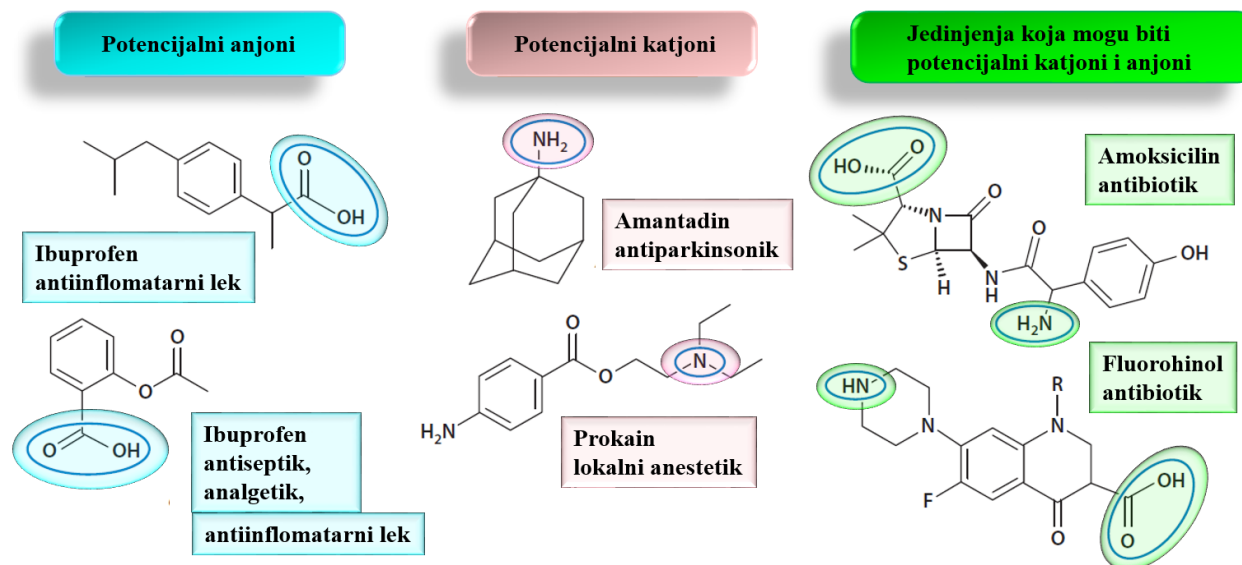
Treću generaciju jonskih tečnosti predstavljaju one koje u svojoj strukturi imaju biološki aktivne molekule, uz zadržavanje svih prednosti onih iz druge generacije [131,132] (Slika 2.20). Zbog pomenutih molekula koji ulaze u njihov sastav, upotreba jonskih tečnosti treće generacije je proširena i na druge nauke, kao što su medicina, farmacija, fitofarmacija i sl. [131-135].



Slika 2.20. Primer jonskih tečnosti prve, druge i treće generacije

Posebna pažnja posvećena je ispitivanju jonskih tečnosti koje sadrže aktivne farmaceutске sastojke (Engl. *Active Pharmaceutical Ingredients*, API) [136-139]. Posmatrano sa biološkog i farmaceutskog aspekta, jonske tečnosti mogu da se ponašaju ne samo kao reakcioni medijumi, već i kao rastvarači za one lekove koji su slabo rastvorni u vodi [140]. Mogu se koristiti kao mikroemulzije koje pospešuju rastvaranje slabo rastvornih ili nerastvornih lekova u vodi [141,142]. Takođe, mogu se koristiti kao koloidni nosači za ciljanu i transdermalnu dostavu leka ili kao rezervoari leka za kontrolisano otpuštanje aktivnih komponenata. Razvoj jonskih tečnosti koje u svojoj strukturi sadrže ciljane aktivne komponente je pogodan pristup za prevazilaženje ograničenja sa kojima se susreće farmaceutska industrija. Na taj način se fizičko-hemijska i biofarmaceutska svojstva nekog leka mogu fino podesiti odabranim parom jona. U zavisnosti od katjona i anjona, jonske

tečnosti treće generacije poseduju antibakterijska, antiholinergijska, antimikotična i antiinflamatorna dejstva. Koriste se kao lokalni anestetici, preparati protiv akni i slično [131,143-145]. Strukture farmakološki aktivnih komponenata koje ulaze u sastav jonskih tečnosti treće generacije su prikazane na Slici 2.21 [146-148].



Slika 2.21. Katjoni i anjoni koji ulaze u sastav jonskih tečnosti treće generacije

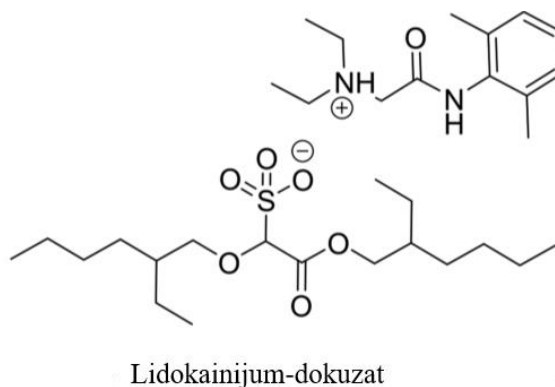
U okviru treće generacije jonskih tečnosti treba da se istakne mogućnost sinteze jonskih tečnosti koje sadrže biološki aktivne katjone i anjone koji mogu da imaju sinergističko dejstvo, odnosno dobijanja jednog jedinjenja sa dvostrukom funkcijom. Kao primer može da se navede jonska tečnost holinijum-askorbat, koja kao komponente sadrži biološki raspoložive i lako aplikativne forme vitamina B4 i vitamina C [149] (Slika 2.22).



Slika 2.22. Primer vitaminske jonske tečnosti [149]

Jonska tečnost, lidokainijum-dokuzat, koja je sintetisana na bazi farmakološki aktivnih komponenata je ušla u kliničku fazu ispitivanja (Slika 2.23). Ona se ispituje kao lokalni anestetik i antiaritmik. Ovakva istraživanja ukazuju da u jednom jedinjenju mogu da se nalaze joni sa dualnom funkcijom, koji sinergistički ispoljavaju svoju farmakološku funkciju. Naime, lidokain dokuzat omogućava dugotrajniji efekat otklanjanja osećaja bola u odnosu na komercijalno korišćeni lidokain hidrohlorid. To ukazuje na različitu farmakokinetiku i

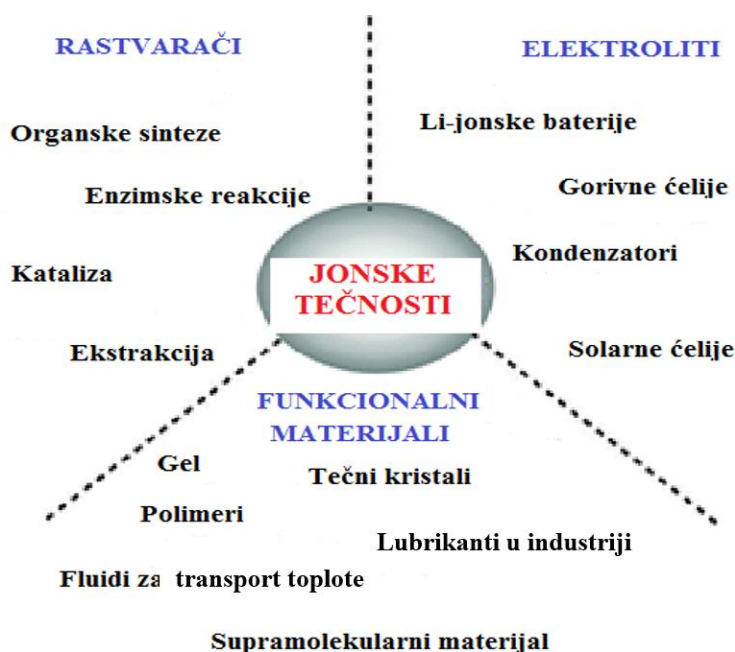
mehanizam delovanja aktivnih komponenata lidokainijum-dokuzata. Ispitivanja su potvrdila pretpostavku da se u kombinaciji sa dokuzatom kao anjonom, olakšava propustljivost lidokainijum jona kroz membranu što može da poboljša transdermalni transport. Detaljnija istraživanja biodostupnosti lidokain dokuzata se trenutno izvode u laboratorijama *Rogers*-ove naučno-istraživačke grupe [146-148].



Slika 2.23. Strukturna formula jonske tečnosti lidokainijum-dokuzata [146]

II.1.6. Primena jonskih tečnosti

Multidisciplinarna primena jonskih tečnosti se prožima kroz nauku [150-163] i brojne grane industrije (Slika 2.24), zbog jedinstvenih fizičko-hemijskih svojstava koje poseduju.



Slika 2.24. Primena jonskih tečnosti

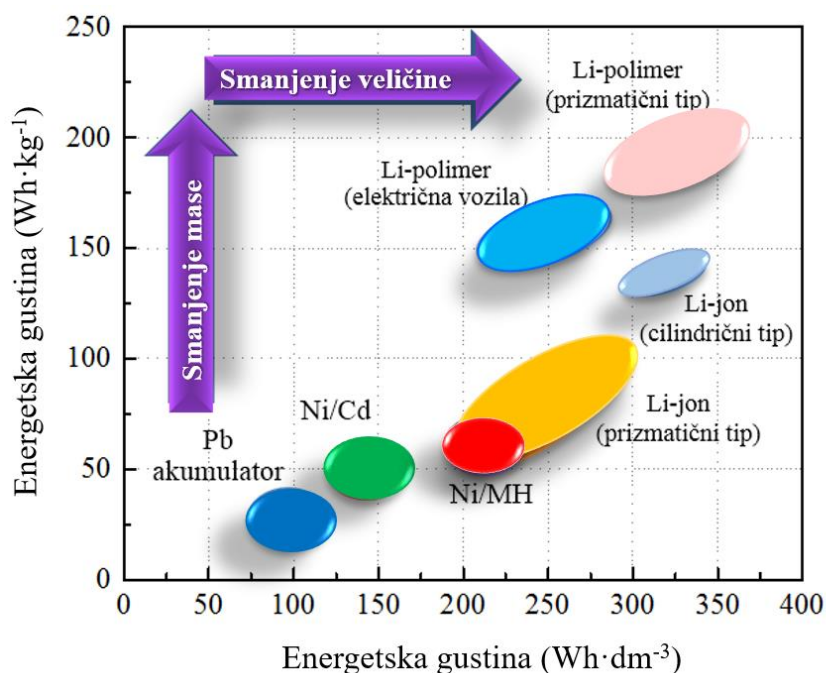
Kao univerzalni rastvarači jonske tečnosti se koriste u procesima katalize i hemijskoj sintezi različitih organskih jedinjenja [155-157]. Osnovna prednost upotrebe jonskih tečnosti kao rastvarača jeste njihov nizak napon pare. Jonske tečnosti koje se ne mešaju sa vodom ili

organskim rastvaračima mogu se koristiti za odvajanje proizvoda iz reakcione smeše i u tečno-tečnim ekstrakcijama [158]. Često se mogu reciklirati, što dovodi do smanjenja troškova procesa. Posebno treba naglasiti da reakcije koje se izvode u jonskim tečnostima ne zahtevaju ekstremne uslove i obično ne podrazumevaju posebne aparature i metodologiju. Kako postoji veliki broj mogućih katjon-anjon kombinacija, uključujući i biološki aktivne jone, jonske tečnosti sve više značaja dobijaju u oblastima medicine i farmacije [136,146-148].

Njihova fizičko-mehanička svojstva kao što su dobra termička provodljivost, otpornost na koroziju i mogućnost recikliranja, čine jonske tečnosti dobrim kandidatima za tribološka ispitivanja u vidu lubrikanata [159]. Zbog svoje visoke viskoznosti i nestišljivosti mogu se koristiti kao transportni fluidi u hidrauličnim cilindrima. Planiranje industrijskog procesa i sinteza novih proizvoda primenom jonskih tečnosti se može postići samo ukoliko su njihova fizičko-hemijska svojstva precizno okarakterisana. Obzirom na to da pokazuju visoku elektrohemijску stabilnost i električnu provodljivost, mogu se koristiti kao alternativa isparljivim organskim rastvaračima koji se primenjuju kao elektroliti u litijum-jonskim baterijama. Jonske tečnosti su najčešće viskoznije u odnosu na organske rastvarače (podpoglavlje II.1.2.1) ili rastope soli koji se koriste u industrijskim procesima. Viskoznost je ograničavajući faktor šire primene jonskih tečnosti jer operativni troškovi u vezi sa njihovim pumpanjem i mešanjem mogu biti previsoki. Savremena istraživanja su usmerena u cilju pronalazjenja novih jonskih tečnosti koje su manje viskozne ili pravljena binarnih smeša sa molekulskim rastvaračima u cilju smanjenja viskoznosti sistema [160].

II.2. Baterije

Litijum-jonske baterije danas predstavljaju najperspektivnije uređaje za skladištenje energije [3,4]. Visoka volumetrijska i gravimetrijska energetska gustina (u poređenju s drugim tipovima baterija, Slika 2.25) omogućava minijaturizaciju litijum-jonskih baterija. Zbog toga su našle široku primenu u prenosnim električnim uređajima, kao što su mobilni telefoni i laptop računari, a zatim i u električnim vozilima, hibridnim automobilima, pametnim električnim mrežama i brojnim drugim prenosnim uređajima.



Slika 2.25. Gravimetrijska i volumetrijska energetska gustina različitih tipova baterija

Princip rada baterije se zasniva na pretvaranju hemijske energije u električnu energiju zahvaljujući oksido-redukcionim procesima na granicama faza elektroda/elektrolit. Zajedničko za sve baterije je da poseduju sledeće komponente: anodu, katodu i elektrolit koji služi za prenos naelektrisanja između dve elektrode. Anoda je negativna elektroda na kojoj se odvija hemijska reakcija oksidacije, dok je katoda pozitivna elektroda ćelije na kojoj se odigrava hemijska reakcija redukcije [1].

Zavisno od prirode elektrodne reakcije baterije se mogu klasifikovati na primarne i sekundarne. U primarnim baterijama elektrodne reakcije su ireverzibilne reakcije, tj. ove baterije se ne mogu puniti više puta. Primarne baterije služe za jednokratnu upotrebu, prodaju se u napunjenom stanju i koriste se dok se sav aktivni materijal u njima ne potroši. Kod sekundarnih baterija reakcije na anodi i katodi su reverzibilne, tako da se nakon pražnjenja baterije mogu napuniti električnom strujom u suprotnom smeru od smera pražnjenja (elektroni se kreću od katode ka anodi). Za ovaj tip baterije koriste se i termini punjiva baterija ili akumulator [1]. Litijum-jonske baterije su najnapredniji sekundarni izvori struje koji se danas mogu naći na tržištu.

II.2.1. Svojstva baterija

Da bi performanse različitih baterija mogle međusobno da se porede, definisane su veličine:

- 1) specifični kapacitet baterije;
- 2) specifična energija, tj. gustina energije;
- 3) specifična snaga, tj. gustina snage.

1) *Kapacitet baterije* je količina naelektrisanja, izražena u Ah, koju baterija može da isporuči prilikom pražnjenja [164]. Ako baterija ima kapacitet od 1 Ah, ona može da daje struju od 1 A kroz vremenski period od 1 h. U litijum-jonskoj bateriji kapacitet je određen količinom aktivnih materijala sposobnih da interkaliraju litijum (Latinski, *intercalare*, umetnuti), kao i stepenom iskorišćenosti aktivnih materijala. Zbog toga se kapacitet često izražava po jedinici mase, u $\text{Ah}\cdot\text{kg}^{-1}$ i naziva se *specifični kapacitet*. Odnos kapaciteta pražnjenja i kapaciteta punjenja predstavlja tzv. faradejsku (ili kulonovsku) efikasnost [2,3,16].

Svaki elektrodni materijal ima svoj teorijski specifični kapacitet. On se računa pod pretpostavkom kompletne deinterkalacije litijumovih jona iz elektrodnog materijala. Ovaj kapacitet se računa na osnovu broja elektrona koji učestvuju u reakciji interkalacije i molekulske mase aktivnog materijala. U litijum-jonskoj bateriji postoje dve elektrode, svaka sa svojim teorijskim kapacitetom. Ukupan kapacitet baterije tada je ograničen elektrodnim materijalom nižeg kapaciteta.

2) *Specifična energija* (gravimetrijska gustina energije), izražena u $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$, se dobija kada se specifični kapacitet pomnoži sa radnim naponom pri čemu se dobija energetski sadržaj koji baterija može da skladišti po jedinici mase. Ona predstavlja količinu električne energije koja se dobije iz baterije u jednom ciklusu pražnjenja i izražava se kao energija po masi baterije [2]. Stvarna gustina energije je uvek manja od teorijske vrednosti.

3) *Specifična snaga* baterije predstavlja proizvod napona i struje koju baterija može da isporuči. Snaga baterije predstavlja brzinu kojom se energija oslobađa iz baterije. Da bi mogle da se porede snage različitih baterija, izražava se po jedinici mase ($\text{W}\cdot\text{kg}^{-1}$), što predstavlja *specifičnu snagu* [4]. Može da se izrazi i po jedinici zapremine baterije ($\text{W}\cdot\text{dm}^{-3}$), što predstavlja *gustinu snage*. Maksimalna snaga koja može biti oslobođena ili primljena određena je maksimalnom brzinom pražnjenja ili punjenja baterije, koju određuju kinetički procesi unutar baterije. Specifična snaga se može definisati i kao gustina energije koju je baterija u stanju da isporuči po jedinici vremena.

Kinetiku interkalacije litijuma u velikoj meri određuju vremenski zavisni procesi na elektrodama, kao što su difuzija jona i transport elektrona. Kako se struja povećava tokom punjenja ili pražnjenja ovi procesi su sve manje u stanju da održe korak i neki litijumovi joni ne stižu da se interkaliraju/deinterkaliraju, tj. efikasnost interkalacije opada. Tada dolazi do smanjenja kapaciteta. Stoga se vrednosti specifičnog kapaciteta i daju za određenu jačinu struje.

Jačina struje pražnjenja (ili punjenja) se često izražava kao *gustina struje*, po jedinici površine elektrode ($\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$) ili po jedinici mase aktivnog materijala ($\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$), a još češće u jedinicama kapaciteta, (C). Brzina punjenja/pražnjenja 1 C predstavlja jačinu struje potrebnu da se baterija u toku jednog sata potpuno isprazni/napuni, 2 C označava brzinu istog procesa za vreme od pola sata, a C/2 za vreme od dva sata.

II.2.2. Litijumske i litijum-jonske baterije

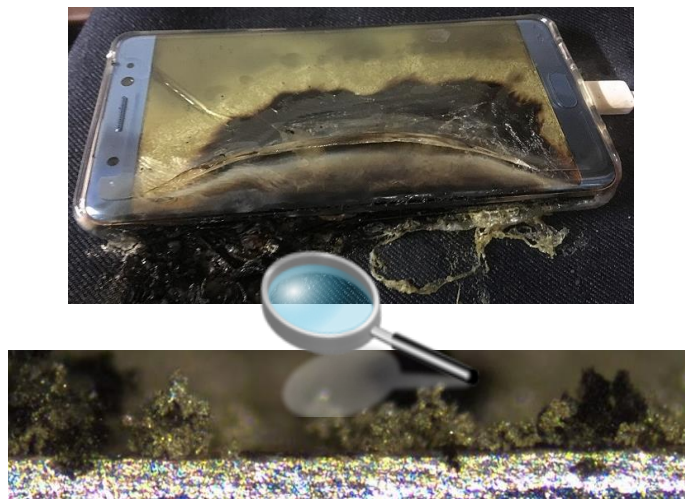
Litijum je najlakši metal u periodnom sistemu elemenata sa relativnom atomskom masom od 6,941 i ima najnižu gustinu ($d = 0,54 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Njegov potencijal u odnosu na standardnu vodoničnu elektrodu iznosi $-3,04 \text{ V}$ [4]. Elektroadni potencijal omogućava visok napon ćelije u kombinaciji sa određenim katodnim materijalima, dok niska gustina koju litijum poseduje uslovljava visok teorijski specifični kapacitet ($3,86 \text{ Ah}\cdot\text{g}^{-1}$) [165]. Metalni litijum je izuzetno reaktivan u dodiru sa kiseonikom, azotom i vlagom što ga čini teškim za rukovanje. Zbog toga je za proizvodnju litijum-jonskih baterija neophodno korišćenje *glove-box*-a u atmosferi suvog argona, da bi se izbegao kontakt metalnog litijuma s vlagom i vazduhom.

Pedesetih godina utvrđeno je da je metalni litijum stabilan u brojnim nevodnim rastvaračima. Ova stabilizacija je pripisana formiranju filma na površini litijuma koji sprečava dalje razlaganje litijuma i elektrolita. Dalji naponi da se upotreba litijuma proširi na tehnologiju punjivih baterija naišli su na poteškoće u smislu broja ciklusa (Engl. *cycle life*) i bezbednosti. Utvrđeno je da izvor problema leži u morfologiji litijumovih kristala koji se formiraju prilikom punjenja. Igličasti litijumovi kristali (nazvani „dendriti“ [3], Slika 2.26) rastu na anodi prilikom punjenja, i tokom narednog pražnjenja postaju električno izolovani od elektrode zbog nejednake brzine rastvaranja na različitim mestima na dendritu.



Slika 2.26. Rast dendrita na anodi

Dendritski rast litijuma izraženiji je pri velikim strujnim gustinama. Površine koje razvijaju prilikom rasta dendrita reaguju sa elektrolitom i pasiviziraju. Na taj način se elektrolit troši u svakom novom ciklusu. Osim toga, ove nepravilne naslage se mogu odlomiti i odvojiti od ostatka elektrode, što dovodi i do gubitka aktivnog materijala. Direktna posledica je smanjena energetska gustina jer se dodatni litijum mora iskoristiti u ćeliji da nadoknadi gubitak. Kada dendrit naraste, može da probuši separator i uzrokuje kratak spoj (Slika 2.27), požar ili/i eksploziju [6,166,167].



Slika 2.27. Posledice rasta dendrita u bateriji

Problem formiranja dendrita na litijumskoj anodi usmerio je istraživanja ka prevazilaženju drastičnih morfoloških promena na anodi u toku cikliranja. Ovaj problem je prevaziđen pronalaskom tzv. domaćin-gost elektrohemijskog procesa (Engl. *host-guest*). Većina *host* materijala su oksidi prelaznih metala ili halkogenidi sa stabilnim kristalnim rešetkama (detaljnije u podpoglavlju II.2.5.1) a njihova slojevita ili tunnelska struktura omogućava difuziju za *guest* jone kao što je litijum. Redoks reakcija se odigrava u rešetki *host* materijala dok se mobilni *guest* joni interkaliraju ili deinterkaliraju da bi kompenzovali lokalnu elektroneutralnost. Interkalacija litijuma u litijum-jonskim baterijama je elektrohemijaska reakcija reverzibilne ugradnje *guest* hemijske vrste jona litijuma (praćenih ekvivalentnim brojem elektrona), u kristalnu rešetku jedinjenja *host*-a (materijala katode ili anode), bez narušavanja njihovih struktura. Jedinjenja koja pritom nastaju nazivaju se interkalatna jedinjenja [168,169].

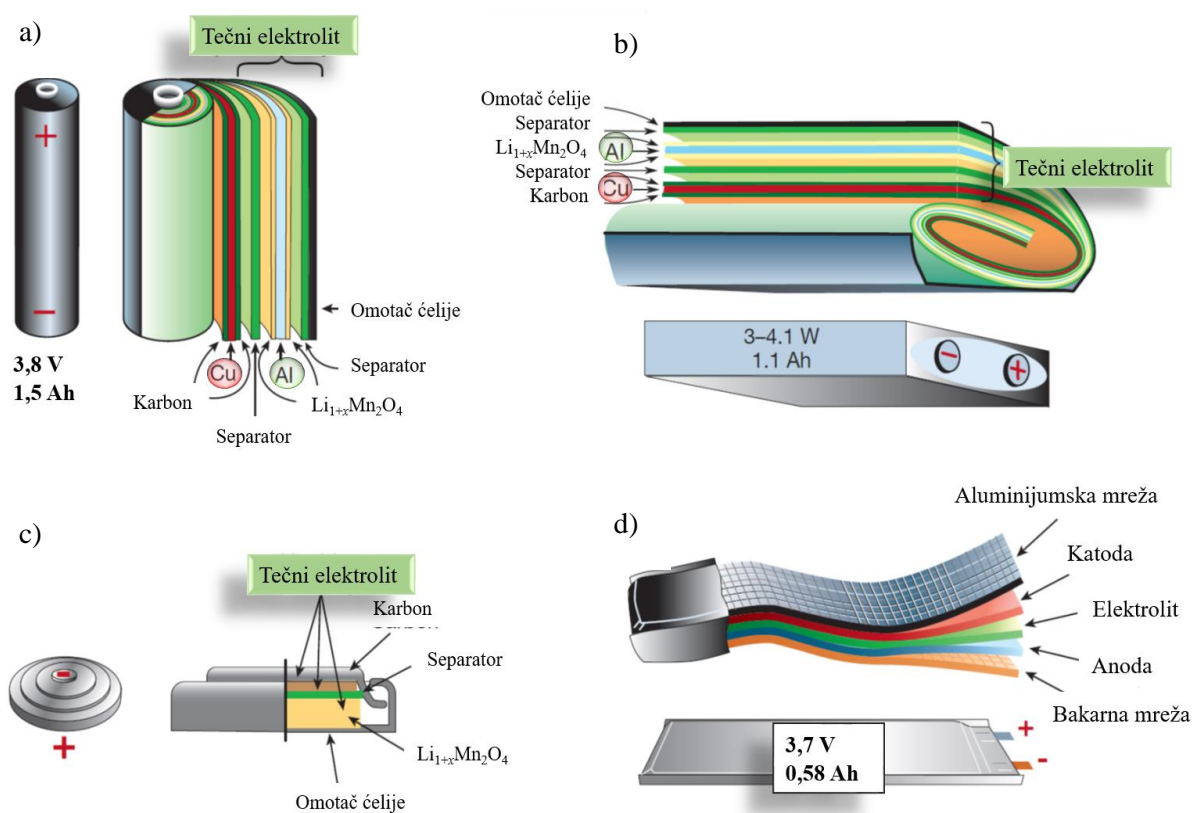
II.2.3. Razvoj litijumske i litijum-jonske baterije

Prva najava o komercijalizaciji sekundarnih litijumskih baterija došla je iz *Exxon Corporation* laboratorija čiji je istraživač *Whittingham* sredinom 1970-tih predstavio ćeliju koja se sastoji od litijumske anode i katode od titan disulfida (TiS_2). Kao elektrolit korišćen je rastvor litijum-perhlorata (LiClO_4) u dioksolanu [170]. Bio je to početak ere sekundarnih litijumskih baterija, kada se komercijalizovao sistem Li/TiS_2 dugmastih baterija za elektronske satove. Usledila su ispitivanja niza katodnih materijala slojevite strukture sposobnih da interkaliraju litijum, uglavnom dihalkogenida prelaznih metala [170]. Druga sekundarna litijumska baterija, Li/MoS_2 , predstavljena je krajem 1980-ih u Kanadi pod nazivom *Molicel*TM od strane korporacije *Moli* (Engl. *Moli Energy Corporation of British Columbia*) [171]. Iako sa specifičnom energijom 2-3 puta većom od nikl-kadmijumskih sekundarnih baterija i vekom trajanja od 200-300 ciklusa, ove baterije su povučene sa tržišta zbog incidenata prilikom punjenja (pregrevanje i zapaljivosti) [169].

Tokom 1980-tih bilo je predloga da se metalna litijumska anoda zameni odgovarajućim interkalatnim materijalom čiji bi elektrodni potencijal bio znatno niži u odnosu

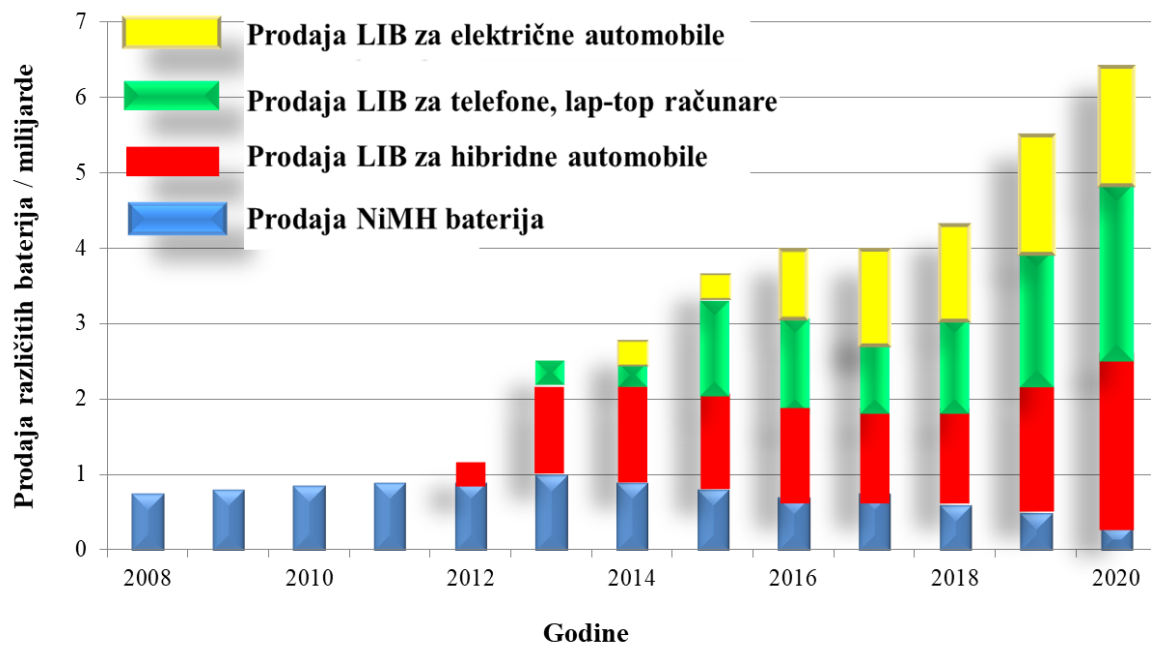
na elektrodni potencijal interkalatnog materijala izabranog za katodu [172]. Umesto metalnog litijuma, uz neznatnu promenu potencijala, kao anoda je počeo da se koristi litijumom interkaliran grafit Li_xC_6 . Kao katodni materijal koristio se oksid prelaznog metala (Mn, Ni, Co, Ti), takođe interkaliran litijumom, a kao elektrolit rastvor neke litijumove soli (Slika 2.28). Konačno je 1990. godine otkriveno da se korišćenjem etilen karbonata kao korastvarača u elektrolitu na grafitnoj anodi stvara zaštitni sloj provodan za litijumove jone, sličan onome koji se stvara na metalnom litijumu [173-175].

Prvu komercijalnu litijum-jonsku bateriju koja u sebi ne sadrži metalni litijum proizvela je kompanija *Sony Corporation* iz Japana 1991. godine [176]. Ova ćelija koja se sastojala od LiCoO_2 katode i ugljenične anode imala je napon od skoro 4 V i veoma visoku specifičnu snagu od $120\text{-}150 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$. Ovakva baterija je i danas jedna od najzastupljenijih u mnogim prenosnim uređajima [177].



Slika 2.28. Šematski prikaz izgleda i oblika komponenta različitih litijum-jonskih baterija: a) cilindrične, b) dugmaste, c) prizmatične i d) tanke baterije [177]

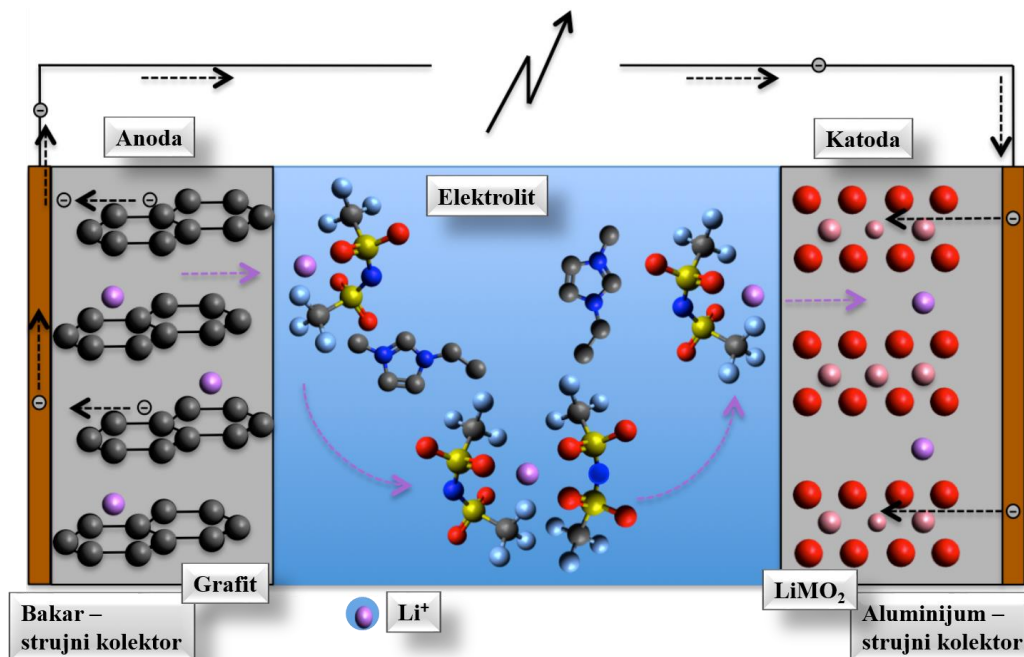
Dalji razvoj litijum-jonskih baterija je diktiran povećanjem proizvodnje prenosnih elektronskih uređaja, ali i svesti potrošača i proizvođača automobila o zaštiti životne sredine. Da bi se rešio problem emisije štetnih izduvnih gasova, potrebno je zameniti automobile koji koriste motore sa unutrašnjim sagorevanjem. Najbolja zamena su električni automobili (Engl. *electric vehicles*, EV) koji koriste litijum-jonske baterije i hibridni električni automobili (Engl. *hybrid electric vehicles*, HEV) koji koriste kombinaciju baterija i motora sa unutrašnjim sagorevanjem. Navedeni aspekti su značajno uticali na porast proizvodnje litijum-jonskih baterija (Slika 2.29) [177,178].



Slika 2.29. Razvoj i tržišna zastupljenost različitih tipova baterija

II.2.4. Princip rada litijum-jonskih baterija

Standardna litijum-jonska baterija se sastoji od dva interkalatna materijala koji predstavljaju negativnu elektrodu (anodu) i pozitivnu elektrodu (katodu) između kojih se nalazi elektrolit. Anoda se u toku pražnjenja oksiduje i otpušta elektrone, dok katoda prima elektrone i pri tome se redukuje. Na Slici 2.30 je dat šematski prikaz litijum-jonske ćelije u kojoj je katodni materijal LiMO_2 ($M = \text{kobalt, hrom, nikel, mangan, vanadijum}$), anodni materijal ugljenik, a elektrolit je so litijuma rastvorena u jonskoj tečnosti.



Slika 2.30. Izgled i princip rada litijum-jonske ćelije

Kada se baterija puni, joni litijuma se uz pomoć spoljašnjeg napona deinterkaliraju iz katodnog materijala, prolaze kroz elektrolit i interkaliraju se u anodni materijal (rešetku anode). U toku pražnjenja jon litijuma deinterkalira iz anode i interkalira u katodu. Pražnjenje baterije je zasnovano na spontanoj hemijskoj reakciji koja omogućava dobijanje električne energije, dok je punjenje proces u kom se hemijska reakcija vraća u polazno stanje (baterija se vraća u originalno napunjeno stanje) pomoću toka struje u suprotnom smeru. U toku punjenja i pražnjenja, tj. za vreme ciklusa interkalacije i deinterkalacije elektroni se kreću sa jednog na drugi strujni kolektor spoljašnjim električnim kolom obezbeđujući napajanje uređaja.

U slučaju litijum-jonskih baterija, baterija se proizvodi u ispražnjenom stanju, što znači da su litijumovi joni uskladišteni u katodnom materijalu dok anoda ne sadrži jone litijuma [178]. To znači da se baterija pre upotrebe prvo mora napuniti. Efikasnost interkalatnog procesa je određena transportnim svojstvima elektrodnih materijala i brojem položaja koji su dostupni za jone litijuma za oba elektrodna materijala. Zbog toga parametri elektrohemijske ćelije kao što su potencijal, kapacitet, gustina energije i gustina struje (podpoglavlje II.2.5) zavise od svojstava katodnog i anodnog materijala. Sigurnost ćelije zavisi od termičke i hemijske stabilnosti elektrodnih materijala kao i elektrolita. Da bi se

postigla visoka operativna efikasnost baterije sa minimalnim gubitkom energije, za dizajniranje baterija od velike važnosti su [3]:

- visok radni napon u odnosu na ostale baterije (oko 3,6 V);
- velika brzina punjenja (za 1h do 80–90% radnog kapaciteta);
- velika brzina pražnjenja (iznad 3C);
- radni temperaturni interval (223,15 – 353,15) K;
- kompaktnost, mala težina baterije i velika gustina energije;
- mehanička i termička stabilnost materijala;
- dug radni vek baterije (preko 500 ciklusa punjenja i pražnjenja);
- mala vrednost samopražnjenja (gubitak performansi kada baterija nije u upotrebi; 8 do 12% mesečno);
- bezbednost (u radnim uslovima i da ne dođe do opasnosti prilikom promene radnih uslova; iz baterije ne smeju da se oslobađaju opasne materije);
- dug život same baterije (oko 5 godina);
- elektrolit treba da je stabilan u celom opsegu radnog napona ćelije;
- ekološka prihvatljivost s obzirom na to da ne sadrže toksične metale (Pb, Hg, Cd);
- ekonomski prihvatljive i isplative (cena baterije u skladu sa njenim performansama).

II.2.5. Materijali u litijum-jonskim baterijama

Svojstva litijum-jonskih baterija zavise od svojstava materijala od kojih se sastoji baterija, pre svega anodnog, katodnog materijala i elektrolita. U ovom poglavlju biće opisana svojstva materijala koji se koriste u litijum-jonskim baterijama.

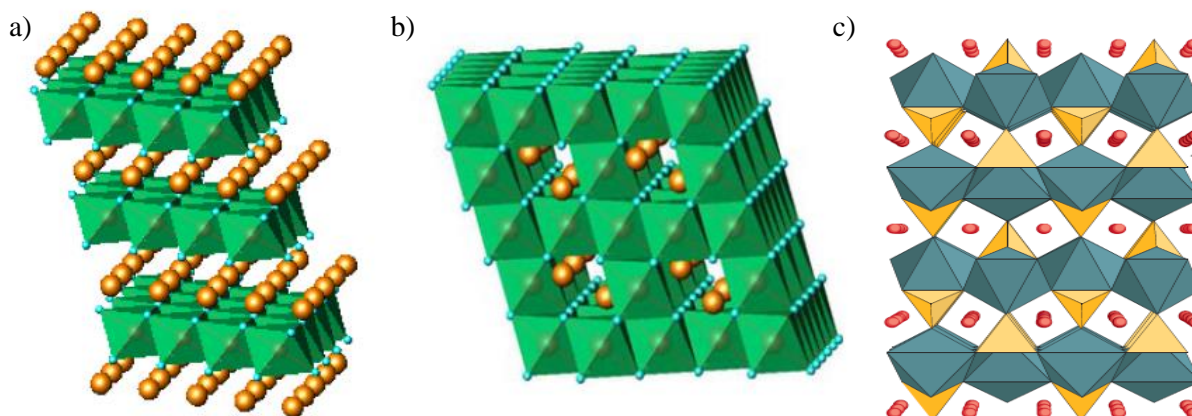
II.2.5.1. Katodni materijali

Katodni materijali, pored pomenutog uslova da im se radni potencijali nalaze unutar elektrohemijskog prozora elektrolita, moraju da ispunjavaju sledeće kriterijume [3]:

- materijal mora da sadrži jon nekog elementa koji se lako redukuje/oksiduje (npr. jon prelaznog metala);
- materijal treba reverzibilno da reaguje sa litijumom;
- reakcija materijala sa litijumom treba da ima visoku vrednost slobodne energije, veliki kapacitet i što je moguće viši elektrohemijski potencijal;
- reakcije interkalacije/deinterkalacije treba da budu što brže, tj. difuzioni koeficijent litijuma u materijalu bi trebalo da bude što veći;
- materijal treba da je dobar elektronski provodnik;
- trebalo bi da je stabilan u čitavom opsegu napona baterije i da je inertan prema elektrolitu;
- treba da ima nisku cenu;
- treba da bude ekološki prihvatljiv.

Katodni materijali se razlikuju po načinu transporta litijumovih jona unutar kristalne rešetke i mogu biti slojevite, spinelne ili olivinske strukture (Slika 2.31). Kod slojevitih

struktura transport litijumovih jona se odvija u okviru jednog kristalnog sloja, pa se smatra da je transport litijuma dvodimenzionalan. *Goodenough* je prvi predložio LiCoO_2 slojevite strukture za upotrebu u litijumskim baterijama 1980. godine [179]. Ovaj materijal je prvi put komercijalizovala kompanija *Sony* 1991. godine [176], i od tad je LiCoO_2 katodni materijal koji se najčešće koristi u litijum-jonskim baterijama.



Slika 2.31. Različite klase katodnih materijala: a) slojevita struktura LiCoO_2 , b) spinelna struktura LiMn_2O_4 i c) olivinska struktura LiFePO_4 [178]

Spinelna struktura se odlikuje trodimenzionalnim, kanalnim transportom litijumovih jona. Olivinsku strukturu karakteriše jednodimenzionalni kanalni transport litijuma duž određenog kristalografskog pravca. Materijali slojevite strukture se koriste u visokoenergetskim sistemima, dok se spinelni i olivinski materijali uzimaju u obzir kada su potrebne visoke snage zbog niske cene i dugog cikličnog života.

II.2.5.2. Anodni materijali

U prvim litijumskim baterijama kao anodni materijal se koristio metalni litijum. Međutim, stvaranje dendrita (Slika 2.26) koji uzrokuju kratak spoj (Slika 2.27) ga čini nesigurnim za upotrebu u baterijama [180]. Metalni litijum je zato zamenjen znatno sigurnijim ugljeničnim materijalima. Zbog bezbednosnih svojstava grafita većina današnjih litijum-jonskih baterija koristi grafit kao anodu [181,182]. Međutim, on ima i neka ograničenja kao što su zapreminsko širenje i skupljanje u toku interkalacije/deinterkalacije, što dovodi do nastajanja pukotina i gubitka električnog kontakta između čestica. Na taj način se smanjuje kapacitet, kao i formiranje dendrita litijuma prilikom prepunjavanja baterije zbog niskog potencijala (koji je blizak nuli) i interkalacije litijuma u grafitnu elektrodu [183,184].

Ispostavilo se da ugljenični materijali mogu biti korišćeni kao interkalacioni anodni materijal i da formiranje zaštitnog filma, tzv. SEI (Engl. *Solid Electrolyte Interphase*) sloja produžava životni vek litijum-jonskih baterija [185]. Razlozi za to su sledeći:

1) Rastvarač se redukuje na ugljeničnoj anodi, a proizvod dekompozicije formira zaštitni film. Kada je površina anode pokrivena, film sprečava dalje razlaganje komponenti elektrolita. Ovaj film je jonski provodnik, ali i elektronski izolator;

2) Ovaj proces reduktivnog razlaganja dešava se samo u toku prvog punjenja i ne dešava se u toku narednih ciklusa, tako da se baterija može puniti mnogo puta dajući stabilan kapacitet;

3) Hemijska svojstva rastvarača utiču na prirodu zaštitnog filma. Nađeno je da je etilen karbonat najpogodniji rastvarač koji štiti kristalnu strukturu grafita [185].

Pored grafita u poslednje vreme se kao anodni materijali ispituju legure metala i litijuma, Li_xM (M= Si, Sn, Sb, Al, As i dr.). Ovo su vrlo atraktivni potencijalni anodni materijali pre svega zbog visokog specifičnog kapaciteta. LiAl i $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$ imaju kapacitete od oko $900 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, Li_3Sb ima kapacitet od $665 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, dok $\text{Li}_{4,4}\text{Si}$ ima kapacitet od čak $4200 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ [185]. Glavni problem u primeni ovih materijala je što u toku interkalacije/deinterkalacije jona litijuma dolazi do velike promene zapremine (za leguru sa Si čak 300%), što dovodi do pucanja elektrode i značajnog pada kapaciteta [186-188].

Za anodne materijale u principu važe isti kriterijumi kao i za katodne materijale, s tom razlikom što radni potencijal materijala treba da je što niži, odnosno da je bliži potencijalu litijuma. Za ove namene naročito su pogodni novi, nanostrukturni materijali, jer je u njima kratak difuzioni put litijumovih jona, što omogućava velike brzine interkalacije/deinterkalacije. Jedan od ovakvih materijala, koji bi mogao da se primeni umesto najčešće korišćene grafitne anode, jeste titan(IV)oksid, TiO_2 [188].

Najpovoljnije kombinacije anodnih i katodnih materijala su one koje obezbeđuju visok napon ćelije i zadovoljavajući kapacitet. Takve kombinacije ne mogu biti baš uvek moguće u praktičnoj primeni zbog reaktivnosti sa drugim komponentama ćelije, usled teškoća u rukovanju, velikih troškova i drugih mogućih nedostataka.

II.2.5.3. Elektroliti u litijum-jonskim baterijama

Elektroliti su prisutni u svim elektrohemijским uređajima. Njihova osnovna funkcija u ćelijama za elektrolizu, kondenzatorima, gorivnim ćelijama ili baterijama je ista - služe kao medijumi za prenos naelektrisanja između elektroda. Elektrolit najčešće predstavlja rastvor odgovarajuće soli u pogodnom rastvaraču. Rastvarač može da bude voda (vodeni elektroliti) ili organski rastvarač (nevodeni elektroliti) (Tabela 2.4).

Tabela 2.4. Poređenje vodenih i organskih elektrolita i njihova primena

Elektrolit	Rastvarač	Električna provodljivost / $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$	Primena	$T_{\text{dekompozicije}} /$ K
H_2SO_4 (30%) [188]	H_2O	730	Olovne baterije	443,15
KOH (29,4%) [188]	H_2O	540	Alkalne baterije	463,15
NH_4Cl (25%)	H_2O	400	Cink-karbonska (<i>Leclanché</i>) baterija	483,15
$[\text{Et}_4\text{N}][\text{BF}_4]$ (1 mol·dm ⁻³) [188]	AN	60	Dvoslojni kondenzator	507,15
LiNTf_2 (1 mol·dm ⁻³) [188]	EC+DME (1:1)	13,3	Litijum-jonske baterije	510,15
LiCF_3SO_3 (1 mol·dm ⁻³) [189]	EC+DME (1:1)	8,3	Litijum-jonske baterije	420,15
LiPF_6 (1 mol·dm ⁻³) [189]	EC+DME (1:1)	16,6	Litijum-jonske baterije	450,15
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$ (0,65 mol·dm ⁻³) [189]	PC	10,6	Dvoslojni kondenzator	428,15
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$ (2 mol·dm ⁻³) [189]	AN	47	Dvoslojni kondenzator	428,15

Kako je elektrolit u bliskoj interakciji sa obe elektrode, pojave na granici faza elektroda/elektrolit često diktiraju performanse uređaja. Elektrolit u većini slučajeva definiše koliko brzo energija može biti otpuštena u zavisnosti od brzine protoka mase unutar baterije. Elektrolit ne bi trebalo da podleže hemijskim promenama u toku rada baterije i u principu se svi fardejski procesi događaju unutar elektroda. Zbog toga se elektrolit može posmatrati kao inertna komponenta baterije i neophodno je da pokazuje stabilnost u odnosu na katodni i anodni materijal.

Elektrohemijska stabilnost elektrolita je od velike važnosti za sekundarne (punjive) baterije. Razvoj baterija sa većom energetsom gustinom uključuje upotrebu katoda i anoda sa izraženijim oksidacionim i redukcionim svojstvima, što zahteva poboljšanja i u elektrohemijskoj stabilnosti elektrolita. Redoks potencijal oba elektrodna materijala mora biti unutar elektrohemijskog prozora elektrolita da bi omogućio rad punjivih baterija. Elektrohemijska stabilnost je samo jedan od zahteva koje elektrolit treba da zadovolji. U skladu sa osnovnim zahtevima za elektrolite, idealan elektrolit treba da ispuni sledeće uslove [189]:

- elektrolit mora da bude dobar provodnik jona i elektronski izolator, tako da je samopražnjenje svedeno na minimum;
- treba da ima malu viskoznost tako da obezbedi brz transport jona;
- treba da ima širok elektrohemijski prozor;
- treba da bude inertan prema ostalim komponentama baterije (nalektrisane površine katode i anode za vreme rada ćelije, separatori, materijali za pakovanje);

- treba da bude u tečnom stanju u širokom opsegu temperatura, odnosno tačka topljenja bi trebala da bude niska (da se spreči pojava očvršćavanja elektrolita), a temperatura ključanja visoka (da se spreče eksplozivne reakcije);
- trebalo bi da je otporan na električne, mehaničke i termičke udare;
- njegove komponente bi trebalo da imaju ekološki prihvatljiva svojstva [189].

II.2.5.4. Podela elektrolita

Elektroliti koji ulaze u sastav litijum-jonskih baterija mogu se podeliti u četiri grupe:

- Tečni elektroliti,
- Gel polimerni elektroliti,
- Čvrsti polimerni elektroliti,
- Keramički elektroliti.

Tečni elektroliti su soli litijuma u kombinaciji sa organskim rastvaračima (Tabela 2.5). Većinu elektrolita u litijum-jonskim baterijama čine rastvori litijumove soli u smeši dva ili više rastvarača [190]. Formulacija komercijalnih elektrolita koji sadrže samo jedan rastvarač je veoma retka. Razlog za to su različiti i često kontradiktorni zahtevi za karakteristike rastvarača u baterijama koji teško mogu biti ispunjeni primenom pojedinačnih komponenti. Na primer, visoka fluidnost nasuprot visokoj relativnoj dielektričnoj konstanti. Zbog toga se često zajedno koriste rastvarači veoma različitih fizičkih i hemijskih karakteristika kako bi se dobio širok spektar svojstava koje zadovoljavaju uslove potrebne za upotrebu u litijum-jonskim baterijama.

Tabela 2.5. Svojstva organskih rastvarača koji ulaze u sastav elektrolita litijum-jonskih baterija

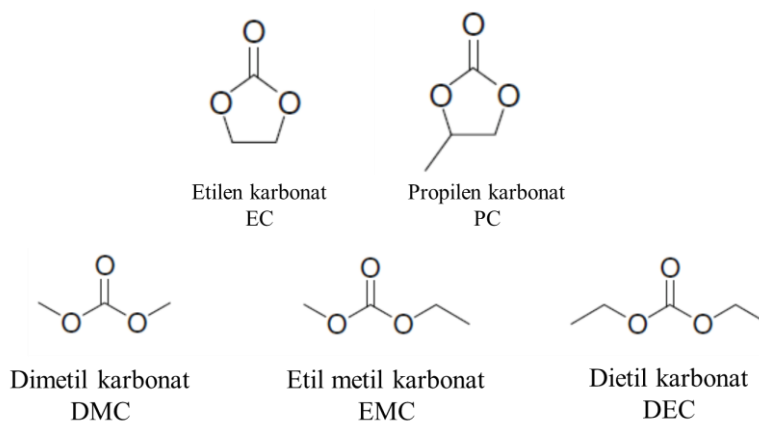
Rastvarač	Tačka ključanja / K	Tačka topljenja / K	Tačka paljenja / K	Gustina ($T = 298,15$ K) / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Viskoznost ($T = 298,15$ K) / $\text{mPa}\cdot\text{s}$	Relativna dielektr-ična konstanta
Acetonitril	354,15	228,15	275,15	0,79	0,341	38,8
γ -Butirolakton (GBL)	477,15	229,15	372,15	1,12	1,710	40,0
Dimetilsulfoksid (DMSO)	462,15	291,65	368,15	1,10	1,996	46,7
Dimetil sulfid	311,15	175,15	236,15	0,85	0,290	6,30
Dimetil sulfon	511,15	381,15	416,15	1,16	1,450	47,4
Dimetil sulfit	400,15	132,15	314,15	1,29	7,715	22,5
Dimetil sulfat	461,15	241,15	356,15	1,33	1,991	55,0
Dimetil karbonat (DMC)	363,15	278,15	291,15	1,07	0,625	2,80
Etilen sulfit (ES)	432,15	256,15	352,15	1,43	2,056	25,4
Etilen karbonat (EC)	511,15	310,15	433,15	1,32	2,480	14,2
Nitrometan	374,15	244,15	308,15	1,13	0,620	35,9
Propilen karbonat (PC)	515,15	224,15	408,15	1,20	2,493	64,9

Čvrsti polimerni i gel polimerni elektroliti mogu se posmatrati kao specijalna varijanta „klasičnih“ elektrolita. Najčešće se koriste polimeri na bazi polietilenoksida (PEO) [191,192].

II.2.5.5. Organski rastvarači

II.2.5.5.1. Ciklični i aciklični karbonati

Posljednjih godina se najčešće koriste visokopolarni ciklični karbonati kao elektroliti u litijum-jonskim baterijama, među kojima je najzastupljeniji propilen karbonat (PC, Slika 2.32). On je pogodan za teorijska i industrijska istraživanja zbog širokog temperaturnog opsega u kom se nalazi u tečnom agregatnom stanju i relativno niske cene. Međutim, PC se ne može koristiti u slučaju ugljeničnih elektroda jer dolazi do eksfolijacije grafita (interkalacije solvatisanih jona litijuma) i razlaganja elektrolita kao i izdvajanja propilena, koji je potencijalno eksplozivan gas [193].

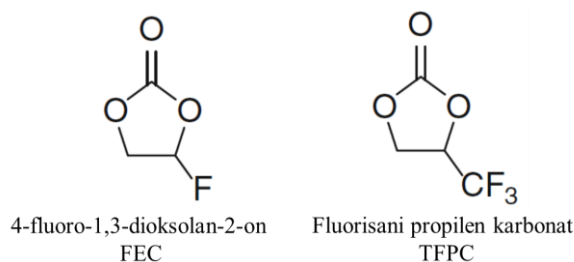


Slika 2.32. Strukturne formule najčešće korišćenih karbonatnih rastvarača koji ulaze u sastav elektrolita litijum-jonskih baterija

Etilen karbonat (EC, Slika 2.32) se nalazi u mnogim komercijalnim elektrolitima zbog svojih pogodnih elektrohemijskih svojstava i to u kombinaciji sa drugim rastvaračima, jer je čvrst na sobnoj temperaturi. Zbog toga se dodatkom odgovarajućih rastvarača snižava tačka mržnjenja etilen karbonata, a takođe svojim prisustvom u smeši smanjuje viskoznost komponente sa kojom se meša, što je naročito važno pri izboru elektrolita za litijum-jonske baterije. Najčešće korišćeni elektrolit u komercijalnim litijum-jonskim baterijama je rastvor litijum heksafluorofosfata LiPF_6 u smeši etilen karbonata i dimetil karbonata [193].

II.2.5.5.2. Fluorisani karbonati

Elektroliti koji su kompatibilni sa anodnim materijalima visokog kapaciteta su retki. Takvi elektroliti su pravljeni modifikacijom postojećih karbonata (koji su elektrohemijski nestabilni pri višim potencijalima). Modifikovani karbonati (kako linearni, tako i ciklični karbonati), sa elektrondonirajućom funkcionalnom grupom (Slika 2.33), podižu oksidacioni potencijal i predstavljaju pogodne elektrolite za korišćenje u kombinaciji sa visokonaponskim elektrodama [194].

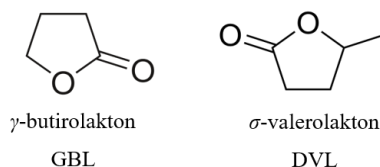


Slika 2.33. Strukturne formule najčešće korišćenih fluorisanih karbonatnih rastvarača koji ulaze u sastav elektrolita litijum-jonskih baterija

Najveći problem je u formiranju čvrstog zaštitnog sloja elektrolita (SEI) na grafitnoj anodi usled prisustva fluorisanog karbonata. Visokofluorisana jedinjenja se reduktivno razlažu formirajući izolacioni sloj na površini anode i ponovna razgradnja na anodi rezultuje nepovratnim gubitkom kapaciteta.

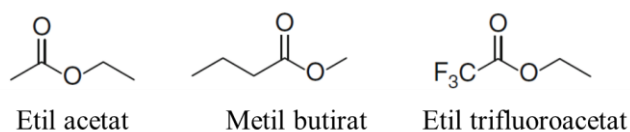
II.2.5.5.3. Ciklični i aciklični estri

Od kako je pokazano da se propilen karbonat ne može koristiti u slučaju ugljeničnih elektroda (jer dolazi do interkalacije solvatisanih jona litijuma, razlaganja elektrolita i izdvajanja propilena [103]) japanski istraživači iz *Toshib-e* su se posvetili pronalasku alternativnih elektrolita. Ispitani su elektroliti na bazi cikličnih estara (laktona, Slika 2.34) koji se u širokom opsegu temperatura nalaze u tečnom agregatnom stanju. Najveća pažnja je posvećena γ -butirolaktonu, (GBL), koji je pokazao dobre performanse u litijum-jonskim baterijama (smeša GBL/EC/LiBF₄) [195].



Slika 2.34. Strukturne formule najčešće korišćenih laktona koji ulaze u sastav elektrolita litijum-jonskih baterija

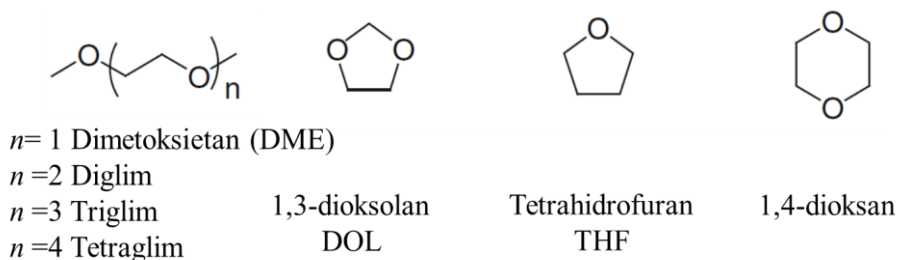
Poređenjem fizičkih svojstava cikličnih i acikličnih karbonata, etara i estara, opaža se uticaj cikličnosti molekula. Dok svi etri (ciklični i aciklični) imaju slične relativne dielektrične konstante ($\epsilon = 2 - 7$) i niske viskoznosti ($\eta = 0,3 - 0,6$ mPa·s), ciklični i aciklični estri (Slika 2.35) se ponašaju kao dve potpuno različite klase jedinjenja sa stanovišta relativne dielektrične konstante i viskoznosti. Ciklični estri imaju visoke vrednosti relativne dielektrične konstante ($\epsilon = 40 - 90$) i prilično su viskozni ($\eta = 1,7 - 2,0$ mPa·s) dok aciklični estri imaju niske vrednosti dielektrične konstante ($\epsilon = 3 - 6$) i manje su viskozni ($\eta = 0,4 - 0,7$ mPa·s).



Slika 2.35. Strukturne formule najčešće korišćenih estarskih rastvarača koji ulaze u sastav elektrolita litijum-jonskih baterija

II.2.5.5.4. Ciklični i aciklični etri

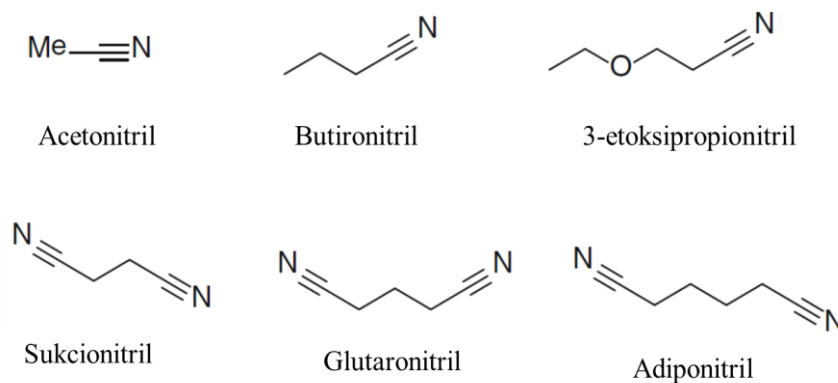
Organski etri su ispitivani kao elektroliti koji povećavaju pokretljivost litijumovih jona usled niske viskoznosti i dobrih solvatacionih svojstava koja takvi elektroliti poseduju. Linearni etri sa etilen glikolnim monomernim jedinicama $(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-)_n$, kao što su dimetoksietan, diglim, triglim, tetraglim (Slika 2.36) [196-200], i ciklični etri kao što su tetrahidrofuran (THF) i 2-methyltetrahidrofuran (Me-THF) [100] su ispitivani u vidu elektrolita za litijum-jonske baterije. Međutim, za alifatične etre je karakterističan nizak oksidacioni potencijal [201], usled čega su nepogodni za litijum-jonske baterije.



Slika 2.36. Strukturne formule najčešće korišćenih etarskih rastvarača koji ulaze u sastav elektrolita litijum-jonskih baterija

II.2.5.5.5. Elektroliti na bazi nitrila

Usled visoke polarnosti nitrilne funkcionalne grupe $(-\text{C}\equiv\text{N})$ (Slika 2.37), organski nitrili su visokopolarni rastvarači, odlične sposobnosti rastvaranja soli litijuma, sa visokim oksidacionim potencijalom i niskom viskoznošću. Poseduju širok elektrohemijski prozor i visoku električnu provodljivost.



Slika 2.37. Strukturne formule najčešće korišćenih nitrilnih rastvarača koji ulaze u sastav elektrolita litijum-jonskih baterija

Dok nitrili pokazuju stabilnost prema oksidaciji, oni se mogu lako redukovati na anodi. Zapravo, acetonitril reaguje sa litijumom (metalom) i nije u mogućnosti da formira pasivizacioni sloj [202-204], koji je prouzrokovao manjak interesovanja za nitrile kao kandidate za elektrolite u litijum-jonskim baterijama [203-205].

II.2.5.5.6. Organski rastvarači koji sadrže sumpor

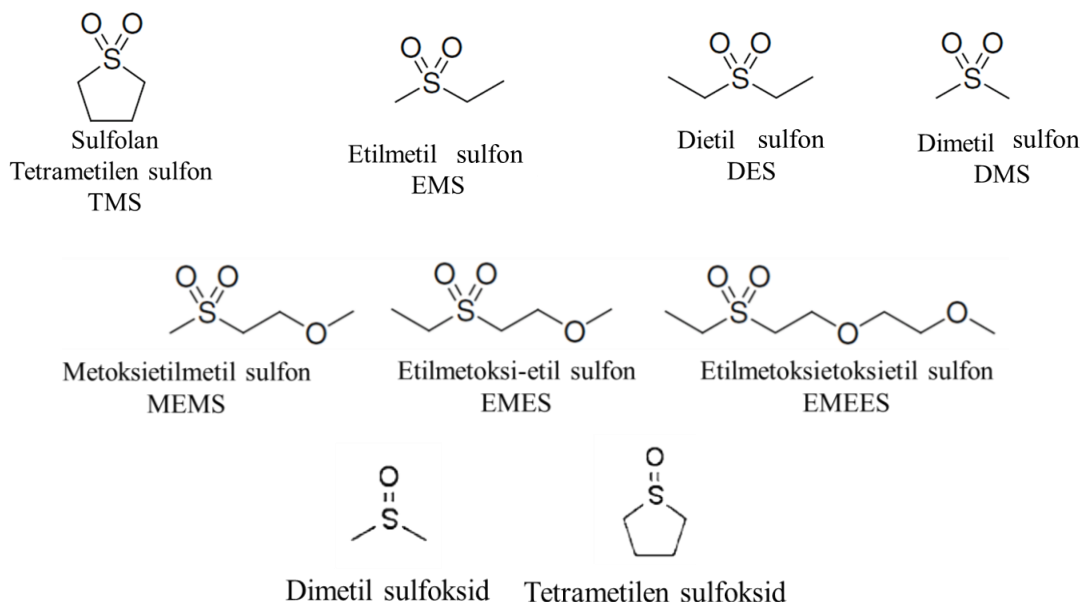
Organski rastvarači koji sadrže sumpor korišćeni su kao elektroliti primarnih i sekundarnih litijum-jonskih baterija, posebno pogodni za primenu na visokim temperaturama [206-210].

Svojstva organo-sumpornih jedinjenja

a) Sulfoni, sulfoksidi i aciklični sulfonati

Sulfolan (TMS) je najviše proučavani organski rastvarač koji sadrži sumpor, za litijum [211] i litijum-jonske [212] baterije. S obzirom da je sulfolan čvrsta supstanca na sobnoj temperaturi, neophodno je njegovo mešanje sa rastvaračima niske tačke topljenja i velike polarnosti u cilju dobijanja pogodnog elektrolita u tečnom agregatnom stanju. Dimetil sulfon (Slika 2.38) ima visoku tačku topljenja, $T_f = 381,15$ K i sa njim nije lako rukovati kao rastvaračem iako je korišćen za litijum-jonske baterije pri radnim temperaturama od $T = 423,15$ K [213,214]. Nesimetrični etil metil sulfon ima relativno nisku tačku topljenja od $T_f = 310,15$ K i izučavan je kao elektrolit [212].

Dimetil sulfoksid (DMSO) (Slika 2.38) je često korišćen rastvarač za elektrolit litijum-jonskih baterija jer ima izraženu moć solvatacije sa visokom relativnom dielektričnom konstantom i optimalnim temperaturnim opsegom u kom se nalazi u tečnom stanju. Tetrametilen sulfoksid (Slika 2.38) (TMSO) ima slična svojstva, ali sa širim temperaturnim opsegom tečnog stanja.

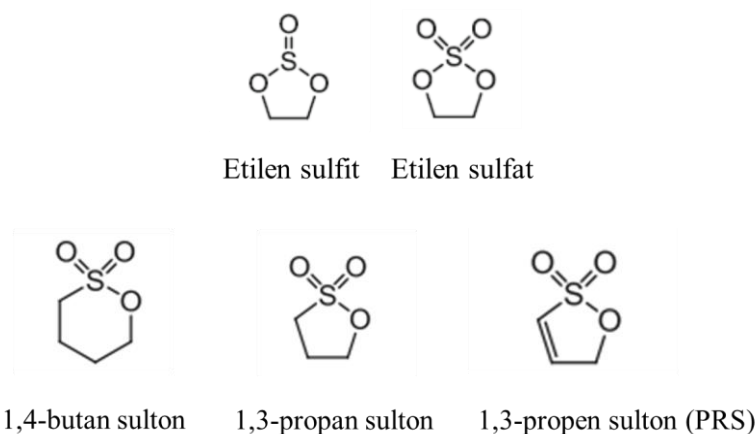


Slika 2.38. Strukturne formule najčešće korišćenih rastvarača na bazi sumpora koji ulaze u sastav elektrolita litijum-jonskih baterija

Istraživanja kompanije *Mitsui Chemicals* (1996. godine) ustanovila su da se aciklični sulfonati, kao što je etil-metansulfon u malim količinama može koristiti kao aditiv elektrolitima litijum-jonskih baterija [215].

c) Sulfiti, sulfati i sulfonati i ciklični sulfonati (sultoni)

Zbog sličnosti strukture sulfita sa karbonatima proučavana su svojstva cikličnih i acikličnih sulfita, kao što su etilen sulfit [216] (Slika 2.39), propilen sulfit [217], dimetil sulfit [218] i dietil sulfit [219] u poređenju sa EC, PC, DMC i DEC, kao dodacima elektrolitskim rastvaračima. Etilen sulfit (ES) je jedan od često korišćenih anodnih aditiva koji formiraju SEI [218], a dimetil sulfit je korastvarač koji poboljšava performanse grafitnih/LiCoO₂ ćelija [220].



Slika 2.39. Strukturne formule najčešće korišćenih sulfitnih, sulfatnih i sultonskih rastvarača koji ulaze u sastav elektrolita litijum-jonskih baterija

Usled visoke hemijske reaktivnosti i toksičnosti, sulfati se retko koriste kao komponente elektrolita i testirani su samo kao aditivi. Etilen sulfat (Slika 2.39) je testiran kao anodno sredstvo za formiranje SEI [221-223].

Usled visoke hemijske reaktivnosti sulfonata, oni nisu pogodni kao elektrolitski rastvarači. Među sulfonatima ističu se estri cikličnih monosulfonskih kiselina (sultona). 1,3-propan sulton (PS) je aditiv koji funkcioniše i kao anodno sredstvo za formiranje SEI [224-226] i kao sredstvo za zaštitu katode [218,219].

1996. godine korporacija *Sony* je otkrila da 1,4-butan sulton može zameniti EC kao rastvarač [227]; 1997 godine, *Ube Industries* kompanija otkrila je da dodavanje malih količina 1,3-propan sultona (PS) sprečava razgradnju SEI [228]. Iste godine, *Ube Industries* otkrila je da se smeše PS i vinilen karbonata, mogu koristiti kao aditivi elektrolitima u litijum-jonskim baterijama [229].

II.2.6. Termička (ne)stabilnost elektrolita i bezbednost baterija

Termička stabilnost elektrolita i bezbednost litijum-jonskih baterija je jedan od imperativa i glavni motiv za unapređenje litijum-jonskih baterija (Slika 2.40). Organski elektroliti (podpoglavlje II.2.5.4) se koriste u litijum-jonskim baterijama koje se mogu naći na tržištu, međutim, oni ne poseduju veliku termičku stabilnost, čak i na temperaturama nižim od $T = 373,15$ K. Moguća degradacija čvrstog sloja elektrolita (SEI) na grafitnoj anodi vodi do formiranja zapaljivih gasova, kao posledica kontinuirane razgradnje elektrolita. [230-233].



Slika 2.40. *Akcidenti nastali usled nestabilnosti elektrolita i zapaljivosti litijum-jonske baterije*

Neželjene reakcije između komponenata baterije i elektrolita izazvane nepredviđenim lokalnim pregrevanjem ili kratkim spojem mogu da izazovu pregrevanje baterije, njeno paljenje i eksploziju. Prisustvo visoko zapaljivog organskog elektrolita čini tehnologiju litijum-jonskih baterija potencijalno opasnom [233-235]. Ključne strategije korišćene u cilju povećanja bezbednosti litijum-jonskih baterija uključuju promenu hemijskih svojstava elektrolita, kao i dodatak supstanci sa većom termičkom stabilnošću.

II.2.7. Primena jonskih tečnosti u baterijama

Od samog početka primene organskih rastvarača u elektrolitima litijum-jonskih baterija, bilo je jasno da upravo njihovo prisustvo može da predstavlja problem sa bezbednosnog aspekta. Poslednjih godina posebnu pažnju privlači primena jonskih tečnosti kao alternative isparljivim organskim rastvaračima u sistemima za skladištenje i konverziju energije, kao što su litijum-jonske baterije, gorivne ćelije i dr. [236-244].

Veliki broj mogućih katjon-anjon kombinacija otvara mogućnost dizajniranja jonskih tečnosti adekvatnih svojstava koje ispunjavaju zahteve za primenu u elektrohemijским uređajima. Utvrđeno je da odgovarajuća svojstva za primenu u litijum-jonskim baterijama poseduju jonske tečnosti sa:

- fosfonijum,
- tetraalkilamonijum,
- *N*-metil-*N*-alkilpirolidinijum,
- *N*-metil-*N*-alkilpiperidinijum,
- di- i trialkilimidazolijum

katjonima u kombinaciji sa (visoko)fluorisanim anjonima:

- *bis*(fluorosulfonil)imid ([FSI]⁻),
- *bis*(trifluorometilsulfonil)imid ([NTf₂]⁻ ili [TFSI]⁻),
- *tris*(perfluoroetil)trifluorofosfat ([FAP]⁻) [239].

Navedeni anjoni poseduju visoku anodnu stabilnost i hidrofobnost, što ih čini dobrim kandidatima za ispitivanja u litijum-jonskim baterijama. Wang i saradnici [162] su u nizu eksperimenata pokazali da su jonske tečnosti na bazi [NTf₂]⁻ anjona bezbednije za upotrebu u odnosu na one sa [FSI]⁻ anjonom. Pokazano je da jonske tečnosti sa [FSI]⁻ anjonom imaju znatno nižu termičku stabilnost u odnosu na one sa [NTf₂]⁻ anjonom i da su bliske vrednostima tačke paljenja za komercijalne smeše organskih rastvarača (smeša etilen karbonata i dimetil karbonata, EC:DMC) [245].

Hayyan i saradnici [49] ispitivali su uticaj anjona na elektrohemijšku stabilnost 16 jonskih tečnosti. Utvrdili su da najstabilnije jonske tečnosti, sa elektrohemijškim prozorom većim od 5 V, grade jonske tečnosti sa [NTf₂]⁻ i [FAP]⁻ anjonima. Međutim, [FAP]⁻ anjon gradi izuzetno viskozne jonske tečnosti što značajno umanjuje atraktivnost ovog anjona za primenu u elektrohemijškim uređajima.

Elektrohemijška stabilnost jonskih tečnosti posledica je elektrohemijške inertnosti anjona i katjona koji je čine. Kao najbolji kandidat za primenu tokom eksperimenata ispitivanja elektrohemijške stabilnosti pokazao se [NTf₂]⁻ anjon zbog visoke anodne stabilnosti, hidrofobnosti, visoke termičke stabilnosti i relativno visoke električne provodljivosti [246-250]. Pokazano je da postoji više klasa jonskih tečnosti koje su pogodne za upotrebu u baterijama. Te jonske tečnosti se razlikuju na osnovu katjona. Kako

elektrohemijski prozor svake od ispitivanih jonskih tečnosti u Tabeli 2.6 iznosi 4 – 5 V, elektroliti koje one grade u opsegu potencijala litijum-jonske ćelije ne podležu oksidaciji/redukciji na elektrodama. Performanse baterija koje sadrže elektrolite na bazi $[\text{NTf}_2]^-$ jonskih tečnosti date su u Tabeli 2.6.

Tabela 2.6. Poređenje performansi litijum-jonskih baterija koje sadrže elektrolite na bazi različitih jonskih tečnosti

Elektrolit	Elektrode	$T /$ (K)	Broj ciklusa	Kapacitet / ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)	Jačina struje
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ [250]	LTO / LCO	298,15	200	106	C
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{FSI}]$ [245]	Li / Cgr	298,15	30	360	C/5
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ [251]	LTO / LFP	333,15	100	120	C/10
$[\text{C}_6\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ [252]	LTO / LFP	333,15	40	130	C/10
$[\text{C}_1\text{C}_1\text{C}_3\text{im}][\text{FSI}]$ [14]	Li / LMO	303,15	50	105	C/8
$[\text{C}_1\text{C}_1\text{C}_3\text{im}][\text{NTf}_2]$ [14]	Li / LCO	303,15	50	120	C/8
$[\text{C}_1\text{C}_1\text{C}_3\text{im}][\text{NTf}_2]$ [253]	Cgr / LFP	333,15	100	80	C/10
$[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$, [13] $n=4, 6, 8$	Li / LCO	298,15	120	100	C/8
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{Pyrr}][\text{FSI}]$ [254]	Li / LFP	293,15	220	165	C/10
$[\text{C}_3\text{C}_1\text{Pyrr}][\text{FSI}]$ [255]	Li / LFP	298,15	90	149	C/4
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{Pyrr}][\text{NTf}_2]$ [256]	Li / $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$	298,15	30	95	C/10
$[\text{C}_3\text{C}_1\text{Pyrr}][\text{FSI}]$ [257]	Li / Cgr	303,15	150	350	C/15
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{Pyrr}][\text{FSI}]$ [258]	LTO / LFP	333,15	20	90	C/2
$[\text{C}_3\text{C}_1\text{Pip}][\text{NTf}_2]$ [249]	Li / LMNO	293,15	50	140	C/16
$[\text{C}_3\text{C}_1\text{Pip}][\text{NTf}_2]$ [259]	Li / LCO	298,15	28	115	C/10
$[\text{C}_3\text{C}_1\text{Pip}][\text{NTf}_2]$ [260]	Li / LCO	303,15	50	125	C/10
$[\text{N}_{555}][\text{NTf}_2]$ [242]	Li / LCO	298,15	50	120	C/10
[etarski funkcionalizovan amonijum][NTf_2] [261]	Li / LFP	298,15	50	150	C/10
Polimerni elektrolit na bazi $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Pyrr}][\text{NTf}_2]$ [249]	LTO / LFP	298,15	800	550	C/10
Polimerni elektrolit na bazi $[\text{C}_4\text{C}_1\text{Pyrr}][\text{NTf}_2]$ [262]	Li / LFP	313,15	600	450	C/10
Polimerni elektrolit na bazi $[\text{C}_3\text{C}_1\text{Pyrr}][\text{NTf}_2]$ [263]	Li / LFP	313,15	80	120	C/10

Jonske tečnosti na bazi fosfonijum jona su se ispitivale kao potencijalni elektroliti zbog svoje termičke stabilnosti koja je viša od onih koje su na bazi amonijum jona [251,263-270]. Kao najpogodnije za elektrohemijaska ispitivanja pokazale su se one na bazi trietilfosfonijum katjona i $[\text{NTf}_2]^-$ anjona [251]. Eksperimentima novijeg datuma je pokazano da su jonske tečnosti na bazi fosfonijum jona bolji izbor ukoliko se baterija koristi na temperaturama iznad $T = 298,15$ K. Na nižim temperaturama ove jonske tečnosti imaju izrazito veliku viskoznost, pa su dalja ispitivanja fosfonijum jonskih tečnosti ograničena na primenu u visokotemperaturnim superkondenzatorima ($T > 373,15$ K) [264,265].

Jonske tečnosti na bazi amonijum jona imaju visoku elektrohemijasku stabilnost, višu od 5 V. Jedna od najčešće testiranih jonskih tečnosti na bazi amonijum jona je *N,N*-dietil-*N*-metil-*N*-(2-metoksietil)amonijum $[\text{NTf}_2]^-$ [242]. Međutim, primena ovih jonskih tečnosti je ograničena zbog voluminoznih katjona, visoke viskoznosti i niske električne provodljivosti [242].

N-metil-*N*-butilpirolidinijum bis(trifluorometilsulfonil)imid, $[C_4C_1pyrr][NTf_2]$, pripada ovoj grupi jonskih tečnosti i zbog svoje visoke temperature razlaganja ($T_{dekompozicije} = 673,15$ K) i nezapaljivosti predstavlja obećavajući elektrolit za unapređenje bezbednosnih svojstava litijum-jonskih baterija [243,255,256]. *Passerini* i saradnici [244,254] i nekoliko drugih naučno-istraživačkih grupa [272,255,273] su u svojim radovima ispitivali mogućnost primene pirolidinijumovih jonskih tečnosti na bazi $[NTf_2]^-$ anjona kao elektrolita za litijum-jonske baterije. Utvrdili su da je elektrolit na bazi navedene jonske tečnosti kompatibilan sa različitim elektrodama i da elektrohemijska ćelija ima stabilan kapacitet do 100 ciklusa punjenja i pražnjenja. Jonske tečnosti sa pirolidinijum i piperidinijum katjonima imaju znatno veću katodnu stabilnost (iznad 5 V) u poređenju sa acikličnim amonijum katjonima i nezasićenim cikličnim katjonima [269,270,273,274-279].

Značajan napredak u upotrebi jonskih tečnosti kao bezbednih elektrolita za litijum-jonske baterije je ostvaren radom *Kalhoffa* i saradnika [275], koji su napravili prototip $Li_4Ti_5O_{12}/LiFePO_4$ baterije sa $[C_4C_1pyrr][NTf_2]/LiNTf_2$ elektrolitom. Tokom istraživanja je ispitivana bezbednost u situacijama kao što su predugo punjenje litijum-jonske baterije, mehaničko oštećenje, kao i trogodišnje mirovanje baterije bez upotrebe. Testovi su pokazali da ni u jednom slučaju nije došlo do paljenja ili eksplozije baterije niti do izdvajanja gasova čime je pokazano da jonske tečnosti na bazi pirolidinijum katjona mogu biti adekvatni medijumi za poboljšanje bezbednosti litijum-jonskih baterija.

Pored gore navedenih jonskih tečnosti postoje i jonske tečnosti na bazi drugih organskih heterocikla, kao što je pirazolijum, tiazolijum, triazolijum [280-282]. Kako je sinteza ovih jonskih tečnosti komplikovana, a performanse ćelija u kojima se iste primenjuju nisu bolje u odnosu na komercijalne elektrolite, jonske tečnosti na bazi pirazolijuma nisu našle primenu kao elektroliti.

Jonske tečnosti na bazi imidazolijumovog katjona se lako sintetišu zbog jednostavne kvaternizacije azotovog atoma (Slika 2.14). Usled stabilnosti imidazolovog jezgra, jonske tečnosti na bazi njega mogu da služe kao elektroliti za baterije koje bi se koristile na povišenim temperaturama. Ispitivanja termičke stabilnosti ukazuju da su jonske tečnosti na bazi imidazolijumovog katjona najstabilnije i da se pod ekstremnim uslovima najsporije razlažu u poređenju sa drugim jonskim tečnostima i komercijalnim elektrolitom [283,284]. U elektrohemijskim eksperimentima je pokazana uspešnost i efikasnost cikliranja u elektrolitima na bazi imidazolijumovih jonskih tečnosti sa $[NTf_2]^-$ anjonom [243,250-252].

Seki i saradnici [13] su ispitivali uticaj dužine bočnog niza 1-alkil-3-metilimidazolijum bis(trifluorometilsulfonil)imida $[C_nC_{1im}][NTf_2]$ ($n = 1 - 8$) na električnu provodljivost i performanse baterije sa $LiCoO_2$ katodom. Zaključili su da se provodljivost jonskih tečnosti snižava sa porastom dužine bočnog niza. Ovakve jonske tečnosti mogu da formiraju pasivizacioni sloj na površini $LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$ elektrode i samim tim doprinosi poboljšanju performansi ovog često korišćenog elektrodnog materijala na povišenim temperaturama [256,272]. Pokazani su ovim eksperimentima stabilni kapaciteti u preko 250 ciklusa punjenja i pražnjenja. Ovakve performanse su superiornije u poređenju sa konvencionalnim $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ rastvorom $LiNTf_2$ u smeši organskih rastvarača (EC:DMC).

Da bi se poboljšale performanse, prvenstveno smanjenjem viskoznosti, pokušana je funkcionalizacija imidazolijumovih jonskih tečnosti. *Appetecchi* i saradnici [255] su utvrdili da uvođenje kiseonika u bočni niz značajno snižava tačku topljenja i viskoznost jonskih tečnosti, ali da takođe smanjuje termičku i elektrohemijsku stabilnost.

Nemetilovane imidazolijumove jonske tečnosti na poziciji C2 imaju kiseo atom vodonika, koji je podložan redukciji tokom elektrohemijskih eksperimenata. Katodna stabilnost elektrolita na bazi ovakvih jonskih tečnosti je pozitivnija od redoks potencijala litijuma (+ 1.0 V u odnosu na Li/Li⁺). Istraživanja su pokazala da jonske tečnosti sa dodatnom metil grupom na C2 ugljeniku imidazolovog prstena imaju veću elektrohemijsku stabilnost u odnosu na svoje nemetilovane analoge i samim tim poboljšavaju performanse baterije [257,252,253]. *Yan* i saradnici su upotrebili 1-alkil-2,3-dimetilimidazolijum jonske tečnosti kao visoko bezbedne elektrolite u Li/LiFePO₄ baterijama [285].

Upotreba jonskih tečnosti u vidu elektrolita u litijum-jonskim baterijama je obećavajuća (Tabela 2.4) iako je ograničen broj onih koje su pogodne sa elektrohemijskog stanovišta [23]. Razlog tome je ograničena mogućnost rastvaranja litijumovih soli u njima. Takođe, ograničavajući faktor za primenu jonskih tečnosti je što većina poseduje niske vrednosti električne provodljivosti ($\kappa < 5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$), i visoke vrednosti viskoznosti ($\eta > 50 \text{ mPa}\cdot\text{s}$) [10], koja uzrokuje malu pokretljivost jona u njima, pri čemu bi takav elektrolit negativno uticao na performanse baterije. Jedna od strategija za smanjenje viskoznosti jonskih tečnosti je sinteza onih koje imaju nisku viskoznost ili kombinovanje sa polarnim organskim rastvaračima.

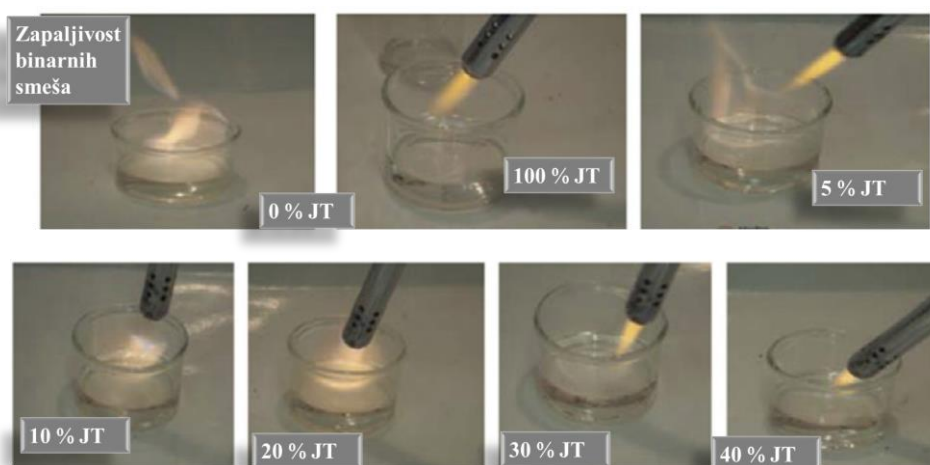
Pored svih svojih prednosti, litijum-jonske baterije na bazi čistih jonskih tečnosti još uvek nisu u stanju da dostignu performanse litijum-jonskih baterija sa molekulskim rastvaračima, naročito tokom elektrohemijskih testova u kojima se primenjuje struja velike gustine. Osim toga, pored visoke vrednosti viskoznosti koju poseduju jonske tečnosti, njihova cena na svetskom tržištu je visoka, pa za sada nisu našle širu komercijalnu primenu. Velika viskoznost je limitirajući faktor prilikom primene jonskih tečnosti, jer dovodi do smanjenja transportnih sposobnosti, a time i usporavanja hemijskih procesa koji se u njima odvijaju.

II.2.8. Smeše jonskih tečnosti i organskih rastvarača kao elektrolita

Potencijalno rešenje za prevazilaženje navedenih nedostataka jonskih tečnosti jeste mogućnost njihovog mešanja sa izrazito polarnim molekulskim rastvaračima. Ovi rastvarači treba da imaju visoke vrednosti relativne dielektrične konstante da bi omogućili disocijaciju litijumovih soli i pri visokim koncentracijama. Kao rezultat njihovog kombinovanja, dobijaju se optimalni elektroliti sa nižim vrednostima viskoznosti u odnosu na jonske tečnosti, ali i većom termičkom stabilnosti u odnosu na organski rastvarač. Stoga je proučavanje fizičko-hemijskih, transportnih i elektrohemijjskih svojstava binarnih smeša jonske tečnosti sa pogodnim molekulskim rastvaračem opravdano i aktuelno. O tome svedoči veliki broj binarnih smeša jonskih tečnosti i organskih rastvarača koji je ispitivan primenom različitih tehnika u naučnoj literaturi [286-294].

Mogućnosti primene binarnih smeša u litijum-jonskim baterijama detaljno su prezentovana u radu *Fox*-a i saradnika [286]. Ispitan je veliki broj smeša jonskih tečnosti na bazi heterocikličnih organskih katjona i $[\text{NTf}_2]^-$ anjonom sa različitim aprotičnim rastvaračima: acetonitril, dietil karbonat, dimetil karbonat, etil-acetat, etil-butirat, etilen karbonat, etil-propionat, γ -butirolakton, γ -valerolakton, metil-acetat, metil-butirat, metil-izobutirat, metil-propionat, propilen karbonat [286]. Kao najbolji kandidati za upotrebu u litijum-jonskim baterijama su se pokazali propilen karbonat i γ -butirolakton. Pokazano je da binarne smeše sa tim organskim molekulima u kombinaciji sa jonskom tečnošću imaju podesiva svojstva i da su kompatibilne sa katodnim i anodnim materijalima.

Wang i saradnici [295] su ispitivali svojstva smeša na bazi imidazolijumovih jonskih tečnosti i PC, ukazujući da elektroliti na bazi ovih komponenata smeša pokazuju obećavajuće performanse za primenu u litijum jonskim baterijama (Slika 2.41). Detaljna studija o fizičko-hemijskim svojstvima elektrolita na bazi $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$ i EC ili $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$ i DEC u kombinaciji sa dodatkom LiNTf_2 je izvedena od strane *Wilken*-a i saradnika [276]. Pokazano je da električna provodljivost pripremljenog elektrolita ima vrednost koja je bliska električnoj provodljivosti konvencionalnih elektrolita koji umesto jonske tečnosti sadrže PC [276].



Slika 2.41. Zapaljivost pri različitim sastavima binarne smeše JT/PC [295]

Xu i saradnici ispitivali su električnu provodljivost binarnih smeša jonske tečnosti $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{DCA}]$ sa propilen karbonatom i γ -butirolaktonom [290]. Smeše $[\text{C}_n\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$ (n

= 2-8) jonskih tečnosti i GBL ispitivali su *Vraneš* i saradnici [293,294]. Pokazano je nizom eksperimenata da prisustvo polarnog rastvarača omogućava bolje elektrohemijske performanse i konstantnu stabilnost cikliranja tokom 350 ciklusa.

Merenja električne provodljivosti razblaženih rastvora mogu poslužiti za izračunavanje različitih parametara, kao što su npr. granična molarna provodljivost i konstanta asocijacije jonskih tečnosti u odabranom rastvaraču. *Bešter-Rogač* i saradnici [296,297] ispitivali su razblažene rastvore različitih jonskih tečnosti u vodi, acetonitrilu, metanolu i drugim rastvaračima.

Naučno-istraživačke grupe koje su ispitivale smeše elektrolita $\text{LiPF}_6/[\text{C}_1\text{C}_3\text{pip}][\text{NTf}_2]/\text{EC}/\text{DMC}/\text{EMC}$, $\text{LiPF}_6/[\text{C}_2\text{C}_{11}\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{EC}/\text{DE}/\text{VC}$, $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]/\text{PC}$ i $\text{LiPF}_6/[\text{C}_3\text{C}_1\text{pip}][\text{NTf}_2]/\text{EC}/\text{DMC}/\text{EMC}$ su pokazale da je moguća primena jonskih tečnosti u kombinaciji sa organskim rastvaračima za rastvaranje različitih soli litijuma u širokom opsegu koncentracija. Došli su do zaključka da su pored povećane električne provodljivosti koja je uslovljena smanjenjem viskoznosti elektrolita i bolje kompatibilnosti sa litijum-jonskim elektrodnim materijalima, postignuta širina elektrohemijskog prozora širine 5 V i značajno poboljšana bezbednosna svojstva (sa aspekta termičke stabilnosti i zapaljivosti). Vrednosti električne provodljivosti i performanse litijum-jonske ćelije sa elektrolitom koji sadrži binarnu smešu jonske tečnosti i propilen karbonata ispitivali su *Kühnel* i saradnici [291], *Lombardo* i saradnici [292] i zaključili da je primena binarnih smeša u elektrolitima litijum-jonskih baterija obećavajuća.

Menne i saradnici [299] su poboljšali elektrolit sa $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ i LiFePO_4 elektrodnim materijalima u kombinaciji sa $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]/\text{PC}$ elektrolitom, koji mogu da održe visok kapacitet čak i preko 25 000 ciklusa. Na $T = 333,15 \text{ K}$, ovakvi elektroliti pokazuju veću stabilnost u poređenju sa stabilnošću koja se može postići korišćenjem konvencionalnih elektrolita. Jedina ispitivanja elektrolita koji su u kombinaciji sa jonskim tečnostima i laktonima su urađena u naučno-istraživačkoj grupi *Vraneš*-a i saradnika [48,300,301]. Ispitivan je elektrolit na bazi $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_4\text{C}_1\text{pyr}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ u elektrohemijskoj ćeliji sa TiO_2 nanocevima kao elektrodnim materijalom, pri čemu je postignut visok kapacitet tokom 150 ciklusa.

Kombinacija jonskih tečnosti na bazi piperidina i organskih rastvarača EC ili DEC sa grafitnim elektrodama je ispitivana od strane *Gao*-a i saradnika [279]. Zbog pojave kointerkalacije jonske tečnosti u grafitne slojeve elektroda, upotreba čistih jonskih tečnosti kao elektrolita sa grafitnim elektrodama nije bila moguća. Međutim, posledica prisustva organskog rastvarača je formiranje stabilnog SEI sloja koji doprinosi značajnom poboljšanju kako kapaciteta, tako i stabilnosti cikliranja litijum-jonske baterije [279].

Na osnovu svih gore navedenih svojstava, kako organskih rastvarača, tako i jonskih tečnosti, zaključuje se da bi se njihovim kombinovanjem mogao dobiti obećavajući elektrolit za primenu u litijum-jonskim baterijama. Pravilnim odabirom komponenata binarne smeše, kao i optimizacijom njihovog odnosa u binarnoj smeši bi se dobio elektrolit sa podesivim svojstvima. Na taj način bi bio evidentan napredak poboljšanja transportnih i bezbednosnih svojstava elektrolita.

II.2.9. Soli litijuma koje se koriste u baterijama

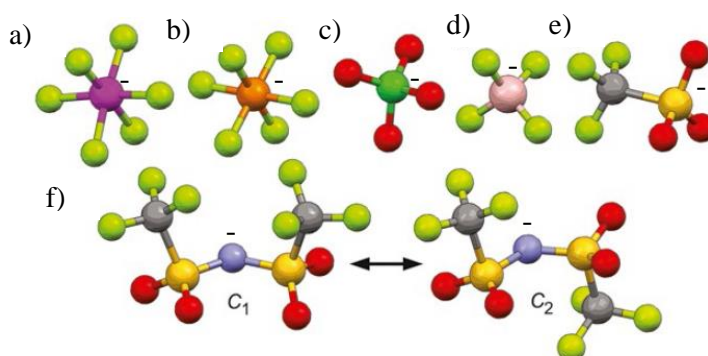
Soli koje se koriste u litijum-jonskim baterijama treba da budu rastvorne u pogodnom rastvaraču koji se koristi kao elektrolit. Anjon soli treba da je hemijski stabilan i da ne podleže reakcijama kako sa rastvaračem tako i sa svim drugim komponentama baterije. Najčešće korišćene soli u litijum-jonskim baterijama su LiClO_4 , LiBF_4 , LiPF_6 , LiNTf_2 i dr. [302-308] (Slika 2.42).

LiClO_4 se često koristi u eksperimentalne svrhe zbog pristupačne cene. Međutim, njegova komercijalizacija je ograničena hemijskom, termičkom i elektrohemijskom nestabilnošću [302,303]. So LiAsF_6 se primenjivala u eksperimentima zbog viših vrednosti električne provodljivosti u odnosu na LiClO_4 (u istom rastvaraču, EC:PC, Slika 2.43). Međutim, dalja istraživanja sa LiAsF_6 se nisu izvodila prvenstveno zbog visoke toksičnosti te soli (tokom elektrohemijske redukcije nastaju As^{3+} i As, koji su toksični) [302].

U najvećem broju komercijalnih baterija se kao so koristi litijum heksafluorofosfat, LiPF_6 . Elektrohemijski je stabilna u opsegu potencijala od 0–4,5 V. Odlično se rastvara u većini aprotičnih rastvarača, kao što su organski karbonati [302]. Prilikom rastvaranja u karbonatnim rastvaračima (najčešće etilen karbonatu), u kombinaciji sa grafitnim elektrodama, formira se zaštitni SEI sloj [302]. Međutim, karbonatni rastvarači se redukuju pri potencijalima $< 1,2$ V i oksiduju na potencijalima $> 4,5$, što predstavlja limitirajući faktor za primenu ovakvih elektrolita u kombinaciji sa LiPF_6 . Pored toga, LiPF_6 je termički i hidrolitički nestabilna so. Razlaže se na $T_{\text{dekompozicije}} = 473,15$ K, (Tabela 2.7) i veoma burno reaguje u kontaktu sa vodom pri čemu se oslobađa toksična i korozivna fluorovodonična kiselina koja dovodi do degradacije baterije [303,306].

LiBF_4 je termički i hidrolitički stabilnija so u odnosu na LiPF_6 [304], ali ima znatno nižu električnu provodljivost [304]. Bez obzira na nižu električnu provodljivost, elektroliti sa LiBF_4 pokazuju poboljšane performanse litijum-jonskih baterija kako na nižim, tako i na povišenim temperaturama u odnosu na elektrolite sa LiPF_6 . Pokazano je nizom istraživanja da je elektrolit na bazi GBL u kojem je rastvorena so LiPF_6 izrazito nestabilan, dok je zamenom te soli sa LiBF_4 značajno povećana stabilnost elektrolita [305,306]. Kako je LiBF_4 stabilnija so od prethodno opisanih, korišćenjem ove soli u elektrolitima se obezbeđuju poboljšana bezbednosna svojstva.

Litijumove soli na bazi visokofluorisanih sulfonilimida ($[\text{FSI}]^-$ ili $[\text{SO}_3\text{CF}_3]^-$ [307,308], $[\text{NTf}_2]^-$ ili $[(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2]^-$) spadaju među najperspektivniju alternativu za do sada korišćenu so LiPF_6 u baterijama. Najstabilnija so ove vrste litijumovih soli je LiNTf_2 [307-314].



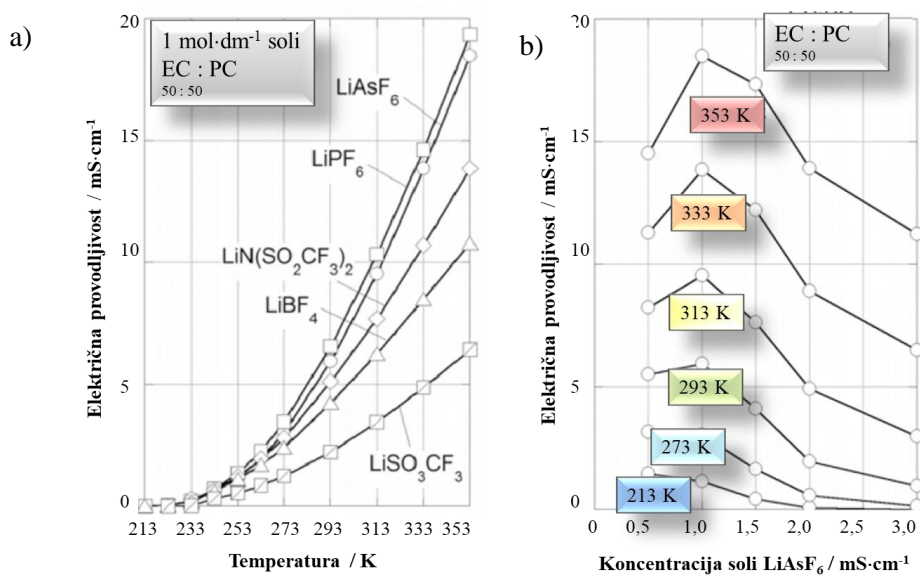
Slika 2.42. Anjoni litijumovih soli koje se koriste za litijum-jonske baterije: a) $[AsF_6]^-$, b) $[PF_6]^-$, c) $[ClO_4]^-$, d) $[BF_4]^-$, e) $[SO_3CF_3]^-$ i f) $[N(SO_2CF_3)_2]^-$

Stabilnost $LiNTf_2$ soli se zasniva na rezonantnim strukturama $[NTf_2]^-$ anjona. Na Slici 2.17 je prikazana delokalizacija negativnog naelektrisanja preko $-SO_2-N-SO_2-$ anjonske strukture [314]. Usled toga se $[NTf_2]^- \cdots Li^+$ koordinacija odvija preko atoma kiseonika sa Li^+ jonom [314]. Zbog delokalizovanog negativnog naelektrisanja $[NTf_2]^-$ anjon obezbeđuje visoku hemijsku inertnost prema komponentama litijum-jonske ćelije [315].

Pored toga, so $LiNTf_2$ se dobro rastvara u velikom broju protičnih i aprotičnih rastvarača [316], hidrolitički je stabilna [308-314] i ima visoku termičku stabilnost ($T_{dekompozicije} = 633,15$ K) [308]. Međutim, širu komercijalizaciju soli $LiNTf_2$ u litijum-jonskim baterijama limitira nemogućnost formiranja pasivnog aluminijumskog(oksi-)fluoridnog sloja na aluminijumskom strujnom kolektoru i zbog toga ne može da spreči njegovu koroziju [317-320]. Postoje dva razloga za to - prvi je taj što je so $LiNTf_2$ suviše stabilna i ne može da obezbedi fluoridne anjone za formiranje zaštitnog površinskog sloja aluminijum(oksi-)fluorida [321,322]. Drugi razlog je to što se na početku formirani kompleks $Al(NTf_2)_3$ ponovo rastvara u elektrolitima na bazi karbonata [322].

Međutim, primena elektrolita na bazi EC sa visokim koncentracijama soli $LiNTf_2$ (na primer 3:1 ili 2:1 odnos molova EC i $LiNTf_2$) ne dovodi do korozije aluminijumskog strujnog kolektora [320]. Takođe, utvrđeno je nizom eksperimenata da jonske tečnosti na bazi *bis*(trifluorometilsulfonyl)imidnog anjona (sa ili bez soli $LiNTf_2$) ne doprinose koroziji aluminijumskog strujnog kolektora [320]. Ovakav pronalazak ukazuje da je moguće da se nastavi i proširi primena termički visoko stabilnih soli, kao što je $LiNTf_2$ jer bi na taj način bila obezbeđena sigurnost baterija.

Brojna istraživanja su sprovedena u cilju biranja optimalne koncentracije litijumove soli za mešanje sa rastvaračem i dobijanja elektrolita koji bi se pokazao pogodan za primenu u litijum-jonskim baterijama (Slika 2.43a, Tabela 2.7). U skladu sa dosadašnjim istraživanjima [317-320], koncentracije soli litijuma, $c(\text{litijumova so}) = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ i $c(\text{litijumova so}) = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, su se pokazale kao optimalne (Slika 2.43b) u širokom opsegu temperatura.

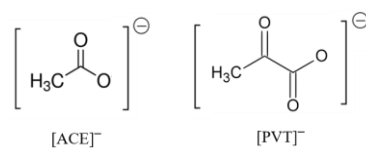


Slika 2.43. Vrednosti električne provodljivosti: a) različitih soli litijuma u zavisnosti od temperature i b) soli LiAsF₆ u zavisnosti od koncentracije na različitim temperaturama

Tabela 2.7. Temperature dekompozicije litijumovih soli i vrednosti električne provodljivosti u različitim rastvaračima [304,308,316]

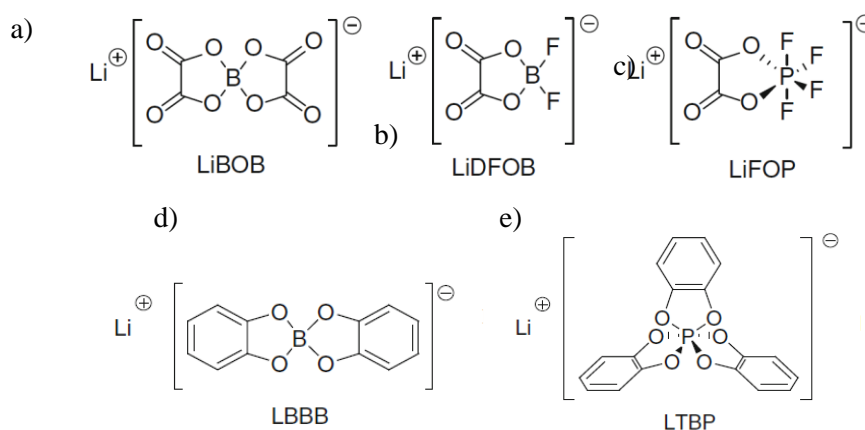
Litijumova so	Struktura	$T_{\text{dekompozicije}} / \text{K}$	Električna provodljivost mS·cm ⁻¹ $c(\text{Li-soli}) = 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}, T = 298,15 \text{ K}$				
			PC/DME	PC/EMC	GBL	EC/DMC	PC
	LiClO ₄	509,15	13,5	6,26	-	8,4	5,6
	LiAsF ₆	613,15	14,8	-	10,5	11,1	5,7
	LiBF ₄	566,15	9,5	3,7	7,3	4,9	3,4
	LiPF ₆	473,15	15,3	9,3	11,6	10,7	5,8
	LiFSI	507,15	6,1	-	-	-	1,7
	LiNTf ₂	633,15	12,6	7,6	9,2	9,0	5,1

U cilju izbegavanja uporebe visokofluorisanih anjona litijumovih soli, ispitivanja su se proširila na upotrebu soli sa organskim anjonima, kao što su acetat i piruvat (Slika 2.44). Kako je njihova termička stabilnost veoma niska, sem u nekoliko патенata [321,322], nisu značajnije ispitivani za upotrebu u litijum-jonskim baterijama.



Slika 2.44. Litijumove soli koje se koriste za litijum-jonske baterije sa organskim anjonima: a) [acetat]⁻ i b) [piruvat]⁻

U istraživanjima potencijalne primene novosintetisanih litijumovih soli u litijum-jonskim baterijama se koristi litijum *bis*(oksalato)borat (LiBOB) (Slika 2.45) [323,324]. Ova so ima slabo koordinišući anjon što je posledica delokalizacije negativnog naelektrisanja između 6 kiseonikovih atoma, (u dve oksalatne grupe) na anjonu. Ova so može da formira SEI na grafitnoj anodi, rezultujući sa poboljšanom stabilnošću cikliranja litijum-jonske ćelije. Sintetisana je sa ciljem povećanja termičke stabilnosti, koja dostiže $T_{\text{dekompozicije}} = 573,15$ K. Međutim, LiBOB ne pokazuje zadovoljavajuću širinu elektrohemijskog prozora u odnosu na Li/Li⁺ zbog oksidacije oksalatnog dela anjona. Istraživanja su pokazala da se ova so slabo rastvara u acikličnim organskim karbonatima, posebno acikličnim karbonatima [323,324]. Takođe, so je osetljiva na prisustvo vlage pri čemu se izdvaja borna kiselina.



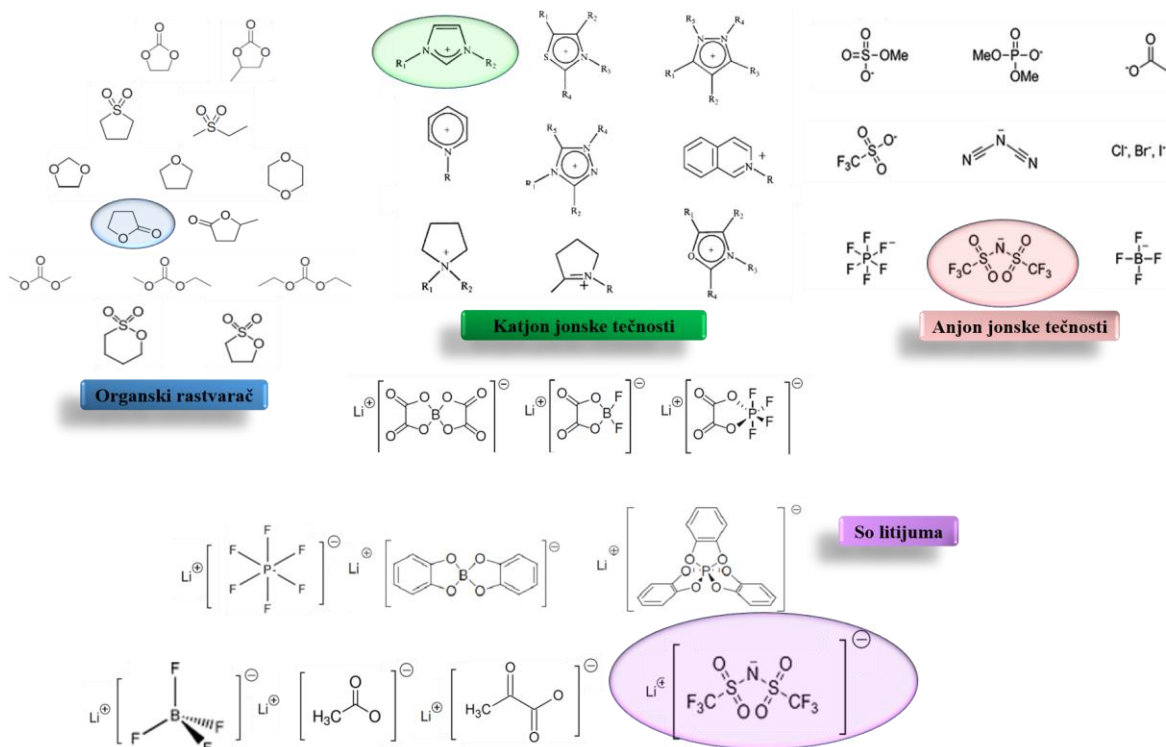
Slika 2.45. Kompleksne litijumove soli koje se koriste za litijum-jonske baterije sa anjonima: a) [BOB]⁻, b) [DFOB]⁻, c) [FOP]⁻, d) [BBB]⁻ i e) [TBP]⁻

U cilju povećanja rastvorljivosti u acikličnim karbonatima, so LiBOB je strukturno modifikovana sintezom dve nove soli, litijum difluoro(oksalato)borata (LiDFOB) i litijum tetrafenilborata (LiFOP). Bila je to ideja *U.S. Army Research Lab*-a, sa ciljem da novosintetisane soli poseduju strukturne elemente LiBOB-a i LiBF₄, odnosno LiBOB-a i LiBF₆ (Slika 2.45) [325-328]. Ove dve soli su pokazale bolju rastvorljivost u acikličnim karbonatima u odnosu na LiBOB. Takođe, dobijene su i veće vrednosti električne provodljivosti u elektrolitima u kojima su rastvorene, čak i u odnosu na elektrolite sa LiPF₆. Formiraju SEI na grafitnoj anodi. Međutim, njihova mana je što ne mogu da doprinesu formiranju pasivnog aluminijumskog(oksi-)fluoridnog sloja na aluminijumskom strujnom kolektoru i zbog toga ne mogu da spreče njegovu koroziju.

Urađena su i detaljna istraživanja litijum *bis*(1,2-benzendiolat(2-)-O,O')borata (LiBBB) i litijum *tris*(1,2-benzendiolat(2-)-O,O')fosfata (LiTBP). Utvrđeno je da navedene soli imaju visoku rastvorljivost u aprotičnim rastvaračima, ali je njihova oksidativna stabilnost niska. Isto važi i nisku termičku stabilnost, koja je manja od $T = 473,15$ K [329,330]. Rastvorljivost ovih litijumovih soli u mnogim organskim rastvaračima je slaba i imaju komplikovan sintetski put što je limitiralo njihova šira istraživanja za upotrebu u litijum-jonskim baterijama.

II.2.10. Izbor optimalnih binarnih smeša JT i organskih rastvarača za litijum-jonske baterije

Intermolekulske interakcije u smešama jonskih tečnosti i molekulskih rastvarača i njihova potencijalna primena kao elektrolita u litijum-jonskim baterijama (Slika 2.46) ispitivane su u naučnoj literaturi primenom različitih tehnika. Neke od njih su denzitometrija, viskozimetrija, konduktometrija, merenje širine elektrohemijskog prozora, infracrvena spektroskopija, NMR spektroskopija, *Raman*-ska spektroskopija i primena računarskih simulacija [331-335].



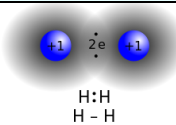
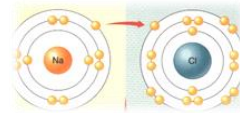






Slika 2.46. Odabir molekuskog rastvarača, katjona i anjona jonske tečnosti i litijumove soli koje pokazuju najoptimalnija svojstva za pravljenje elektrolita

Na osnovu svih dosada opisanih molekulskih rastvarača, jonskih tečnosti i soli litijuma, zaključuje se da su najvažniji kriterijumi prilikom izbora za primenu u elektrolitima litijum-jonskih baterija njihova hemijska, elektrohemijaska i termička stabilnost. Istaknut je GBL kao pogodan organski rastvarač zbog širokog temperaturnog opsega u kom se nalazi u tečnom agregatnom stanju i relativno niske cene (podpoglavljje II.2.5.5.3). Imidazolijumov katjon u kombinaciji sa hidrolitički i elektrohemijski stabilnim anjonom, kao što je $[\text{NTf}_2]^-$ može da gradi elektrohemijski stabilne jonske tečnosti (podpoglavljje II.1.3). So LiNTf_2 se pokazala kao superiornija sa aspekta hemijske, termičke i elektrohemijske stabilnosti u odnosu na sve dosada spomenute litijumove soli (podpoglavljje II.2.10). Optimizacijom i pravilnim izborom odgovarajuće binarne smeše jonska tečnost + molekulski rastvarač (Slika 2.46) može se postići stabilizacija svake od komponenata elektrolita interakcijama koje međusobno formiraju. Samim tim mogu da se poboljšaju elektrohemijske performanse litijum-jonskih baterija komponenata kao elektrolita, i što je još važnije, znatno poboljša bezbednost njihovog korišćenja.

II.3. Međumolekulske interakcije

Sile koje deluju između molekula u velikoj meri utiču na ponašanje molekula bez obzira o kojem agregatnom stanju se radi. Sile koje postoje kada nema preklapanja orbitala ili razmene elektrona su međumolekulske interakcije. Po intezitetu, međumolekulske interakcije su slabije od sila koje učestvuju u hemijskoj vezi, ali imaju veliki značaj zato što utiču na fizička svojstva jedinjenja. Primera radi, utiču na odstupanje od idealnog stanja kod gasova i rastvora, površinski napon, viskoznost i drugo. Poznate su sledeće vrste interakcija: jon-jon, jon-dipol, *van der Waals*-ove sile (dipol-dipol, dipol-indukovani dipol, *London*-ove disperzione sile, vodonične veze) i hidrofobne interakcije (Tabela 2.8).

Tabela 2.8. Energije različitih tipova veza i međumolekulskih interakcija

Tip veze ili međumolekulske interakcije	Primeri ostvarivanja veza ili međumolekulskih interakcije	Energija (kJ·mol ⁻¹)
Kovalentna veza		150-1100
Jon-jon interakcije		250-600
Jon-dipol interakcije		20-60
Dipol-dipol interakcije		1-20
Jon-indukovani dipol interakcije		1-15
Dipol-indukovani dipol interakcije		1-10
Disperzione <i>London</i> -ove sile		0,05-40
Vodonična veza		20-40

II.3.1. Dipol-dipol interakcije

Dipol-dipol interakcije se odnose na molekule sa stalnim dipolnim momentom i odnose se na polarne molekule. Molekuli sa stalnim dipolnim momentom imaju svoju polarizabilnost pod dejstvom električnog polja. Tako polarni molekuli imaju dve vrste polarizacije:

- a) polarizaciju orijentacije (P_o) koja zavisi od temperature:

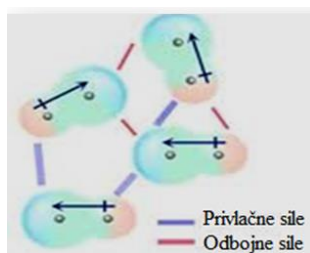
$$P_D = \frac{4}{3} \pi N_A \alpha \quad (2.1)$$

b) polarizaciju distorzije (P_d) koja ne zavisi od temperature

$$P_o = \frac{4}{3} \pi N_A \left(\frac{\mu^2}{3kT} \right) \quad (2.2)$$

gde su k – Boltzmann–ova konstanta i T – termodinamička temperatura.

Da bi došlo do privlačenja između polarnih molekula, njihovi dipolni momenti treba da se pogodno orijentišu. Pogodna orijentacija je ukoliko se postave suprotnim polovima jedan prema drugom, što znači da ove interakcije zavise od geometrije molekula (Slika 2.47).



Slika 2.47. Grafički prikaz dipol-dipol interakcija

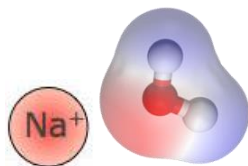
Često se nazivaju *Keesom*-ove sile. Ako se privlače raznorodni molekuli sa dipolnim momentima μ_1 i μ_2 , srednja energija privlačenja između molekula za dipol-dipol interakcije prema *Keesom*-u glasi:

$$E_{d-d} = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6 kT} \quad (2.3)$$

gde su ϵ_0 – permitivnost vakuuma, k – Boltzmann–ova konstanta i T – termodinamička temperatura. Haotično Braunovsko (*Brown*-ovsko) kretanje molekula raste sa temperaturom. Toplotno kretanje molekula se suprotstavlja orijentaciji dipola, što za posledicu ima smanjenje dipol-dipol interakcija među molekulima. Napolarni molekuli imaju samo polarizaciju distorzije.

II.3.2 Jon-dipol interakcije

Molekul je polaran i definisan je vektorom dipolnog momenta kada se centri pozitivnog i negativnog naelektrisanja u molekulu ne poklapaju. Nenaelektrisani molekul može imati električni dipolni moment. Jon-dipol interakcije su interakcije između jona i molekula koji ima električni dipolni momenat (Slika 2.48).



Slika 2.48. Grafički prikaz jon-dipol interakcija na primeru katjonskog surfaktanta i molekula vode

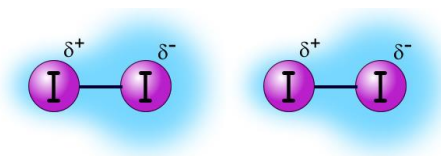
Sile mogu biti privlačne ili odbojne, u zavisnosti od orijentacije molekula. *Van der Waals*-ove sile formiraju slabe veze između molekula. Privlačne *van der Waals*-ove sile između atoma ili molekula proporcionalne su $1/r^6$, gde je r rastojanje između čestica. Potencijal koji se koristi za opisivanje *van der Waals*-ovih sila je *Lennard-Jones*-ov potencijal, koji je dat jednačinom (2.4):

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.4)$$

Konstanta ε je karakteristična energija interakcije među česticama. Rastojanje između dva atoma (ili molekula) kada je $\varphi(r) = 0$ je karakteristični prečnik molekula.

II.3.3. London-ove disperzione sile

Postoje i slučajevi u kojima se nepolarni molekuli uzajamno privlače (alkani, halogeni i dr.). Ovaj tip *van der Waals*-ovih sila, *London*-ove ili disperzione sile opisuju se trenutnim ili virtuelnim dipolima. Susedni trenutni dipoli se orijentišu i suprotnim krajevima privlače (Slika 2.49). Usled stalnog kretanja elektrona, trenutni dipoli će oscilovati nekom frekvencijom pri čemu će njihovo oscilovanje biti fazno usklađeno. Ovim se tumači disperziono privlačenje, koje je univerzalno (postoji kod svih molekula, direktno proporcionalno veličini molekula) i aditivno.



Slika 2.49. Grafički prikaz London-ovih disperzionih sila

London-ove disperzione sile spadaju među najslabije interakcije. Usled delovanja disperzionih sila, energija privlačenja koja nastaje može se izraziti jednačinom (2.5):

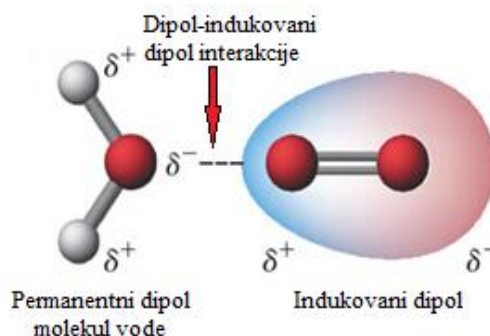
$$E = -k \frac{\alpha^2}{r^6} \quad (2.5)$$

gde je α – polarizabilnost, r – rastojanje između čestica među kojima deluju *London*-ove sile, k – konstanta proporcionalnosti slična za veliki broj molekula i iznosi $1,8 \cdot 10^{-17}$ J.

II.3.4. Dipol-indukovani dipol interakcije

Ako molekul nije polaran, tj. ne poseduje stalni dipolni momenat, u prisustvu spoljašnjeg električnog polja može postati polaran. Naime, električno polje prinudno razdvaja centre naelektrisanja i indukuje dipolni momenat u molekulu. Indukovani dipolni momenat zavisi kako od jačine polja, tako i od lakoće sa kojom se razdvajaju centri naelektrisanja u molekulu, koju izražava indukciona polarizabilnost molekula. Međutim, ako se privlače

polaran i nepolaran molekul, to se ostvaruje zahvaljujući indukciji dipolnog momenta u nepolaranom molekulu. Kao i električno polje, tako i polaran molekul svojim električnim poljem indukuje dipolni momenat u nepolaranom molekulu i dolazi do privlačenja (Slika 2.50).



Slika 2.50. Grafički prikaz dipol–indukovani dipol interakcija na molekulu vode i molekula kiseonika

Debye-ovo ili indukciono privlačenje ima energiju datu sledećim izrazom:

$$E_{ind} = -\frac{2\alpha\mu^2}{4\pi\epsilon_0 r^6} \quad (2.6)$$

gde su μ – dipolni momenat polarnog molekula, r – rastojanje između polarnog molekula i nepolarnog molekula, ϵ_0 – permitivnost vakuuma, α – polarizabilnost molekula u kome se indukuje dipol. Za razliku od orijentacionih dejstava dipol-dipol interakcija, indukcione sile ne zavise od temperature.

II.3.5. Vodonične veze

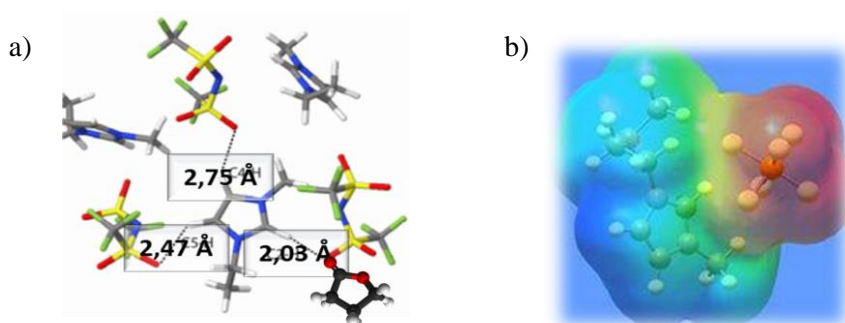
Vodonične veze su veze između dva atoma ostvarene preko vodonikovog atoma, pa se ranije nazivala i vodonični most. Dakle, vodonikov atom je kolinearano sa atomima A i B: A–H···B. Da bi došlo do obrazovanja vodonične veze, atom A za koji je vodonik vezan hemijskom vezom mora biti elektronegativniji od vodonika (F, O, N, Cl, S i dr.). Kada je reč o proton akceptorskom atomu ili grupi B, izbor se sužava na F, O i N atome i delokalizovane elektronske sisteme organskih molekula [336]. Evidentno je da proton akceptorski atom ili grupa mora da ima mali radijus kako bi vodonik mogao prići na potrebno, kratko rastojanje za obrazovanje vodonične veze. Energije različitih tipova vodoničnih veza su predstavljene u Tabeli 2.9. To su ekstremne dipol–dipol interakcije.

Tabela 2.9. Energije različitih tipova vodoničnih veza

Tip veze	Energija veze (kJ·mol ⁻¹)
F – H ··· F	29
O – H ··· O	25-33
O – H ··· N	29
N – H ··· F	21
N – H ··· O	8-17
N – H ··· N	8-17

Vodonične veze su deset puta jače interakcije od dipol-dipol interakcija i od *London*-ovih disperzionih sila, a 100 puta slabije od jačine kovalentne veze, čije su energetske vrednosti date u Tabeli 2.8. Vodonična veza se može uspostaviti unutar jednog molekula ili između dva molekula.

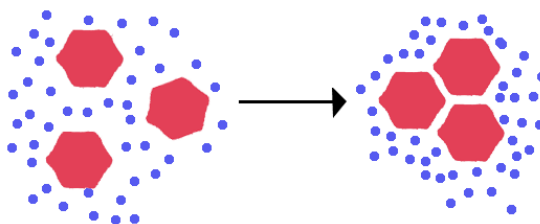
Kao što je prikazano na Slici 2.51a, formirana vodonična veza između vodonika vezanog za C2 ugljenikov atom imidazolijumovog katjona jonske tečnosti i karbonilne funkcionalne grupe molekula γ -butirolaktona, jeste intermolekulska vodonična veza usled obrazovanja iste između navedenog jona i molekula. Ukoliko dolazi do formiranja vodonične veze unutar jednog molekula, npr. katjonskog i anjonskog konstituenta jonske tečnosti [C₄C₁im][PF₆] (Slika 2.51b), tada se radi o intramolekularnoj vodoničnoj vezi.



Slika 2.51. Grafički prikaz: a) intermolekulske i b) intramolekulske vodonične veze

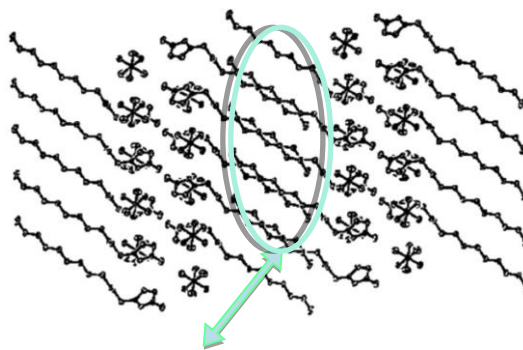
II.3.6. Hidrofobne interakcije

Hidrofobni molekuli su nepolarni molekuli, koji najčešće sadrže duge lance sastavljene od ugljovodonika, koji ne intereaguju sa molekulima vode. Nepolarni molekuli (kao na primer masna kapljica) imaju tendenciju da se drže zajedno, tj. da se ne distribuiraju u vodenom medijumu, pa na taj način imaju minimalan kontakt sa vodom. Kada kapljica masti dospe u vodu, vodonične veze između molekula vode se raskidaju praveći prostor za nepolarnu supstancu. Proces raskidanja vodoničnih veza je praćen snižavanjem toplote sistema, tj. javlja se endotermnost sistema. Molekuli vode bivaju deformisani u odnosu na hidrofobne molekule, pa teže da ponovo uspostave vodonične veze oko nepolarnog molekula gradeći na taj način klatrat. Hidrofobni molekuli postaju uređeniji, jer teže da što manje naruše vodonične veze (Slika 2.52). Molekuli vode koji okružuju hidrofobni molekul su uređeniji, obrazuju tzv. klatrat, i na taj način dolazi do smanjenja entropije sistema.



Slika 2.52. Grafički prikaz hidrofobnih interakcija i formiranje „kaveza“ molekula vode oko hidrofobnih delova molekula

Posmatrajući Sliku 2.53, uočava se da molekul jonske tečnosti, 1-dodecil-3-metilimidazolijum heksafluorofosfata, $[C_{12}mim][PF_6]$, usled posedovanja dugačkih hidrofobnih alkil lanaca između sebe ostvaruju hidrofobne interakcije. Primećeno je da polarni deo ovog agregata ima mrežastu trodimenzionalnu strukturu jonskih kanala [337], dok je nepolarni deo odgovoran za rastvaranje nepolarnih jedinjenja. Ovakva struktura je uzrok ponašanja jonskih tečnosti sa dugačkim alkil lancima kao veoma dobrih površinski aktivnih materija [338,339].



Hidrofobne interakcije

Slika 2.53. Grafički prikaz hidrofobnih interakcija usled posedovanja dugačkih ugljovodoničnih nepolarnih supstituenata

II.4. Idealni i realni rastvori

Idealan rastvor predstavlja rastvor kod koga su međumolekulske interakcije približno iste između molekula u čistom stanju (rastvorene supstance i rastvarača), kao i u smeši. Komponente koje imaju slična fizičko-hemijska svojstva (molekuli slične veličine, strukture, molarne mase, polarnosti) čine idealne rastvore tako da se svaka komponenta ponaša kao da je okružena molekulima sopstvene vrste.

Pri određenoj temperaturi i pritisku prilikom mešanja ovakvih rastvora, krajnja zapremina jednaka je zbiru polaznih zapremina, a dodatna molarna zapremina je:

$$V^E=0.$$

Pri istim uslovima, idealni rastvor se gradi bez toplotnog efekta mešanja, pa je vrednost dodatne entalpije mešanja:

$$H^E=0.$$

Obrazovanje idealnih rastvora nije praćeno ni promenom zapremine ni nekim toplotnim efektom. Sve termodinamičke jednačine koje važe za idealne smeše mogu se primeniti na idealan rastvor. Primeri komponenata koje mogu da čine ovakve rastvore su izomerna jedinjenja, optički antipodi, *n*-heksan i *n*-heptan, etilbromid i etiljodid, *n*-butilhlorid i *n*-butiljodid.

Neidealni rastvori su rastvori kod kojih se međumolekulske sile između konstituenata u rastvoru znatno razlikuju od onih kada su u čistom stanju. Neidealne rastvore čine komponente koje se znatno razlikuju po svojim fizičko-hemijskim svojstvima kao što su polarnost, dužina ugljovodoničnog niza, unutrašnji pritisak i sl. Merilo neidealnosti rastvora se potvrđuje odstupanjem ovih vrednosti od nule. U realnim rastvorima osnovne čestice su homogeno raspoređene, ali energetske nisu ravnopravne. Ako se u ovakvom sistemu nalaze, na primer, dve komponente, zbog različitog sadržaja energije, sila kojom se privlače dve čestice čiste komponente može znatno da se razlikuje od sile između raznorodnih čestica. Svaka komponenta koja je u sistemu vezana ovakvim uticajima, menja svoj energetski nivo i svoju sposobnost za neki termodinamički proces.

U realnim rastvorima, interakcije među prisutnim česticama nisu jednake, i ispunjava uslov da su:

$$V^E \neq 0 \text{ i } H^E \neq 0.$$

Sastav i svojstva realnih rastvora su funkcije parcijalnih molarnih veličina.

II.4.1. Parcijalne molarne veličine

Ukoliko je količina supstance u sistemu promenljiva, zbog razmene materije između sistema i okoline, zbog ireverzibilne hemijske reakcije ili ireverzibilne razmene između faza sistema, potrebno je za definisanje stanja sistema ili promena u njemu uzeti u obzir i broj molova, što se čini kroz novu promenljivu parcijalnu molarnu veličinu. Ekstenzivne veličine stanja sistema kao što su entalpija, entropija, *Gibbs*-ova energija i druge zavise od sastava

sistema, kao i od intezivnih parametara sistema (pritiska, temperature i zapremine). Generalno, povećanje zapremine višekomponentnog sistema pri dodatku 1 mola jedne od komponenata će se razlikovati od njene molarne zapremine i zavisice od sastava sistema.

Mala promena neke ekstenzivne veličine X sa količinom komponenata sistema, pri konstantnom pritisku i temperaturi (što su najčešći uslovi odigravanja nekog procesa), može se prikazati sledećom jednačinom:

$$(dX) = \left(\frac{\partial X}{\partial n_1} \right)_{p,T,n_2,n_3} dn_1 + \left(\frac{\partial X}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1,n_3} dn_2 + \left(\frac{\partial X}{\partial n_3} \right)_{p,T,n_1,n_2} dn_3 \quad (2.7)$$

gde su:

$$\left(\frac{\partial X}{\partial n_i} \right)_{p,T,n,j \neq i} - \text{parcijalna molarna veličina komponente 1(2,3)}$$

p – pritisak,

T – apsolutna temperatura,

$n_1, n_2, i n_3$ – količine komponenti 1, 2 i 3.

Promena ekstenzivne veličine X pri konstantnom pritisku i temperaturi pri dodatku 1 mola komponente i tako velikoj količini sistema da ne dolazi do promene sastava sistema naziva se parcijalna molarna veličina. Jednačina za sistem od tri komponente može se napisati u sledećem obliku:

$$dX = X_1 dn_1 + X_2 dn_2 + X_3 dn_3 \quad (2.8)$$

Parcijalna molarna veličina komponente 1(2,3), $X_{1(2,3)}$, predstavlja priraštaj ekstenzivne veličine X , kada se sistemu pri $p = \text{const}$ i $T = \text{const}$ doda infinitezimalna količina komponente 1(2,3), preračunata na dodatak jednog mola ove komponente. Stoga se može napisati jednačina:

$$X = n_1 X_1 + n_2 X_2 + n_3 X_3 \quad (2.9)$$

Totalnim diferenciranjem poslednje jednačine infinitezimalna promena X dobija se i u obliku:

$$dX = n_1 dX_1 + X_1 dn_1 + n_2 dX_2 + X_2 dn_2 + n_3 dX_3 + X_3 dn_3 \quad (2.10)$$

Oduzimanjem jednačine (2.8) od (2.10), dobija se *Gibs-Duhem*-ova jednačina:

$$n_1 dX_1 + n_2 dX_2 + n_3 dX_3 = 0 \quad (2.11)$$

Na osnovu ovih jednačina se uviđa važno svojstvo parcijalnih molarnih veličina, a to je da u sistemu na određenim p i T , u kome dolazi do promene sastava sistema, promene parcijalnih molarnih veličina nisu nezavisne.

U idealnim sistemima parcijalne molarne veličine su jednake odgovarajućim molarnim veličinama komponente sistema u čistom stanju, dok su kod realnih sistema parcijalne molarne veličine svih ekstenzivnih funkcija zavisne od sastava sistema i razlikuju se od vrednosti za čiste komponente [340].

Parcijalne molarne zapremine

Parcijalne molarne zapremine komponentata binarne smeše zavise od sastava smeše i menjaju se od vrednosti za jednu čistu komponentu do vrednosti za drugu čistu komponentu. Parcijalna molarna zapremina komponente je promena zapremine rastvora kada se određeni broj molova te komponente doda beskonačno velikoj količini smeše određene koncentracije. Parcijalna molarna zapremina nije obavezno jednaka zapremini jednog mola čiste komponente. Ona je beskonačno mala promena zapremine koja nastaje kada se beskonačno mala količina određene supstance doda konačnoj količini rastvora određene koncentracije. Interakcije komponentata smeše mogu da se razlikuju od interakcija u čistim komponentama. Kako okruženje svakog molekula u smeši zavisi od sastava smeše, parcijalne molarne zapremine komponentata takođe zavise od sastava smeše. Kao posledica promene međumolekulskih interakcija termodinamička svojstva smeša menjaju se sa promenom sastava.

Zapremina binarne smeše koja se ponaša idealno jednaka je sumi zapremine čistih komponenti smeše i može se izraziti jednačinom:

$$V = n_1V_1^\circ + n_2V_2^\circ \quad (2.12)$$

gde je V_1° molarna zapremina čiste komponente 1 i V_2° molarna zapremina čiste komponente 2.

Za promenu zapremine realne binarne smeše pri konstantnim p i T važe sledeće jednačine:

$$dV = V_1dn_1 + V_2dn_2 \quad (2.13)$$

$$V = n_1V_1 + n_2V_2 \quad (2.14)$$

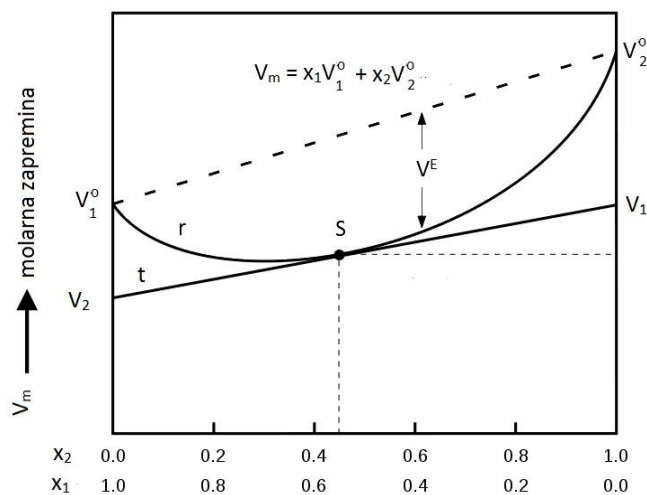
gde su V_1 i V_2 parcijalne molarne zapremine komponentata 1 i 2. Ove zapremine odgovaraju povećanju zapremine sistema (uz uslov da su p i T konstantni) pri dodatku jednog mola jedne komponente količini sistema dovoljno velikoj da se promene koncentracija ostalih komponenti mogu zanemariti. U realnim sistemima parcijalne molarne zapremine su funkcija koncentracije – svakom sastavu binarnog sistema odgovaraju određene vrednosti V_1 i V_2 .

Deljenjem poslednje jednačine sa $(n_1 + n_2)$ dolazi se do jednačine (2.15):

$$V_m = x_1V_1 + x_2V_2 \quad (2.15)$$

gde su V_m – zapremina jednog mola smeše, x_1 i x_2 molški udeli komponenata.

Zavisnost molarne zapremine od sastava sistema prikazana je na Slici 2.54. Isprekidanom linijom je prikazano ponašanje idealnog sistema. Molarne zapremine čistih komponenata, V_1^0 i V_2^0 su povezane linijom. Zavisnost molarne zapremine od sastava smeše za realan sistem je predstavljena linijom r . Kao što se vidi sa Slike 2.54, geometrijskim odnosima se mogu odrediti parcijalne molarne zapremine komponenata 1 i 2. Parcijalne molarne zapremine komponenata odgovaraju vrednostima odsečaka tangente t na ordinatnim osama, konstruisane u tački S koja predstavlja sastav sistema. Na osnovu merenja gustina smeša poznatih koncentracija ili poznatih molških udela se mogu eksperimentalno odrediti parcijalne molarne zapremine.



Slika 2.54. Grafički prikaz zavisnosti molarne zapremine binarne smeše od sastava sistema

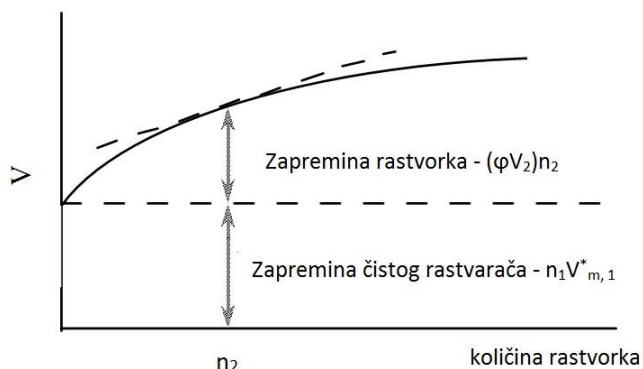
II.4.2. Prividna molarna zapremina

Prividna molarna zapremina neke komponente sistema povezana je sa njenom parcijalnom molarnom zapreminom u tom sistemu. Parcijalne molarne zapremine rastvarača i rastvorene supstance mogu se različito izraziti kada su u pitanju razblaženi rastvori. Za ukupnu zapreminu sistema, V , važi jednačina:

$$V = V_1^0 n_1 + (V_{\phi_2}) n_2 \quad (2.16)$$

gde je n_1 – količina čistog rastvarača, V_1^0 – molarna zapremina čistog rastvarača, n_2 – količina rastvorene supstance i V_{ϕ_2} – prividna molarna zapremina komponente 2. V_{ϕ_2} komponente 2 se odnosi na njenu parcijalnu molarnu zapreminu pri beskonačnom razblaženju. Kada je u pitanju beskonačno razblaženi rastvor, čestice rastvorene supstance sa svojim solvacionim sferama su u potpunosti okružene molekulima rastvarača. Prilikom dodatka male količine rastvarača u ovakav sistem, molekuli rastvarača će samo povećavati masu rastvarača između agregata od molekula rastvorene supstance sa svojim solvacionim sferama. U rastvorima

koji su koncentrovani, parcijalna molarna zapremina rastvarača više nije jednaka molarnoj zapremini čistog rastvarača. Zavisnost promene ukupne zapremine rastvora V od zapremine čistog rastvarača i prividne molarne zapremine rastvorene supstance je predstavljena na Slici 2.55.



Slika 2.55. Grafički prikaz zavisnosti ukupne zapremine smeše od zapremine čistog rastvarača i prividne zapremine rastvorka

II.4.3. Dodatna molarna zapremina

Razliku između realne zapremine, V^{real} , i idealne zapremine, V^{id} , na datom pritisku i temperaturi predstavlja dodatna molarna zapremina, V^E . Relacija između V^E , V^{real} i V^{id} se izražava jednačinom:

$$V^E = V^{real} - V^{id} \quad (2.17)$$

Deljenjem jednačine (2.17) sa ukupnim brojem molova komponenti u sistemu, dobija se izraz za dodatnu molarnu zapreminu:

$$V^E = V^{real} - V^{id} = x_1V_1^E + x_2V_2^E \quad (2.18)$$

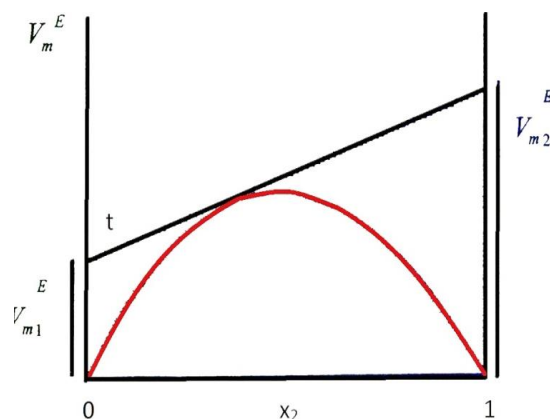
gde su: V^E – dodatna molarna zapremina, V^{realna} – realna molarna zapremina, V^{id} – idealna molarna zapremina, x_1 i x_2 – molski udeli komponente 1 i komponente 2 u binarnoj smeši, V_1^E i V_2^E – parcijalne dodatne molarne zapremine komponenti 1 i 2. Za dodatnu molarnu zapreminu *Gibbs-Duhem*-ova jednačina je:

$$dV^E = V_1^E dx_1 + V_2^E dx_2 \quad (2.19)$$

Iz jednačine (2.19) sledi:

$$\frac{dV^E}{dx_2} = (-V_1^E + V_2^E) \quad (2.20)$$

Na Slici 2.56 je predstavljena zavisnost dodatne molarne zapremine V^E od molskog udela komponente 2.



Slika 2.56. Grafički prikaz određivanja parcijalnog viška molarne zapremine metodom odsečka

Jednačina za pravu t sa Slike 2.56 je predstavljena:

$$V^E = V_1^E + \frac{dV^E}{dx_2} x_2 \quad (2.21)$$

Kombinacijom jednačina (2.20) i (2.21) dobija se jednačina:

$$V^E = V_1^E + (-V_1^E + V_2^E) x_2 \quad (2.22)$$

Dakle, parcijalne dodatne molarne zapremine čistih komponenti se mogu odrediti sa grafika metodom odsečka.

II.5. Električna provodljivost razblaženih rastvora

Da bi mogla da se rade proučavanja između jona jonske tečnosti i rastvarača neophodno je merenja raditi pri malim koncentracijama jonske tečnosti da bi se izbegao uticaj jon-jon interakcija. U cilju razumevanja jon-jon i jon-rastvarač interakcija u nekom binarnom sistemu, neophodno je odrediti parametre pri beskonačnom razblaženju [341,342]. Pri beskonačnom razblaženju jon-jon interakcije su zanemarljive. Međutim, kako su ta merenja često veoma komplikovana i limitirana preciznošću same aparature (mogućnost preciznog termostiranja i sl.) najčešće se radi ekstrapolacija važnih fizičko-hemijskih svojstava pri beskonačnom razblaženju. Veličine koje se dobijaju ekstrapolacijom na beskonačno razblaženje su karakteristične za određeni jon i rastvarač na određenoj temperaturi i imaju aditivna svojstva. Ekstrapolisane vrednosti na beskonačno razblaženje kao što je molarna provodljivost pri beskonačnom razblaženju, Λ_0 , omogućava izračunavanje konstanti asocijacije soli u nekom rastvaraču, što je od velike važnosti za njegova transportna svojstva [343].

Do danas je poznato mnogo teorijskih modela za određivanje granične molarne provodljivosti, Λ_0 , i konstanti asocijacije, K_A^0 , slabih elektrolita. Jedan od najčešće primenjenih modela je tzv. lcCM model (*Low-concentration chemical model*) razvijen od strane *Barthel*-a i saradnika [344,345].

Ovaj model je korišćen za ispitivanje različitih binarnih smeša jonskih tečnosti i molekuskog rastvarača i koristi set jednačina:

$$\frac{A_m}{\alpha} = A_0 - S\alpha c^{1/2} + E\alpha c \ln(\alpha c) + J_1\alpha c - J_2(\alpha c)^{3/2} \quad (2.23)$$

$$K_A^0 = \frac{1-\alpha}{\alpha^2 c (y'_{\pm})^2} \quad (2.24)$$

$$y'_{\pm} = \exp\left(-\frac{\kappa_d q}{1 + \kappa_d R}\right) \quad (2.25)$$

$$\kappa_d = 16\pi N_A q \alpha c \quad (2.26)$$

$$q = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon k_b T} \quad (2.27)$$

$$K_A^0 = 4\pi N_A \int_a^R r^2 \exp\left[\frac{2q}{r} - \frac{W_{\pm}^*}{k_b T}\right] dr \quad (2.28)$$

Gde je A_0 molarna provodljivost pri beskonačnom razblaženju, $(1-\alpha)$ je udeo suprotno naelektrisanih jona koji čine jonski par i K_A^0 je konstanta asocijacije (pri beskonačnom razblaženju). Koeficijenti aktiviteta slobodnih katjona, y'_{+} , i anjona, y'_{-} , su definisani kao, $(y'_{\pm})^2 = y'_{+} \cdot y'_{-}$; $-\kappa_D$ je *Debye*-ov parametar, e je naelektrisanje protona, ϵ je relativna permitivnost rastvarača, ϵ_0 je permitivnost vakuuma, T je temperatura u Kelvinima, k_B i N_A su *Boltzmann*-ova i *Avogadro*-va konstanta, respektivno. Iccm model računa za dva suprotno naelektrisana jona, r , koja se nalaze u opsegu $a \leq r \leq R$, gde je a minimalno rastojanje između katjona i anjona i R predstavlja njihovu udaljenost između koje se slobodno kreću u rastvoru. Koeficijenti koji su dati u programu učitano na računaru, S , E , J_1 i J_2 , su objašnjeni detaljnije u literaturi [344,345]. Koeficijenti S i E su definisani na osnovu podataka za gustinu, d_s , viskoznosti, η , i relativne permitivnosti, ϵ , čistog rastvarača. Koeficijenti J_1 i J_2 su funkcije parametra R .

Radijusi anjona i katjona jonske tečnosti su računati na osnovu literature i molekulskih simulacija. Radijus anjona je predstavljen kao a^- i iznosi 0,35 nm, dok su vrednosti za različite katjone $a^+ = 0,320$ nm za $[C_2mim]^+$, $a^+ = 0,325$ nm za $[C_4mim]^+$, $a^+ = 0,334$ nm za $[C_6mim]^+$ i $a^+ = 0,346$ nm za $[C_8mim]^+$. Vrednosti za a^- i a^+ odgovaraju dimenzijama anjona i različitih imidazolijumovim katjonima dobijenih na osnovu DFT proračuna. Na osnovu istraživanja rastvora elektrolita u različitim rastvaračima, proračun za dobijanje konstante asocijacije je zasnovan na relaciji:

$$R_{ij} = a_+ + a_- + n \cdot s \quad (2.29)$$

gde je s dužina orijentisanog molekula rastvarača (koji se nalazi između katjona i anjona) i n je konstanta. Vrednost za $s = 0,67$ nm za GBL je preuzeta iz literature [344]. Odabrana je konstantna vrednost za $n = 1$ prilikom analiziranja podataka dobijenih ovim istraživanjem.

II.6. Opšta svojstva ispitivanih supstanci

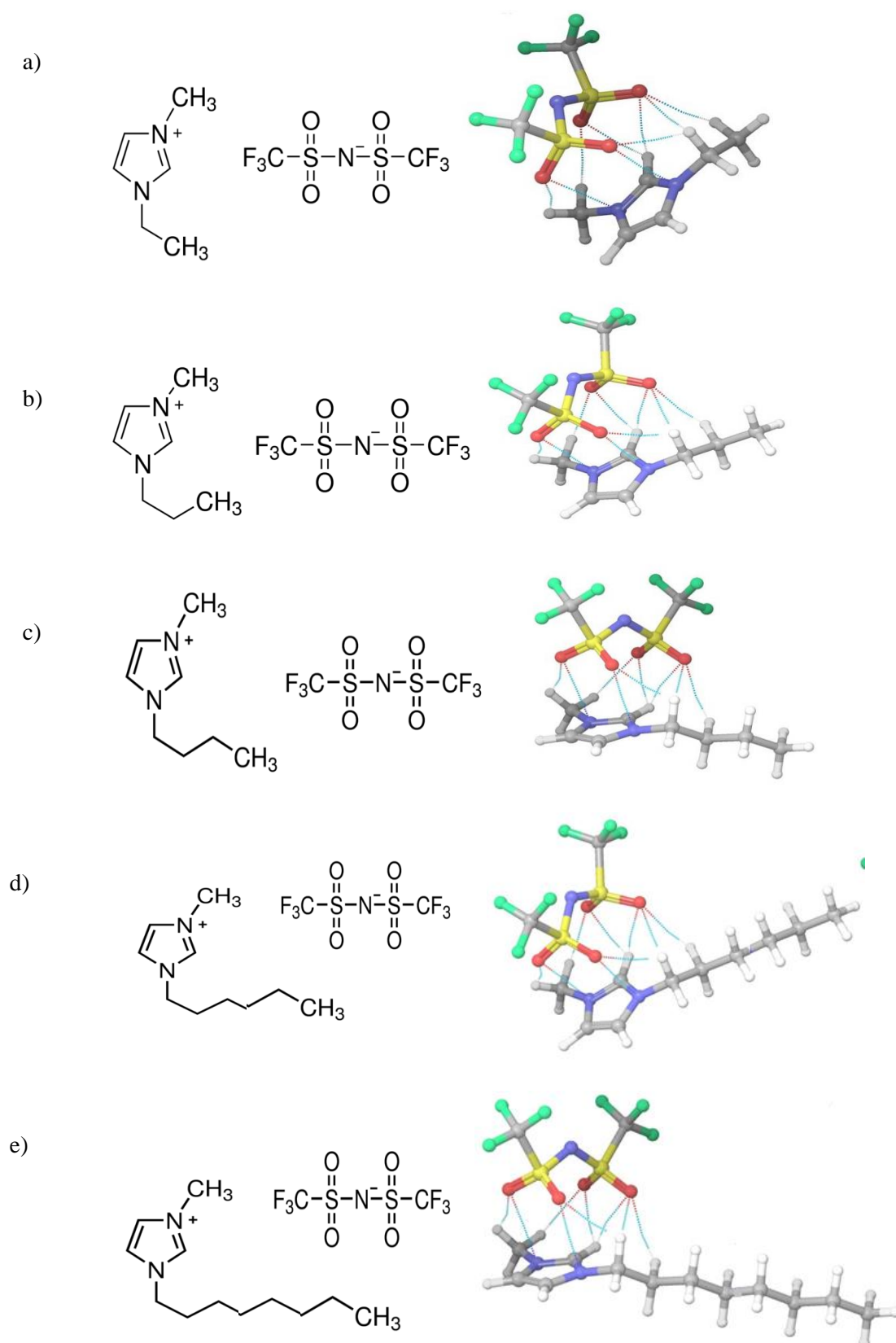
II.6.1. 1-alkil-3-metil-supstituisane imidazolijumove jonske tečnosti na bazi [NTf₂]⁻ anjona

Jonske tečnosti na bazi 1-alkil-3-metilimidazolijumovog katjona i *bis*(trifluorometilsulfonyl)imidnog anjona su najčešće ispitivane jonske tečnosti u naučnoj literaturi [9,37,251]. Neke od karakterističnih fizičko-hemijskih veličina ispitivanih 1-alkil-3-metilimidazolijum *bis*(trifluorometilsulfonyl)imidnih jonskih tečnosti prikazane su u Tabeli 2.10. Strukture ispitivanih jonskih tečnosti sa [NTf₂]⁻ anjonom date su na Slici 2.57.

Tabela 2.10. Fizičko-hemijski parametri 1-alkil-3-metilimidazolijum *bis*(trifluorometilsulfonyl)imidnih jonskih tečnosti na $T = 298,15\text{ K}$

Jonska tečnost	Molarna masa / g·mol ⁻¹	Tačka topljenja / K	Gustina / g·cm ⁻³	Viskoznost / mPa·s	Električna provodljivost / mS·cm ⁻¹
[C ₂ C ₁ im][NTf ₂]	391,31	256,15	1,518302	31,79	9,23
[C ₃ C ₁ im][NTf ₂]	405,34	260,15	1,474240	43,94	4,35
[C ₄ C ₁ im][NTf ₂]	419,36	270,15	1,434300	50,05	4,00
[C ₆ C ₁ im][NTf ₂]	447,42	272,15	1,371811	70,52	2,21
[C ₈ C ₁ im][NTf ₂]	475,47	274,15	1,320473	88,59	1,36

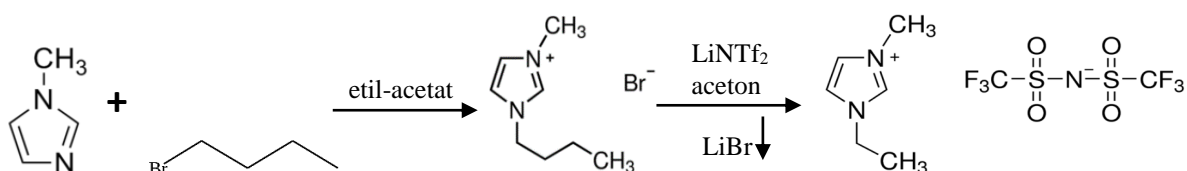
1-alkil-3-metilimidazolijum *bis*(trifluorometilsulfonyl)imidne jonske tečnosti su bezbojne tečnosti ili svetlo-žute boje. Jonske tečnosti sa manjim brojem ugljenikovih atoma u supstituentu se dobro rastvaraju u acetonitrilu, acetonu, dihlormetanu, metanolu i DMSO, dok su nerastvorljive u vodi, heksanu, etilacetatu, butil acetatu i dietil etru. Jonske tečnosti sa većim brojem ugljenikovih atoma u supstituentu se dobro rastvaraju u toluenu, acetonitrilu i dihlormetanu, dok su nerastvorljive u vodi, alkoholima i dietil etru.



Slika 2.57. Strukturna formula i optimizovana struktura jonske tečnosti: a) 1-etil-3-metilimidazolijum bis(trifluorometilsulfoni)imid, b) 1-metil-3-propilimidazolijum bis(trifluorometilsulfoni)imid, c) 1-butil-3-metilimidazolijum bis(trifluorometilsulfoni)imid, d) 1-heksil-3-metilimidazolijum bis(trifluorometilsulfoni)imid i e) 1-metil-3-oktilimidazolijum bis(trifluorometilsulfoni)imid

Sinteza 1-alkil-3-metilimidazolijum NTf₂ jonskih tečnosti

Sinteza ovih jonskih tečnosti odvija se u dve faze – prva faza je kvaternizacija *N*-atoma 1-metilimidazola sa alkil halogenidom, pri čemu nastaju odgovarajući imidazolijum katjoni (primer na Slici 2.58, 1-butil-3-metilimidazolijum bromid, [C₄C₁im][Br]). Sinteza se radi najčešće u etil-acetatu, uz mali višak isparljivije komponente (10%). Početne komponente za sintezu određene jonske tečnosti se rastvaraju u etil-acetatu, dok se finalno dobijena jonska tečnost ne rastvara. Druga faza je zamena halogenidnog anjona dodatkom LiNTf₂ u acetonu, pri čemu nastaje jonska tečnost 1-alkil-3-metilimidazolijum [C_nC₁im][NTf₂] dok se halogenidna so litijuma taloži. Tok i završetak reakcije mogu da se prate tankoslojnom hromatografijom. Nakon toga, reaktant koji je dodat u višku (i druge nečistoće) uklanjaju se ekstrakcijom pomoću etil-acetata. Višak rastvarača uklanja na povišenoj temperaturi i pod vakuumom. Sintetisane jonske tečnosti na taj način se suše 48 sati na $T = 353,15$ K u vakuumu ($p \approx 10$ Pa) [334].

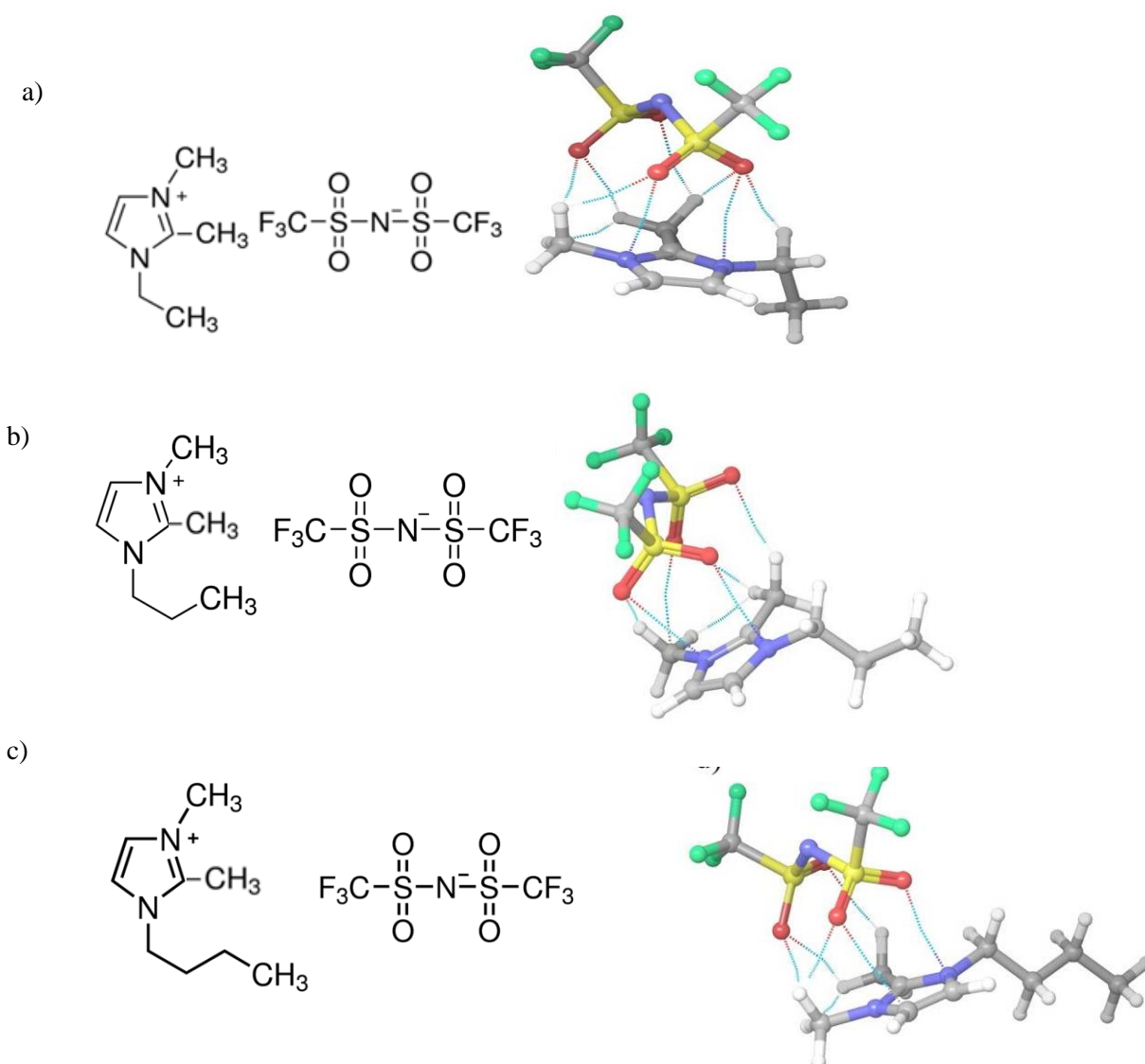


Slika 2.58. Sinteza jonske tečnosti 1-butil-3-metilimidazolijum bis(trifluorometilsulfonyl)imida

Temperatura i vreme reakcije sinteze zavise od upotrebljenog alkilhalogenida. Reaktivnost alkilhalogenida opada u nizu $I^- > Br^- > Cl^-$. S druge strane, povećanjem broja metil grupa opada njihova reaktivnost. U literaturi se navodi da je za reakciju 1-metilimidazola sa alkilhalogenidima neophodna temperatura $T = 353,15$ K i 2-3 dana da bi se reakcija odigrala do kraja [335]. Ista reakcija sa bromoalkanima se završava posle 24 časa i može se izvoditi na nižoj temperaturi $T = (323,15 - 333,15$ K). Reakcije sa jodoalkanima se često izvode na sobnoj temperaturi, ali je zbog osetljivosti jodida na svetlost neophodno zaštititi reakcioni sud.

II.6.2. 1-alkil-2,3-dimetil-supstituisane imidazolijumove jonske tečnosti na bazi [NTf₂]⁻ anjona

Jonske tečnosti na bazi 1-alkil-2,3-dimetilimidazolijumovog katjona u kombinaciji sa *bis*(trifluorometilsulfonyl)imidnim anjonom su manje ispitivane jonske tečnosti u naučnoj literaturi u poređenju sa njihovim 1-alkil-3-metilimidazolijumovim analogima (opisani u podpoglavljju II.6.1). Strukture ispitivanih jonskih tečnosti sa [NTf₂]⁻ anjonom date su na Slici 2.59. Neke od karakterističnih fizičko-hemijskih konstanti ispitivanih 1-alkil-2,3-dimetilimidazolijum *bis*(trifluorometilsulfonyl)imidnih jonskih tečnosti prikazane su u Tabeli 2.11.



Slika 2.59. Strukturna formula i optimizovana struktura jonske tečnosti: a) 1-etil-2,3-dimetilimidazolijum *bis*(trifluorometilsulfonyl)imid, b) 1,2-dimetil-3-propilimidazolijum *bis*(trifluorometilsulfonyl)imid i c) 1-butil-2,3-dimetilimidazolijum *bis*(trifluorometilsulfonyl)imid

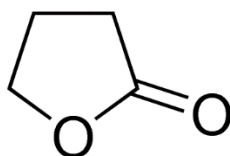
Sinteza ovih jonskih tečnosti je analogna prethodno opisanoj sintezi 1-alkil-3-metilimidazolijumovih jonskih tečnosti na bazi *bis*(trifluorometilsulfonyl)imidnog jona.

Tabela 2.11. Fizičko-hemijski parametri 1-alkil-2,3-dimetilimidazolijum *bis*(trifluorometilsulfonyl)imid-nih jonskih tečnosti na $T = 298,15\text{ K}$

Jonska tečnost	Molarna masa / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Tačka topljenja / K	Gustina / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Viskoznost / $\text{mPa}\cdot\text{s}$	Električna provodljivost / $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$
$[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$	403,31	288,15	1,491469	70,77	3,83
$[\text{C}_3\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$	417,34	290,15	1,454443	92,80	2,65
$[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$	432,36	293,15	1,419126	101,34	2,30

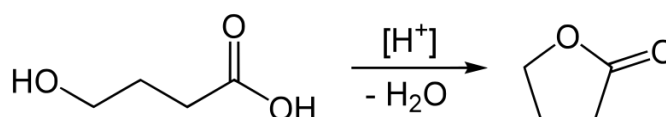
II.6.3. γ -butirolakton

γ -butirolakton (GBL) je ciklični estar sa širokom primenom u farmaciji, petrohemiji i proizvodnji pesticida. Predstavlja gradivne jedinice mnogih biološki aktivnih prirodnih proizvoda kao što su antileukemici, feromoni i komponente različitih aroma [346,347]. Biološki značaj GBL-a je pripisan njegovoj sličnosti sa cikličnim peptidima. Struktura GBL-a je prikazana na Slici 2.60.



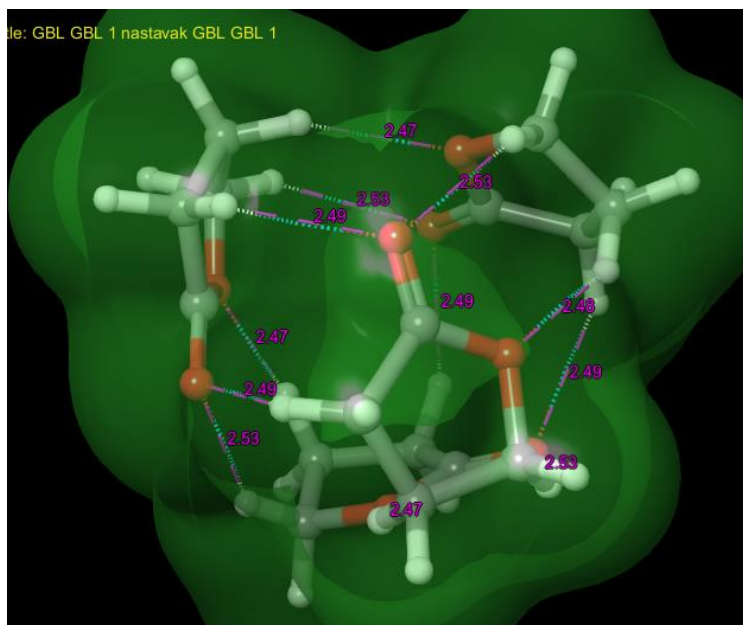
Slika 2.60. Strukturna formula γ -butirolaktona

GBL se industrijski proizvodi dehidrogenacijom 1,4-butandiola (Slika 2.61):



Slika 2.61. Sinteza γ -butirolaktona polazeći od 1,4-butandiola

U laboratorijskim uslovima se dobija oksidacijom tetrahidrofurana (THF) vodenim rastvorom natrijum-bromata. Na Slici 2.62 su prikazane interakcije između molekula γ -butirolaktona (optimizovana tetramerna struktura). Sa slike se vidi da dolazi do formiranja slabih vodoničnih veze između kiseonika polarne karbonylne grupe GBL-a i vodonika iz metilenske grupe. Ove vodonične veze grade jedan vid samoasocijata (multimera) između molekula GBL [347,348]. Pored ovih interakcija, prisutne su i jake dipol-dipol interakcije između ovih polarnih molekula.



Slika 2.62. Vodonične veze između molekula GBL

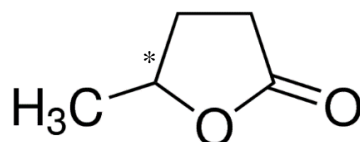
Krajem 80-ih godina 20. veka, uporedo sa razvojem litijum-jonskih baterija, raste interesovanje za GBL kao pogodnim rastvaračem za pripremu elektrolita. GBL je aprotični polarni rastvarač koji dobro rastvara soli litijuma. Nizak napon pare, netoksičnost, niska tačka topljenja i visoka tačka ključanja čine GBL atraktivnim za primenu u litijum-jonskim baterijama. Neke njegove fizicko-hemijske veličine date su u Tabeli 2.12.

Tabela 2.12. Fizičko-hemijski parametri γ -butirolaktona na $T = 298,15$ K

Rastvarač	Molarna masa / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Tačka topljenja / K	Tačka ključanja / K	Dipolni moment / D	Gustina / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Viskoznost / $\text{mPa}\cdot\text{s}$
GBL	86,09	230,15	477,15	4,27	1,124588	1,71

II.6.4. γ -valerolakton

Struktura γ -valerolaktona (GVL) prikazana je na Slici 2.63. Ovaj molekul dobija se iz levulinske kiseline, a koja se najčešće dobija iz celulozne biomase. Zbog toga GVL može biti korišćen kao obnovljiva sirovina za proizvodnju tečnih goriva [349].



Slika 2.63. Strukturna formula γ -valerolaktona

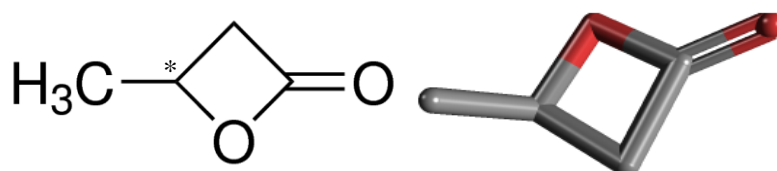
Posедуje optičku aktivnost pri čemu se najčešće koristi kao racemska smeša. Laktoni koji imaju metil supstituent na C-3 poziciji su izuzetno značajni zbog toga što imaju ulogu monomera u reakcijama polimerizacije [350]. Pored toga što poseduje svojstva koja su u skladu sa principima zelene hemije, stabilnost, biodegradabilnost, netoksičnost, koristi se u ekonomski razvijenim zemljama i kao rastvarač za transformaciju biomase u gorivo i druge hemikalije. Zbog fizičkih svojstava koja su slična GBL-u (Tabela 2.13), može biti korišćen i kao rastvarač u litijum-jonskim baterijama.

Tabela 2.13. Fizičko-hemijski parametri γ -valerolaktona na $T = 298,15\text{ K}$

Rastvarač	Molarna masa / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Tačka topljenja / K	Tačka ključanja / K	Dipolni moment / D	Gustina / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Viskoznost / $\text{mPa}\cdot\text{s}$
GVL	100,12	242,15	481,15	4,71	1,049282	1,82

II.6.5. β -butirolakton

β -butirolakton (BBL) je izuzetno hemijski reaktivan [351] i zapaljiv. BBL je u literaturi klasifikovan kao kancerogen za ljude, pa se istraživačke grupe prevashodno bave ispitivanjima korelacije između hemijske reaktivnosti i kancerogenog efekta ovog molekula [351,352]. Strukturna formula BBL je prikazana na Slici 2.64. BBL je bezbojna tečnost čija su fizičko-hemijska svojstva predstavljena u Tabeli 2.14.



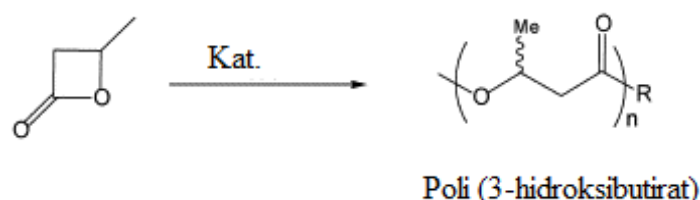
Slika 2.64. Strukturna formula β -butirolaktona

Tabela 2.14. Fizičko-hemijski parametri β -butirolaktona na $T = 298,15\text{ K}$

Rastvarač	Molarna masa / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Tačka topljenja / K	Tačka ključanja / K	Dipolni moment / D	Gustina / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Viskoznost / $\text{mPa}\cdot\text{s}$
BBL	86,09	229,65	345,15	4,27	1,050682	1,55

Poseduje optičku aktivnost pri čemu se najčešće koristi kao racemska smeša. β -laktoni koji imaju metil supstituent na C-3 ili C-4 poziciji su izuzetno značajni zbog toga što imaju ulogu monomera [350]. (R) i (S)- β -butirolaktone su najjednostavniji β -laktoni koji sadrže metil supstituent na C-4 položaju, i imaju značajnu ulogu u dobijanju optički aktivnih biorazgradivih poliestara. Oni se mogu dobiti sintezom asimetričnih ketena i acetaldehida, ciklokondenzacijom acil halida i aldehida, hidrogenizacijom diketena i karbonilacijom epoksida [350].

β -butirolakton je monomer koji može biti polimerizovan u prisustvu nekih katalizatora [353]. Najčešći katalizatori koji se koriste za „ring-opening“ polimerizaciju, odnosno za otvaranje prstena poliestara su alkoksidi alkalnih metala, a posebno su značajni Zn i Fe alkoksidi zbog niske cene i njihove netoksičnosti [353,354]. „Ring-opening“ polimerizacija, koja predstavlja tzv. otvaranje prstena prilikom procesa polimerizacije, je veoma pogodna metoda za sintezu polimera, jer omogućava dobru kontrolu molekulske težine. „Ring-opening“ polimerizacijom β -butirolaktone nastaje poli-(3-hidroksibutirat), PHB (Slika 2.65) [354].



Slika 2.65. Ring-opening polimerizacija β -butirolaktone

PHB se može dobiti iz mikroorganizama [355], biorazgradiv je i biokompatibilan materijal, pa zbog svojih izuzetnih svojstava ima veliki značaj u industriji, agrokulturi i medicini gde predstavlja veliku perspektivu u dizajnu novih medicinskih uređaja [356].

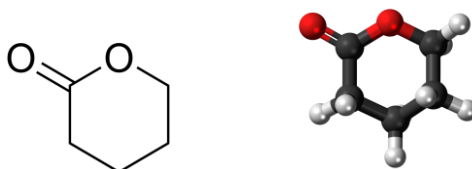
II.6.6. δ -valerolakton

δ -valerolakton, DVL je ciklični estar koji sadrži šestočlani prsten (Slika 2.66), čije su fizičko-hemijske karakteristike date u Tabeli 2.15.

Tabela 2.15. Fizičko-hemijski parametri δ -valerolaktone na $T = 298,15\text{ K}$

Rastvarač	Molarna masa / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Tačka topljenja / K	Tačka ključanja / K	Dipolni moment / D	Gustina / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Viskoznost / $\text{mPa}\cdot\text{s}$
DVL	86,09	229,65	345,15	4,27	1,103965	3,30

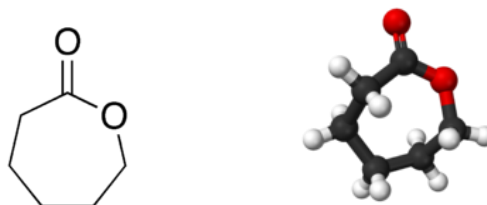
To je bezbojna tečnost koja je mešljiva sa velikim brojem organskih rastvarača [356]. Hemijska struktura δ -valerolaktone je predstavljena na Slici 2.66. U više studija je pokazano da je ovaj lakton sklon polimerizaciji [348,357].



Slika 2.66. Strukturna formula δ -valerolaktone

II.6.7. ϵ -kaprolakton

ϵ -kaprolakton, EKL ili jednostavno kaprolakton je ciklični estar koji sadrži sedmočlani prsten (Slika 2.67), čije su fizičko-hemijske karakteristike date u Tabeli 2.16. To je bezbojna tečnost koja je mešljiva sa velikim brojem organskih rastvarača.

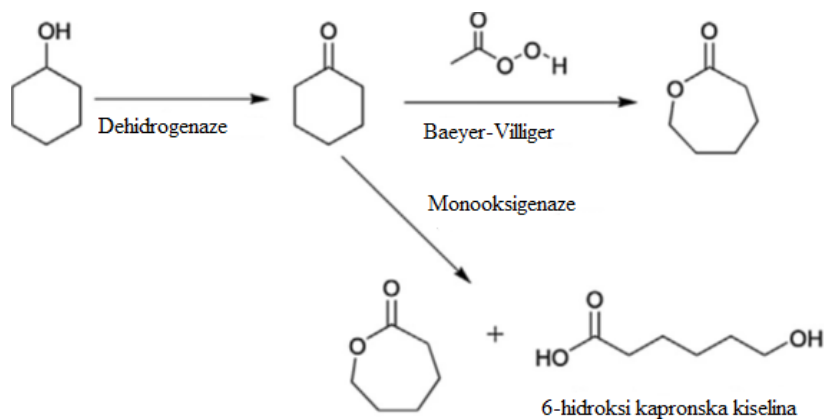


Slika 2.67. Strukturna formula ϵ -kaprolaktona

Tabela 2.16. Fizičko-hemijski parametri ϵ -kaprolaktona na $T = 298,15\text{ K}$

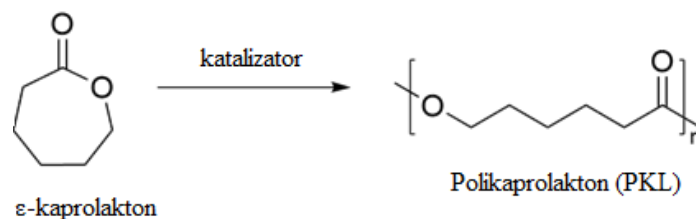
Rastvarač	Molarna masa / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Tačka topljenja / K	Tačka ključanja / K	Dipolni moment / D	Gustina / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Viskoznost / $\text{mPa}\cdot\text{s}$
EKL	114,14	272,02	526,01	4,27	1,071669	5,73

Proizvodi se u velikim količinama [358] jer se ovaj monomer industrijski može dobiti oksidacijom cikloheksanola pomoću mikroorganizama usled čega nastaje smeša ϵ -kaprolaktona i 6-hidroksikapronske kiseline. Najekonomičniji put za dobijanje ϵ -kaprolaktona je *Baejer-Villiger*-ovom oksidacijom [358] cikloheksanona sa persirčetnom kiselinom (Slika 2.68) [359].



Slika 2.68. Putevi sinteze ϵ -kaprolaktona

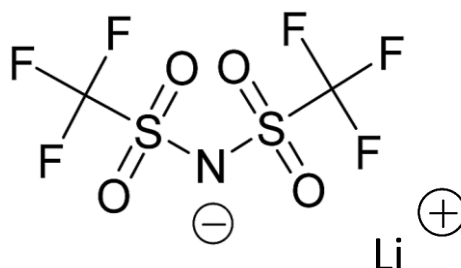
EKL se najčešće upotrebljava kao prekursor u proizvodnji visoko specijalizovanih polimera, pa tako na primer "*ring opening*" polimerizacijom, odnosno otvaranjem prstena ϵ -kaprolaktona uz prisustvo katalizatora nastaje polikaprolakton (PKL) (Slika 2.69) [359-363].



Slika 2.69. Sinteza polikaprolaktona (PKL) iz ϵ -kaprolaktona

II.6.8. Litijum bis(trifluorometilsulfonyl)imid

Litijum bis(trifluorometilsulfonyl)imid je so koja se pokazala kao najbolja alternativa LiPF_6 koji se koristi u komercijalnim litijum-jonskim baterijama, pre svega zbog visoke termičke, hidrolitičke i elektrohemijske stabilnosti. S druge strane, nedostatak ove soli je nemogućnost formiranja pasivizacionog sloja na aluminijumskom strujnom kolektoru [317]. Struktura LiNTf_2 prikazana je na Slici 2.70 (Tabela 2.17).



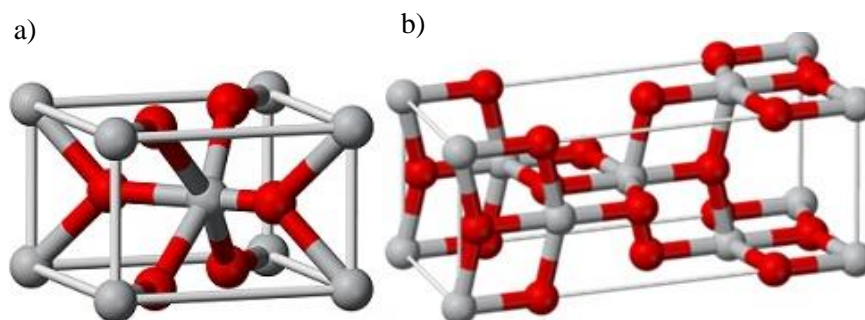
Slika 2.70. Strukturna formula litijum bis(trifluorometilsulfonyl)imida

Tabela 2.17. Fizičko-hemijski parametri litijum bis(trifluorometilsulfonyl)imida na $T = 298,15 \text{ K}$

So	Molarna masa / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Tačka topljenja / K	Gustina / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Rastvorljivost u vodi / $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-3}$
LiNTf_2	287,09	235,15	1,33401	10,00

II.6.9. Titan (IV) oksid

Titan(IV)-oksid, TiO_2 , je prirodni mineral koji se u prirodi javlja u obliku tri kristalne forme: anatas, rutil i brukit. Rutil je jedini stabilni oblik, pa je u prirodi najzastupljeniji, dok su anatas i brukit metastabilni oblici. Anatas i rutil imaju tetragonalnu kristalnu strukturu, a brukit rombičnu. Kristalna struktura rutila i anatas sastoji se od TiO_6 oktaedara, u kojima je svaki Ti^{4+} jon okružen sa šest O^{2-} jona. Kod rutila svaki oktaedar deli roglove i dve ivice sa susednim oktaedrima formirajući linearni lanac, a kod anatas svaki oktaedar deli roglove i četiri ivice sa susednim oktaedrima formirajući cik-cak lanac. Jedinične ćelije anatas i rutila prikazane su na Slici 2.71. Dužina Ti–Ti veze u anatasu iznosi $5,35 \text{ \AA}$, dok je u rutilu ta dužina $2,96 \text{ \AA}$. Zbog ovih razlika u strukturi, anatas ima manju gustinu ($3830 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) od rutila ($4240 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$) [364-366].



Slika 2.71. Jedinčna ćelija: a) rutila i b) anatasa [365]

Uslovi transformacije iz jedne u drugu fazu (npr. anatas u rutil) detaljno su ispitivani, jer oblast primene TiO_2 značajno zavisi od faze na kojoj se radi istraživanje. Na transformaciju, koja se postiže povećanjem temperature i/ili pritiska, utiče više faktora, a najznačajniji su veličina čestica i prisustvo kristalnih defekata [365].

Titan dioksid je materijal koji je našao primenu u mnogim oblastima. Prvu praktičnu primenu imao je kao beli pigment u farbama, zamenjujući toksični olovo(IV)-oksid. U novije vreme njegova primena se zasniva na specifičnijim svojstvima: fotokatalitičkoj aktivnosti, poluprovodljivosti, velikoj pokretljivosti elektrona (u anatasu) i otvorenoj kristalografskoj strukturi. Navedena svojstva omogućavaju njegovu primenu u fotokatalizi, solarnim ćelijama, litijum-jonskim baterijama i drugim oblastima, a brojna istraživanja ukazuju da za gotovo sve primene anatas pokazuje bolja svojstva u odnosu na rutil [364,365].

Otvorena kristalografska struktura titan dioksida, koja omogućava smeštanje znatnog broja jona litijuma unutar rešetke, a da pri tom ne dođe do značajne promene zapremine, predstavlja njegovu izuzetno svojstvo zbog kojeg je i moguća primena titan dioksida u litijum-jonskim baterijama. Obzirom da anatas ima znatno otvoreniju strukturu od rutila, većinom se ispituje njegova primena u vidu anodnog materijala.

Interkalacija jona litijuma u kristalnoj strukturi anatasa [364,367,368] može da se predstavi jednačinom:

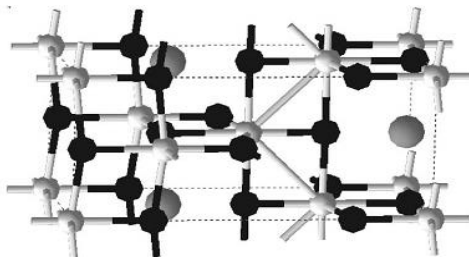


gde je x koncentracija litijuma koja se kreće od 0,03 do 0,96 i zavisi od mnogih faktora. Kada je $x=0,5$ teorijski kapacitet TiO_2 iznosi $167,5 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ i izračunat je na sledeći način:

$$c = \frac{x \cdot z \cdot F}{M} = \frac{0,5 \cdot 1 \cdot 26801 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}}{80 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}} = 167,5 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1} \quad (2.31)$$

Ovde je M molarna masa TiO_2 , F je Faradejeva konstanta izražena u $\text{mA}\cdot\text{h}\cdot\text{mol}^{-1}$ umesto u uobičajenim jedinicama $\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$, z je valenca jona litijuma, a x je pomenuta koncentracija interkaliranog litijuma.

Prema Wagemaker-u, [364], za $x \leq 0,5$ anatas zadržava tetragonalnu strukturu, dok za $x > 0,5$ dolazi do distorzije i struktura se menja u ortorombičnu. Na Slici 2.72 prikazana je struktura $\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$, sa naznačenim položajima interkaliranih jona litijuma.



Slika 2.72. Jedinična ćelija $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$: atomi titana, kiseonika i litijuma su predstavljeni belim, crnim i sivim tačkama respektivno [367]

II.6.9.1. Svojstva nanostrukturnog titan (IV) oksida

Elektrohemijska svojstva nanostrukturnog titan dioksida, koja su najznačajnija za njegovu primenu u litijum-jonskim baterijama, tema su mnogih istraživanja i objavljenih radova. U nekim od radova [369-372], pomoću metoda kao što je ciklična voltometrija i galvanostatsko cikliranje, ispitivani su uticaji veličine čestice, načina sinteze, kristalne forme i temperature zagrevanja na kapacitet i cikličnu stabilnost samog materijala, ali i na karakteristike baterija sa TiO_2 anodom. Kao što je već pomenuto, jedino anatazni oblik TiO_2 može da primi značajnu količinu litijumovih jona u svoju strukturu, zbog čega su istraživanja većinom fokusirana na ovaj kristalni oblik. Njegov teorijski kapacitet, kada je interkaliran jedan jon litijuma po jonu titana ($x=1$), je $335 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$, što nije znatno manje od kapaciteta konvencionalne grafitne anode ($370 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$). Međutim, kapaciteti veći od polovine navedenog, tj. za $x > 0,5$ teško su ostvarivi u praksi [369].

Sumirajući izloženo, zaključuje se da je najveći nedostatak anataznog TiO_2 mali praktično ostvarivi kapacitet u poređenju sa drugim anodnim materijalima, dok su mu najvažnije prednosti sledeće:

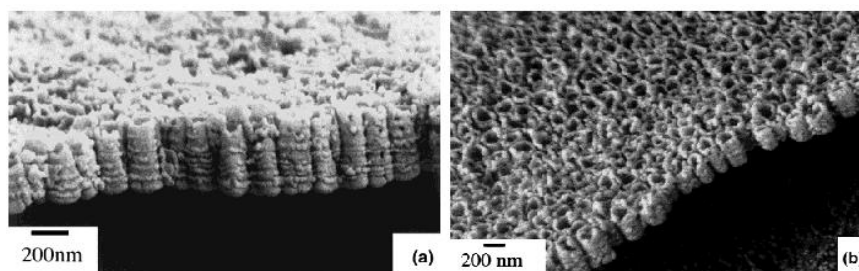
- izuzetno mala promena zapremine prilikom cikliranja, što mu omogućava veoma dug ciklični život
- velika brzina interkalacije/deinterkalacije jona litijuma, odnosno velika brzina punjenja/pražnjenja
- radni potencijal mu je unutar elektrohemijskog prozora većine elektrolita, zbog čega ne dolazi do inicijalne razgradnje elektrolita i formiranja SEI sloja, pa ni do trošenja aktivne mase elektrolita
- velika termička stabilnost kako u napunjenom tako i u ispražnjenom stanju
- velika sigurnost i odsustvo potrebe za elektronskom zaštitom od prepunjavanja.

Ove prednosti su glavni povod za brojna istraživanja titan dioksida, usmerena na povećanje njegovog kapaciteta, što je dovelo do otkrivanja novog kristalnog oblika titan dioksida, u literaturi poznatog kao $\text{TiO}_2(\text{B})$. Taj novootkriveni oblik $\text{TiO}_2(\text{B})$ pored prednosti koje ima anatas, ima i značajno veći kapacitet, ali mu je nedostatak komplikovanija sinteza. To je razlog zbog kog se i dalje radi na poboljšanju svojstava anatasa, za koji postoji veliki broj proverenih metoda sinteze. Neke od najčešće korišćenih metoda jesu hidrotermalna tehnika, sol-gel metoda, anodizacija i sonohemijska metoda, kojima se dobijaju nanostrukturni materijali u relativno velikom prinosu [366].

II.6.9.2. Sinteza anatas TiO₂ anodizacijom

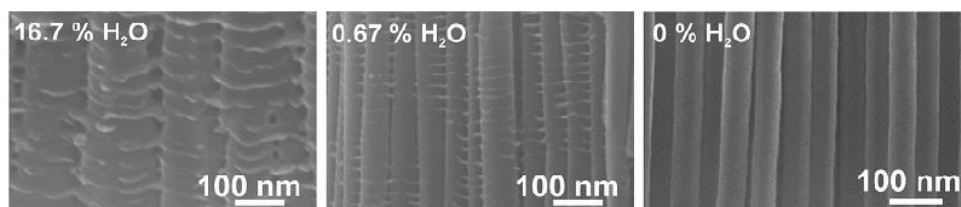
Tokom poslednjih nekoliko godina aktivno se radi na razvoju efikasnih i tehnički jednostavnih metoda za sintezu nanostruktura na makroskopskim površinama. Gusto pakovani nizovi nanostruktura mogu biti dobijeni procesom anodizacije, koja je relativno jednostavan i jeftin proces. Elektrohemijsko formiranje samoorganizovanih nanostruktura na površini procesom anodne oksidacije, za sada je primenjeno za svega par materijala, među kojima je i titan [373].

Anodizacija je proces elektrohemijske oksidacije nekog (provodnog) materijala. Pri tom se dati materijal u elektrohemijskoj ćeliji povezuje kao anoda (veže se sa pozitivnim polom izvora napajanja), a kao katoda (vezana sa negativnim polom izvora) se koristi neki inertni materijal, najčešće grafit ili platina. Kao elektrolit se koristi odgovarajući rastvor. Formiranje oksidnog sloja nanocevi kod titana, moguće je samo u prisustvu fluoridnih jona, tako da se za proces anodizacije koriste elektroliti u kojima je prisutna fluorovodonična kiselina (HF), kalijum fluorid (KF) ili amonijum fluorid (NH₄F). U jednom od prvih radova [364] koji su se bavili ovom tematikom, anodizacija titanskih folija urađena je u vodenim rastvorima fluorovodonične kiseline, u opsegu masenih koncentracija od 0,5 do 3,5%, sa naponima u opsegu od 3 do 40 V. Dobijene nanocevi nisu bile duže od 500-600 nm, a sami zidovi nisu bili glatki, već su imali periodičnu prstenastu strukturu, Slika 2.73.



Slika 2.73. SEM slika nanocevi TiO₂, dobijenih dvadesetominutnom anodizacijom u vodenom rastvoru HF masene koncentracije 0,5% sa potencijalom od 20 V [374]

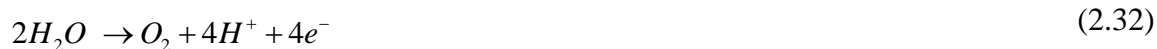
Macak sa saradnicima [375,376] je pokazao da se anodizacijom u viskoznim rastvorima, za razliku od vodenih, dobijaju nanocevi titan dioksida mnogo veće dužine, pravilnijeg oblika i ravnijih zidova, Slika 2.74. Takođe je opisao proces njihovog nastajanja, uticaj napona i koncentracije fluoridnog jona.



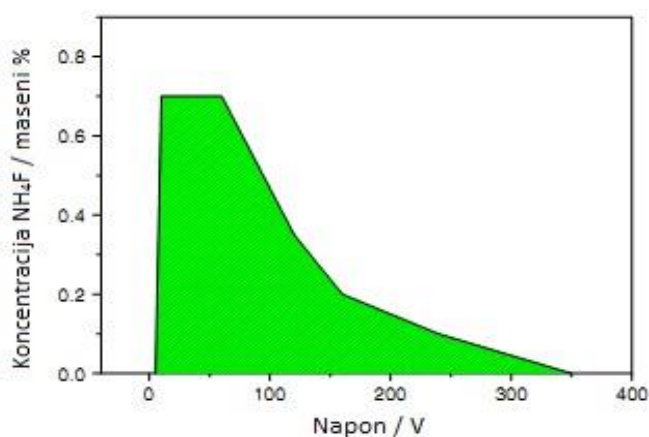
Slika 2.74. SEM slike zidova nanocevi dobijenih u rastvoru NH₄F u glicerinu sa različitim procentom vode [376]

Fluoridni joni imaju ključnu ulogu u obrazovanju nanocevi. Na samom početku anodizacije dolazi do obrazovanja uniformnog oksidnog sloja na površini titana. U narednom

koraku na pojedinim mestima dolazi do rastvaranja oksida u reakciji sa fluoridnim jonima što dovodi do nastajanja pora, dok se na ostalim mestima nastavlja rast oksidnog sloja. Ovi procesi oksidacije i rastvaranja mogu da se predstave hemijskim jednačinama [377]:



Prema Alivovu i saradnicima, [377], kada se anodizacija vrši u rastvoru amonijum fluorida u čistom glicerinu, napon anodizacije pri kome dolazi do obrazovanja nanocevi zavisi od koncentracije elektrolita i nalazi se u intervalu od 10 do 240 V. Za veće i manje napone, bez obzira na upotrebljenu koncentraciju, ne dolazi do formiranja nanocevi. Koncentracije pri kojima dolazi do formiranja nanocevi zavise od primenjenog napona i kreću se od 0,1 do 0,7 masenih procenata. Na Slici 2.75 prikazana je zavisnost napona i koncentracija fluoridnih jona pri kojima dolazi do obrazovanja i rasta nanocevi na površini titanske folije.



Slika 2.75. Oblast napona i koncentracija pri kojima se obrazuju nanocevi TiO_2 [377]

III. EKSPERIMENTALNI DEO

III.1. Hemikalije

U toku eksperimentalnog rada korišćene su sledeće hemikalije:

1-butil-3-metilimidazolijum bis(trifluorometilsulfonil)imid – [C₄C₁im][NTf₂]

Proizvođač	IoLiTec CAS: IL-0029-HP
Čistoća	99,7%
Sadržaj halida	< 100 ppm
Sadržaj vode (KF)*	47 ppm
Izgled	Svetložuta tečnost

*Karl Fischer-ova titracija (podpoglavlje III.9)

1-etil-3-metilimidazolijum bis(trifluorometilsulfonil)imid – [C₂C₁im][NTf₂]

Proizvođač	Merck CAS: 174899-82-2
Čistoća	99,7%
Sadržaj halida	< 30 ppm
Sadržaj vode (KF)	102 ppm
Izgled	Svetložuta tečnost

1-metil-3-propilimidazolijum bis(trifluorometilsulfonil)imid – [C₃C₁im][NTf₂]

Proizvođač	Merck CAS: 400228
Čistoća	99,7%
Sadržaj halida	< 2%
Sadržaj vode (KF)	846 ppm
Izgled	Svetložuta tečnost

1-heksil-3-metilimidazolijum bis(trifluorometilsulfonil)imid – [C₆C₁im][NTf₂]

Proizvođač	IoLiTec CAS: 382150-50-7
Čistoća	99,1%
Sadržaj halida	< 20%
Sadržaj vode (KF)	154 ppm
Izgled	Svetložuta tečnost

1-metil-3-oktilimidazolijum bis(trifluorometilsulfonil)imid – [C₈C₁im][NTf₂]

Proizvođač	IoLiTec CAS: 178631-04-4
Čistoća	99,1%
Sadržaj halida	< 2%
Sadržaj vode (KF)	148 ppm
Izgled	Žuta tečnost

1-etil-2,3-dimetilimidazolijum bis(trifluorometilsulfonil)imid – [C₂C₁C₁im][NTf₂]

Proizvođač	IoLiTec CAS: IL-174899-90-2
Čistoća	99,1%
Sadržaj halida	< 2%
Sadržaj vode (KF)	48 ppm
Izgled	Svetložuta tečnost

1,2-dimetil-3-propilimidazolijum bis(trifluorometilsulfonil)imid – [C₃C₁C₁im][NTf₂]

Proizvođač	IoLiTec CAS: IL-169051-76-7
Čistoća	99,1%
Sadržaj halida	< 2%
Sadržaj vode (KF)	51 ppm
Izgled	Svetložuta tečnost

1-butil-2,3-dimetilimidazolijum bis(trifluorometilsulfonil)imid – [C₄C₁C₁im][NTf₂]

Proizvođač	IoLiTec CAS: IL-350493-08-2
Čistoća	99,1%
Sadržaj halida	< 2%
Sadržaj vode (KF)	73 ppm
Izgled	Svetložuta tečnost

γ-butirolakton – GBL

Proizvođač	Sigma Aldrich CAS: 96-48-0
Čistoća	99%
Sadržaj vode (KF)	98 ppm

γ-valerolakton – GVL

Proizvođač	Sigma Aldrich CAS: 108-29-2
Čistoća	99%
Sadržaj vode (KF)	52 ppm

δ-valerolakton – DVL

Proizvođač	Sigma Aldrich CAS: 542-28-9
Čistoća	99%
Sadržaj vode (KF)	89 ppm

β-butirolakton – BBL

Proizvođač	Sigma Aldrich CAS: 3068-88-0
Čistoća	99%
Sadržaj vode (KF)	48 ppm

ε-kaprolakton – EKL

Proizvođač	Sigma Aldrich CAS: 502-44-3
Čistoća	99%
Sadržaj vode (KF)	61 ppm

litijum bis(trifluorometilsulfonil)imid – LiNTf₂

Proizvođač	Sigma Aldrich CAS: 90076-65-6
Čistoća	99%
Sadržaj vode (KF)	48 ppm

titanska folija (debljine 0,25 mm i širine 0,5 cm)

Proizvođač	Alfa Aesar
Čistoća	99,5%

litijumska folija (debljine 0,25 mm i širine 2 cm)

Proizvođač	Fut Mineralna Ko
Čistoća	99%

III.2. Aparatura

U toku eksperimentalnog rada korišćeni su sledeći aparati, pribor i softveri za obradu podataka:

- Automatski denzimetar *Anton Paar DMA 5000*
- Automatski denzimetar *Rudolph Research Analytical DDM 2911*
- *Brookfield Viscometer DV-II+Pro*
- Termostat *Lauda E 100*
- *Ubbelohde* viskozimetri (*SI Analytics GmbH, Mainz, Germany, type no. 536 10 capillary I, type no. 536 20 capillary II*)
- *ViscoSystem[®] AVS 370* sistem za automatsko merenje vremena protoka tečnosti;
- Termostat *Lauda EcoSilver*
- Hladnjak *Lauda DLK-10*
- Troelektrodna staklena ćelija za merenje provodljivosti razblaženih rastvora, ručne izrade
- Set od devet kapilarnih ćelija ručne izrade sa po dve platinske elektrode, zapremine od 8 cm³ do 30 cm³, za merenje provodljivosti koncentrovanih rastvora
- Termostat *Lauda UB40*
- Hladnjak *Lauda WK1400*
- Platinski otpornički termometar Pt 100 – *MPMI 1004/300 Merz*
- Multimetar *HP 3458A*
- Automatic electronic impedance analyzer of highest measuring accuracy – *Agilent Technologies 4248A*
- Conductance bridge *LEEDS & NORTHRUP* – Na temperaturi od 25 °C i relativnoj vlažnosti vazduha koja ne prelazi 50%, deklarirana nesigurnost merenja iznosi 0,02%
- Konduktometar *Jenco 3107*, koji je povezan sa računarom *Pentium III*
- *Millipore Mili-Q* sistem za prečišćavanje vode
- Rotavapor *Buchi R-210*

- Vakuum pumpa *Vacuubrand CVC-2*
- Analitička vaga *Sartorius* sa nesigurnošću merenja od 0,00001 g
- *Metrohm 831 Karl-Fischer* kulonometar
- *Arbin BT 2042* sistem za testiranje baterija
- *JEOL JSM 6460 LB* skenirajući elektronski mikroskop
- *Gamri PCI4/300* potencijostat/galvanostat
- *LG PB 1050* difraktometar
- Potencijostat *PGZ301 VoltaLab40* kontrolisan računarom koji je podržan softverom *VoltaMaster4*
- *TA Instruments SDT Q600* koji je podržan softverom *Thermal Analysis*
- *HQ Power PS3010* koji je podržan softverom *Mastech MS8226T*
- *Leica SCD005*

III.3. Merenje gustine

Za eksperimentalno određivanje gustina uzoraka korišćeni su sledeći aparati i pribor (Slika 3.1):

- automatski denzimetar *Anton Paar DMA 5000*
- medicinski špricevi zapremine 2 cm^3

Fabričke specifikacije instrumenta date su u Tabeli 3.1.



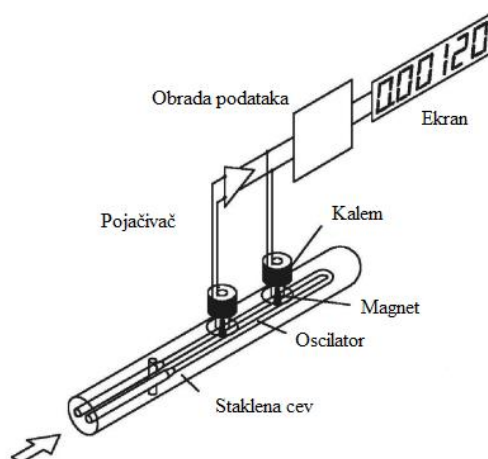
Slika 3.1. Automatski denzimetar *Anton Paar DMA 5000*

Tabela 3.1. Fabričke specifikacije automatskog denzimeta *Anton Paar DMA 5000*

Opseg merenja gustine	$0 - 3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Nesigurnost merenja	$0,000005 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Ponovljivost merenja	$0,000001 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
Minimalna zapremina uzorka	1 cm^3
Temperaturni interval	$273,15 - 363 \text{ K}$
Nesigurnost temperature merenja	$0,01 \text{ K}$
Ponovljivost temperature merenja	$0,001 \text{ K}$
Opseg radnog pritiska	$0 - 10 \text{ bar}$

Na zakonu harmonijskog oscilovanja je zasnovan princip rada instrumenta. Određivanje gustine uzorka omogućava merenje frekvencije i trajanja elektromagnetski indukovanih oscilacija staklene U-cevi poznate zapremine koja je ispunjena uzorkom.

U-cev od borsilikatnog stakla zapremine oko 1 cm^3 čini centralni deo merne ćelije instrumenta. Gasom koji ima visok koeficijent toplotne provodljivosti je ispunjen prostor između duplih zidova cevi. Praćenje temperature ispitivanog uzorka u toku samog merenja omogućavaju platinski otpornički temperaturni senzori. Sistem za indukciju oscilacija i električne komponente koje obezbeđuju obradu i prenos signala do ekrana instrumenta čine ostatak instrumenta (Slika 3.2).



Slika 3.2. Princip rada denzimetra Anton Paar DMA 5000

U-cev osciluje svojom osnovnom frekvencijom koja je funkcija mase sistema. Ako je zapremina uzorka unutar cevi konstantna, frekvencija oscilovanja će biti funkcija gustine uzorka.

Period oscilovanja U-cevi dat je relacijom:

$$T = 2\pi \sqrt{\frac{dV_c + m_c}{K}} \quad (3.1)$$

gde je: T - period oscilovanja, d - gustina uzorka u mernoj cevi, V_c - zapremina uzorka (kapacitet U-cevi), m_c - masa cevi, K - konstanta cevi.

Kvadriranjem jednačine (3.1) i njenim preuređivanjem dobija se jednačina:

$$d = \frac{K}{4\pi^2 V_c} T^2 - \frac{m_c}{V_c} \quad (3.2)$$

Jednačina (3.2.) opisuje zavisnost gustine ispitivane tečnosti (ili gasa) od perioda oscilovanja merne cevi, njene zapremine i mase.

Do prigušivanja oscilacija koje je funkcija viskoznosti uzorka dolazi u toku oscilovanja U-cevi ispunjene uzorkom. Viskoznost uzorka takođe utiče i na pomeranje čvora oscilacije i prividno povećava zapreminu cevi. Kombinacija ova dva efekta daje grešku merenja koja je data izrazom (3.3):

$$k \approx 0,05\sqrt{\eta} \quad (3.3)$$

gde je k ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$) greška merenja, a η ($\text{Pa} \cdot \text{s}$) dinamička viskoznost uzorka.

U cilju korigovanja greške, U-cev osciluje na nekoliko frekvencija i u dva moda. Na taj način je omogućeno da se prigušivanje oscilacija izmeri i zatim automatski koriguje. Pri tome gustina postaje funkcija perioda oscilacije i prigušivanja, što omogućava značajno veću preciznost merenja u poređenju sa drugim tipovima denzimetra.

Denzimetar je kalibrisan standardnim rastvorima dobijenim od strane proizvođača. Pre početka merenja i nakon svakog izmerenog uzorka proverena je kalibracija merenjem gustine destilovane vode (*Millipore Milli-Q* sistem za prečišćavanje vode) na $T = 298,15$ K.

Uzorci se unose u denzimetar manuelno, injektovanjem uz pomoć medicinskog šprica zapremine 2 cm^3 . Pri unošenju uzorka vođeno je računa da u U-cev ne dospeju mehurići vazduha. Pre ubrizgavanja sledećeg uzorka U-cev je temeljno ispirana vodom, zatim acetonom i potom osušena vazdušnom pumpom koju instrument poseduje.

Kada se denzimetar pravilno napuni, podese se temperatura na kojoj se želi izvršiti merenje i otpočinje merenje. Temperatura se kontroliše automatski pomoću *Peltier*-ovog efekta sa preciznošću od $\pm 0,01$ K. Gustine su merene u temperaturnom intervalu (293,15 – 323,15) K. Rezultati merenja se nakon par minuta prikazuju na ekranu i dalje obrađuju programima *Microsoft Excel 2013* i *Origin 2016*.

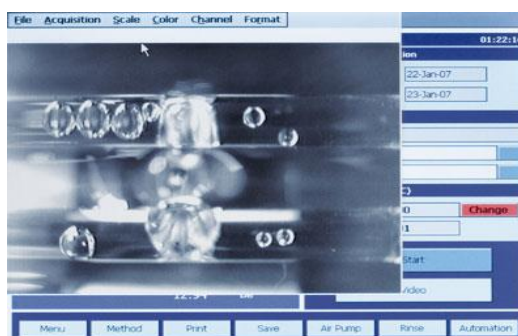
Na početku eksperimentalnog rada, gustine komponenata i binarnih sistema takođe su određene automatskim denzimetrom *Rudolph Research Analytical DDM 2911* koji omogućava merenje gustine sa tačnošću od $\pm 1 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ i temperaturnim inkrementom od $0,05$ K (Slika 3.3). Merenje gustine na ovom instrumentu zasniva se na indukovanim elektromagnetnim oscilacijama staklene U-cevi, čija je zapremina poznata.



Slika 3.3. Denzimetar *Rudolph Research Analytical DDM 2911*

Aparat je najpre kalibrisan pomoću vazduha i bidestilovane vode na $T = 293,15$ K. Uzorci se unose u denzimetar manuelno, na već gore opisani način. Olakšano praćenje unosa uzorka u denzimetar kao i detekcija prisustva mehurića u ubrizganom uzorku mogući su pomoću video kamere, kojom se uveličano posmatra U-cev (Slika 3.4).

Temperatura se kontroliše automatski pomoću *Peltier*-ovog efekta sa preciznošću od $\pm 0,01$ K. Svaka eksperimentalna vrednost gustine binarnih smeša predstavlja srednju vrednost tri merenja na datoj temperaturi, pri čemu je reproduktivnost merenja iznosila $0,001\%$, a standardna nesigurnost određivanja gustina je manja od $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Merenja su rađena na temperaturama 293,15; 298,15; 303,15; 308,15; 313,15; 318,15 i 313,15 K. Rezultati merenja se nakon par minuta prikazuju na ekranu i dalje obrađuju programima *Microsoft Excel 2013* i *Origin 2016*.



Slika 3.4. VideoView opcija nadgledanja U-cevi denzimetra

Nakon završenog merenja vrši se temeljno ispiranje U–cevi etanolom. Sušenje U–cevi od pomenutih rastvarača obavljeno je prodivavanjem vazduha kroz cev pomoću vazdušnog kompresora koji aparat poseduje. Nakon svake serije merenja kalibracija denzimetra je proveravana merenjem gustine vazduha na $T = 293,15 \text{ K}$ ($d(\text{vazduha}) = 0,00120 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

III.4. Merenje viskoznosti

Za eksperimentalno određivanje viskoznosti uzoraka korišćeni su sledeći aparati i pribor (Slika 3.5):

- mikro-Ubbelohde viskozimetar *SI Analytics GmbH, Mainz, Germany, type no. 536 10 capillary I* ili *type no. 536 20 capillary II* povezanim sa računarom i termostatom
- Automatski sistem za merenje vremena protoka tečnosti: *ViscoSystem® AVS 370*
- Softver *WinVisco 370*
- Termostat *Lauda EcoSilver 100*, sa spoljašnjim protokom i regulacijom temperature od $\pm 0,01 \text{ K}$
- Hladnjak *Lauda DLK 10*



Slika 3.5. Aparatura za merenje viskoznosti

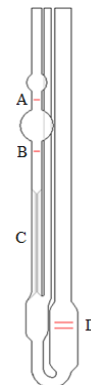
Viskozimetar je uronjen u stakleno kupatilo za termostatiranje ispunjeno monoetilen-glikolom i obloženo stiroporom radi bolje toplotne izolacije, dok je temperatura kontrolisana simultanim radom termostata i hladnjaka.

Ubbelohde tip viskozimetra prikazan je na Slici 3.6. Princip određivanja viskoznosti uzorka zasniva se na merenju vremena protoka tečnosti od oznake (A) do oznake (B) kroz kapilaru (C) određenog poprečnog preseka i dužine. Rastvor čija se viskoznost meri unosi se do oznake (D). Prečnik kapilare viskozimetara koji su korišćeni u ovom radu iznosi 0,4 mm (tip 536 10) i 0,7 mm (tip 536 20), dok je zapremina ulivene tečnosti 3-4 cm³. Na osnovu izmerenog vremena protoka tečnosti korišćenjem jednačine (3.4) može se izračunati kinematička viskoznost ν (m²·s⁻¹):

$$\nu = Ct - \frac{E}{t^2} \tag{3.4}$$

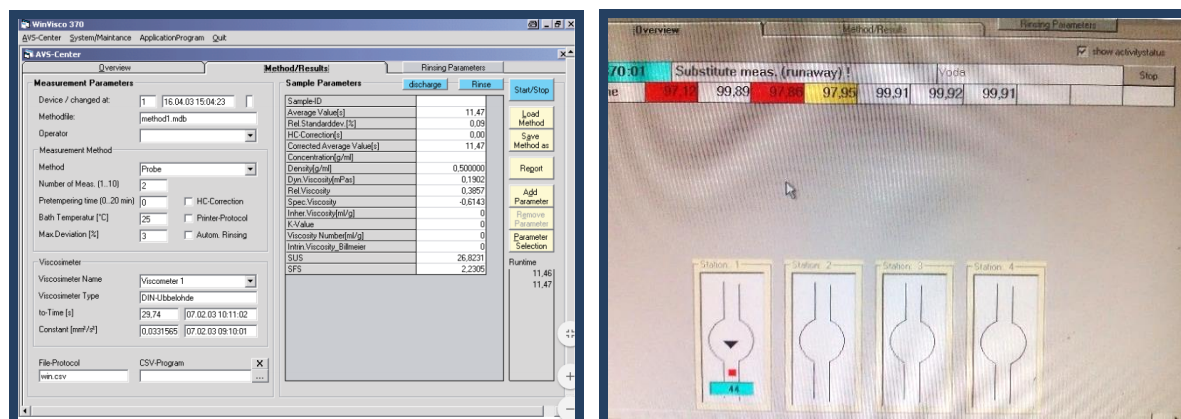
gde su C i E (m²·s⁻¹) konstante viskozimetra, dok je t (s) vreme protoka tečnosti. Proizvod kinematičke viskoznosti (ν ; m²·s⁻¹) i gustine (d ; kg·m⁻³) tečnosti daje izraz (3.5) za dinamičku viskoznost η (Pa·s = N·s·m⁻² = kg·s⁻¹·m⁻¹):

$$\eta = \nu \cdot d \tag{3.5}$$



Slika 3.6. Ubbelohde viskozimetar

Konstante viskozimetra 536 10 određene su merenjem vremena protoka destilovane vode na dve temperature (283,15 K $d = 0,998206$ kg·m⁻³; $\eta = 1002$ Pa·s i 298,15 K $d = 0,997048$ kg·m⁻³; $\eta = 890,3$ Pa·s). Na osnovu poznatih vrednosti gustine i dinamičke viskoznosti vode kombinacijom jednačina (3.4) i (3.5) izračunate su konstante $C = 1,007 \cdot 10^{-8}$ m²·s⁻¹ i $E = 2,559 \cdot 10^{-5}$ m²·s⁻¹. Konstanta viskozimetra 536 20 je fabrički određena i iznosi $C = 9,023 \cdot 10^{-8}$ m²·s⁻¹. Odgovarajući tip viskozimetra, odnosno širina kapilare bira se tako da vreme protoka merene tečnosti bude od 100 do 1000 sekundi u celom opsegu temperatura na kojima se izvodi merenje. *ViscoSystem*[®] AVS 370 i softverom *WinVisco 370* mereno je vreme protoka automatskim sistemom (Slika 3.7).



Slika 3.7. Program WinVisco 370 za automatsko merenje vremena protoka tečnosti

Softverski parametri su podešeni na taj način da se merenje automatski ponavlja ukoliko je odstupanje pojedinačnih merenja veće od 1%. Ponavljanje za svako merenje je

izvedeno najmanje četiri puta. Problem koji se javlja tokom merenja i koji dovodi do grešaka u vidu većih odstupanja su mehurići vazduha koji se mogu formirati u toku merenja.

Platinskim otporničkim termometrom Pt 100 – *MPMI 1004/300 Merz* koji je kalibrisan od strane slovenačke Nacionalne laboratorije izvedena je kontrola rada termostata *Lauda EcoSilver*. Uzevši u obzir greške kalibracije i temperaturne kontrole, nesigurnost merenja viskoznosti iznosi 0,2%.

U toku eksperimentalnog rada prilikom merenja viskoznosti čistih jonskih tečnosti, molekulskih rastvarača i njihovih binarnih smeša korišćeni su sledeći aparati i pribor (Slika 3.8):

- Termostat *Lauda E 100*, sa spoljašnjim protokom i regulacijom temperature od $\pm 0,1$ K
- Viskozimetar *Brookfield Viscometer DV-II+Pro* povezan sa PC računarom *Pentium III* i termostatom



Slika 3.8. Aparatura za merenje viskoznosti

Viskoznost je merena tako što je u ćeliju, koja je povezana sa termostatom, uliveno 8 cm³ ispitivane jonske tečnosti ili molekulskog rastvarača ili binarne smeše. Zatim je uronjeno vreteno tipa (S18) pogodno za merenje viskoznosti u odgovarajućem opsegu. Merenja viskoznosti su rađena u temperaturnom intervalu $T = (293,15 - 323,15)$ K. Dobijeni podaci za viskoznost na odgovarajućim temperaturama su beleženi automatski na računaru koji je povezan sa uređajem, a zatim dalje obrađeni u programu *Origin 2016*.

III.5. Merenje električne provodljivosti

Za eksperimentalno određivanje električne provodljivosti uzoraka korišćeni su sledeći aparati i pribor (Slika 3.9):

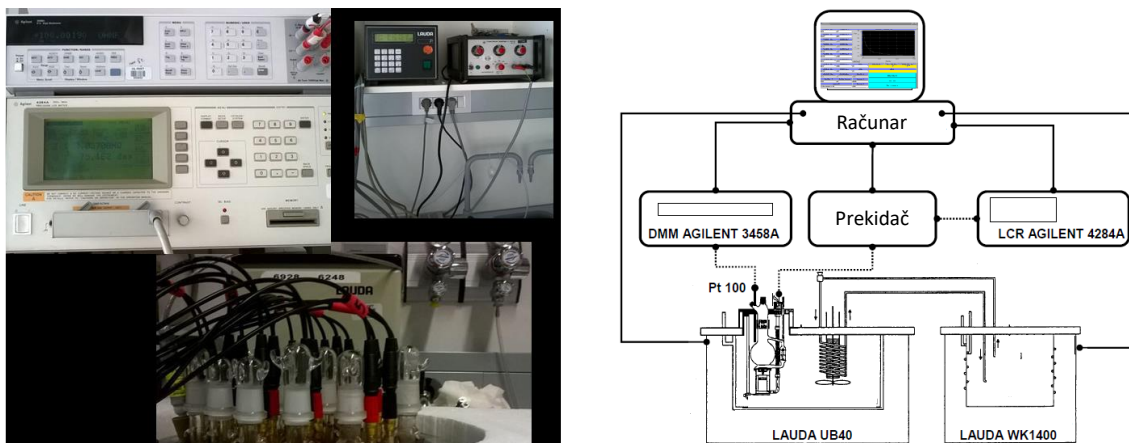
- sklop od devet kapilarnih ćelija sa platinskim elektrodama (Slika 3.9) u plastičnom držaču
- kupatilo ispunjeno silikonskim uljem
- kapilarne ćelije su povezane na LCR metar *Agilent 4284 A*
- Termostat *Lauda UB40*

- Hladnjak *Lauda WK1400*
- Otpornički termometar *Pt 100*



Slika 3.9. Sklop od devet ćelija za simultano merenje provodljivosti koncentrovanih rastvora

Aparatura korišćena za merenje električne provodljivosti prikazana je na Slici 3.10. U kupatilo ispunjeno silikonskim uljem su uronjene ćelije, dok je temperatura merenja podešena simultanim radom termostata i hladnjaka. Upravo ovako je omogućeno merenje električne provodljivosti u temperaturnom intervalu $T = (293,15 - 323,15)$ K. Otporničkim termometrom kao i prilikom merenja viskoznosti, temperatura u kupatilu je kontrolisana i u toku merenja električne provodljivosti. Tako je temperatura podešena sa nesigurnošću manjom od $\pm 0,005$ K.



Slika 3.10. Aparatura za merenje električne provodljivosti

Koncentrovani rastvori istovremeno su mereni u šest kapilarnih ćelija zapremine koja iznosi 8 cm^3 . Na osnovu poznatih vrednosti konstanti ćelija, B , datih u Tabeli 3.2 i izmerene vrednosti električnog otpora, R , izračunata je električna provodljivost merenih rastvora:

$$\kappa = \frac{B}{R} \quad (3.6)$$

Tabela 3.2. Konstante kapilarnih ćelija za merenje električne provodljivosti koncentrovanih rastvora

Oznaka ćelije	Zapremina ćelije / (cm ³)	Konstanta ćelije, B / (cm ⁻¹)
1	8	22,706
2	8	53,940
3	9	33,194
6	8	72,726
7	8	36,681
8	8	83,748

U cilju izbegavanja efekta polarizacije, elektroda električna provodljivost svih pripremljenih uzoraka merena je u opsegu frekvencija $500 \text{ Hz} < \nu < 10 \text{ kHz}$. Na taj način dobijene vrednosti električne provodljivosti grafički su predstavljene u funkciji ν^{-1} a potom su linearno ekstrapolisane na beskonačnu frekvenciju:

$$\kappa = \lim_{\nu \rightarrow \infty} k'(\nu) \quad (3.7)$$

Električna provodljivost razblaženih rastvora merena je u troelektrodnoj ćeliji prikazanoj na Slici 3.11. Konstanta ćelije je određena i iznosi $B = 2,2130 \text{ cm}^{-1}$. Na početku merenja u ćeliju se ulije čist rastvarač i izmeri njegova električna provodljivost. Nakon toga se pripremi osnovni rastvor elektrolita poznate koncentracije (Engl. *stock solution*) koji se uz mešanje sukcesivno dodaje u ćeliju sa rastvaračem. Masa osnovnog rastvora koju treba dodati u ćeliju računa se tako da opseg koncentracija elektrolita bude od $1 \cdot 10^{-4}$ do $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Posle svakog dodavanja određene mase osnovnog rastvora elektrolita izmerena je električna provodljivost u celom opsegu temperatura i frekvencija.

**Slika 3.11.** Troelektrodna ćelija za merenje provodljivosti razblaženih rastvora

Pre postavljanja ćelije na merenje, kroz rastvor je 10 minuta prodivavan argon da bi se iz ćelije uklonili vlaga i kiseonik. Detaljan opis instrumentacije i računarskog programa za prikupljanje i obradu eksperimentalnih podataka, dat je u naučnom radu *Bešter-Rogač i D. Habe-a* [345].

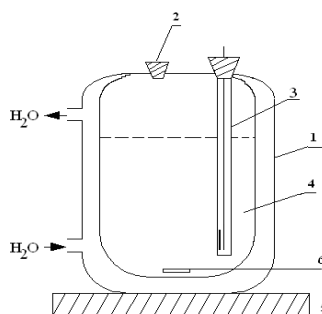
Na osnovu mogućih uzroka grešaka kao što su način pripreme rastvora, kalibracija, temperatura, prisustvo nečistoća, nesigurnost merenja električne provodljivosti razblaženih rastvora je manja od 0,05%.

Za eksperimentalno određivanje električne provodljivosti čistih jonskih tečnosti i binarnih sistema (Slika 3.12 i 3.13) korišćeni su takođe i sledeći aparati i pribor:

- Termostat *Lauda E 100*, sa spoljašnjim protokom i regulacijom temperature od $\pm 0,1$ K
- Konduktometar *Jenco 3107*, koji meri električnu provodljivost sa tačnošću $\pm 0,5\%$ i temperaturnim inkrementom od $0,1$ K povezan sa računarnom *Pentium III*
- Konduktometrijska ćelija
- Magnetna mešalica i magnetno jezgro odgovarajuće veličine

Električna provodljivost uzoraka određena je u posudi za termostatiranje (1) (Slika 12), napravljenoj od *Pyrex* stakla. Zapremina posude je 20 cm^3 i poseduje dva otvora na vrhu.

Kroz jedan otvor (2) se unosi uzorak, dok je kroz drugi otvor provučena elektroda (3) za merenje provodljivosti, koja se sastoji od dve dijametralno postavljene platinske pločice na rastojanju od 10 mm .



Slika 3.12. Šema aparature za konduktometrijsko merenje

Posuda za konduktometrijska merenja u kojoj se nalazi ispitivani rastvor (4) postavljena je na automatsku mešalicu (5) sa magnetnim jezgrom odgovarajuće veličine (6), ubačenim u rastvor probe koja se tokom određivanja meša malom konstantnom brzinom. Elektroda je povezana preko konduktometra *Jenco 3107* sa računarnom *Pentium III*.

Posuda za konduktometrijska merenja sa ispitivanom probom termostatirana je vodom iz navedenog termostata, čija je temperatura održavana sa tačnošću od $\pm 0,1$ K. Konstanta konduktometrijske ćelije ($K_{\text{ćel}} = 1,0353 \text{ cm}^{-1}$) određena je na $T = 298,15 \text{ K}$ pomoću standardnog rastvora KCl koncentracije $0,1000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, poznate električne provodljivosti. Sve izmerene vrednosti su korigovane množenjem sa konstantom ćelije.



Slika 3.13. Aparatura za konduktometrijsko merenje

III.6. Termogravimetrijska analiza

U toku eksperimentalnog rada za snimanje TGA krivih korišćen je *TA Instruments SDT Q600* (Slika 3.14), koji omogućava registrovanje promene mase uzorka u temperaturnom intervalu $T = (298,15 - 1773,15)$ K.



Slika 3.14. Uređaj za merenje TG

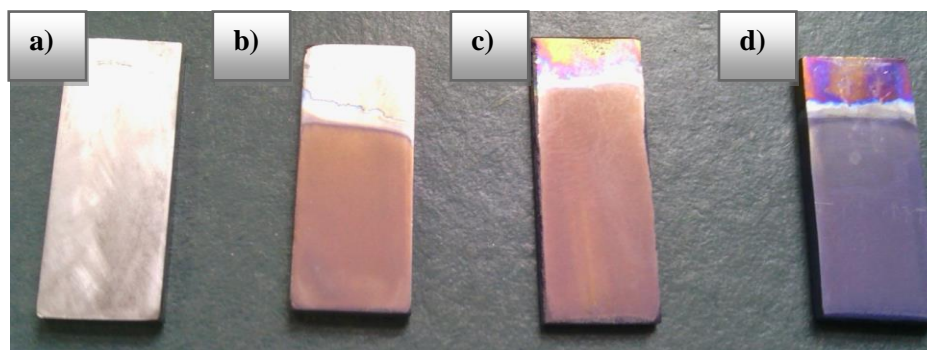
Postupak ispitivanja uzorka termogravimetrijskom analizom (TGA) sastoji se u tome da se uzorak (oko 3 mg) stavi u čunjić od korunda, koji je platinskom žicom vezan za jedan krak analitičke vage. Čunjić se stavi u radni prostor peći i zagreva brzinom od 10 %/min. Svaka promena mase uzorka manifestuje se izbacivanjem vage iz ravnotežnog položaja, što se direktno registruje. Kod TGA, metodom upoređivanja dobijenih krivih sa kalibracionim krivama se dobija slika o vrsti i sadržaju odgovarajućih komponenti u uzorku koji se ispituje.

III.7. Određivanje zapaljivosti

U cilju ispitivanja uticaja dodatka jonske tečnosti u molekularni rastvarač na bezbednost finalnog elektrolita urađeni su testovi zapaljivosti pri sastavu gde je određena maksimalna vrednost električne provodljivosti. Metoda kojom je određivana zapaljivost binarnih smeša {[C₄C₁im][NTf₂] + lakton}, kao i odabrane serije binarne smeše {[C₂C₁im][NTf₂] + GBL} u molskim odnosima $x_1 \approx 0,0 - 0,3$, (gde x_1 predstavlja molski udeo jonske tečnosti u datom binarnom sistemu), se zasniva na merenju vremena potrebnog da se ugasi plamen prethodno zapaljene količine smeše poznate mase i sastava. Odnos potrebnog vremena da se plamen ugasi i mase smeše predstavlja tzv. vreme samogašenja, poznatije kao vreme samogašenja (Engl. *self-extinguish time*, SET) u jedinici s·g⁻¹. Merena je zapaljivost i čistih komponentata, odnosno jonske tečnosti (koja ne gori) i molekularnih rastvarača. Plamen je izazvan upaljačem, dok je sa termometrom *Digital Thermocouple Thermometer Dual-channel LCD Backlight* određena temperatura plamena, $T = 1473,15$ K.

III.8. Sinteza elektrodnog materijala

Titan dioksidne nanocevi (TiO_2 , Engl. *nanotube anatase*, NTA), pripremljene su anodnom oksidacijom titanske folije (*Alfa Aesar*, $\omega \geq 0,995$) debljine 0,25 mm i širine 0,5 cm. Anodizacija je vršena u 0,7% rastvoru NH_4F pri naponu od 30 V. Kao katoda je korišćen grafitni štapić. Nakon anodizacije koja je trajala 6h, pločice su dobro isprane destilovanom vodom, osušene, a zatim odgrejane 3h na $T = 673,15$ K, da bi se amorfne nanocevi TiO_2 prevele u anatas fazu. Na Slici 3.15 prikazan je izgled pločice u različitim stadijumima eksperimentalnog rada.

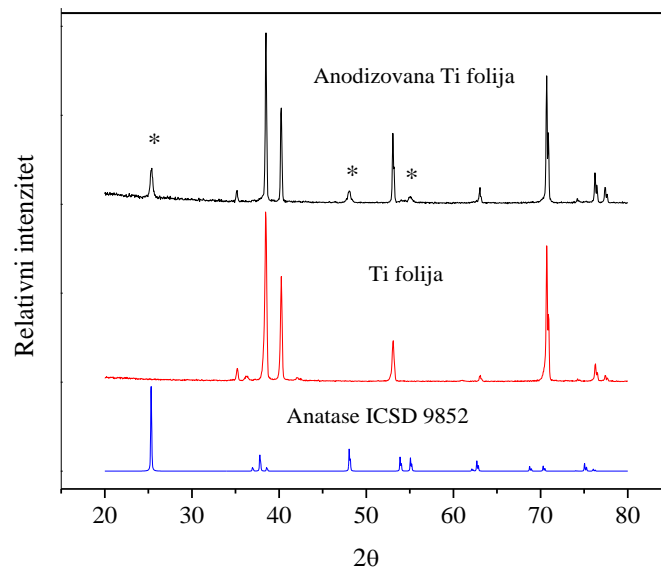


Slika 3.15. Izgled titanskih pločica u različitim fazama ispitivanja (s leva na desno): a) pločica pripremljena za anodizaciju, b) nakon anodizacije, c) nakon odgrevanja i d) nakon galvanostatskog cikliranja

III.8.1. Karakterizacija elektrodnog materijala

III.8.1.1. Rendgenostruktorna analiza (XRD)

Kristalna struktura dobijenog TiO_2 određena je snimanjem XRD spektara (Engl. *X-Ray Diffraction*) anodizovane i ohlađene pločice i poređenjem dobijenih difraktograma sa onima iz baze podataka. XRD podaci su dobijeni rendgenskim difraktometrom *Philips PW diffractometer 1050* sa $\text{Cu-K}\alpha$ zračenjem, a snimanje je vršeno u 2θ , u temperaturnom intervalu $T = (293,15 - 353,15)$ K sa korakom od $0,05^\circ$ i vremenom ekspozicije 2 s po koraku. Kao referentni difraktogram, korišćeni su difraktogrami kristalnih oblika TiO_2 iz ICSD baze. Difraktogrami titanskih pločica pre i posle anodizacije prikazani su na Slici 3.16. Na Slici 3.16 jasno može da se uoči da se svi pikovi koji se dobijaju na difraktogramu pločice poklapaju sa pikovima metalnog titana ($\alpha\text{-Ti}$) i anatas TiO_2 . Pikovi koji se poklapaju sa $\alpha\text{-titanom}$ potiču od difrakcije same pločice. Preostali pikovi potiču od izgrađenog sloja nanocevi, i njihovo poklapanje sa pikovima anatas nedvosmisleno pokazuje da se titan dioksid, od kog je ovaj sloj izgrađen, nalazi u anataznom kristalnom obliku [378].

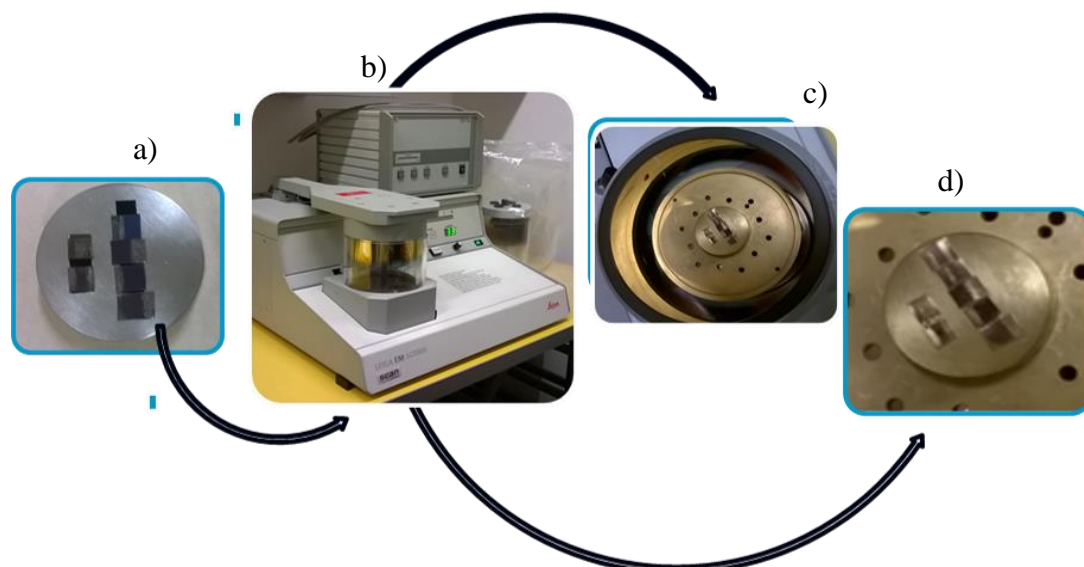


Slika 3.16. Difrakcija X-zraka pre i posle anodizacije

III.8.1.2. Priprema uzoraka za skenirajuću elektronsku mikroskopiju

Analizirani uzorci moraju biti neisparljivi da bi se unutar kućišta skenirajućeg elektronskog mikroskopa održavao visoki vakuum. Uzorci takođe moraju biti i elektroprovodni, jer bi se u suprotnom statički naelektrisali upadnim elektronima, što bi dovelo do pomeranja elektronskog snopa sa mesta posmatranja. Kako snimani uzorak slabo provodi struju ili ne provodi struju, uzorak je potrebno prethodno napaniti, tj. prekriti tankim slojem (20 nm) elektroprovodnog materijala. Zbog toga se, neposredno pre snimanja, neprovodni uzorci napanjavaju tankim slojem ugljenika ili zlata koji ne narušava topologiju uzorka.

Prekrivanje uzoraka (Slika 3.17a) zlatom (pomoću uređaja *Leica SCD005*, Slika 3.17b) se koristi kada analiza ima za cilj dobijanje skenirajućih snimaka na nepoliranim (neobrađenim) uzorcima, s obzirom da zlato daje bolji kontrast na snimku, odnosno, bolje ističe ivice, pore i druge morfološke karakteristike uzorka. SEM metoda je uglavnom nedestruktivna. Do delimične promene na samoj površini uzorka može doći prilikom napanjanja uzorka zlatom (Slika 3.17c i Slika 3.17d), s obzirom da ovaj elektroprovodan sloj nije moguće u potpunosti ukloniti sa neravnih površina nakon analize.

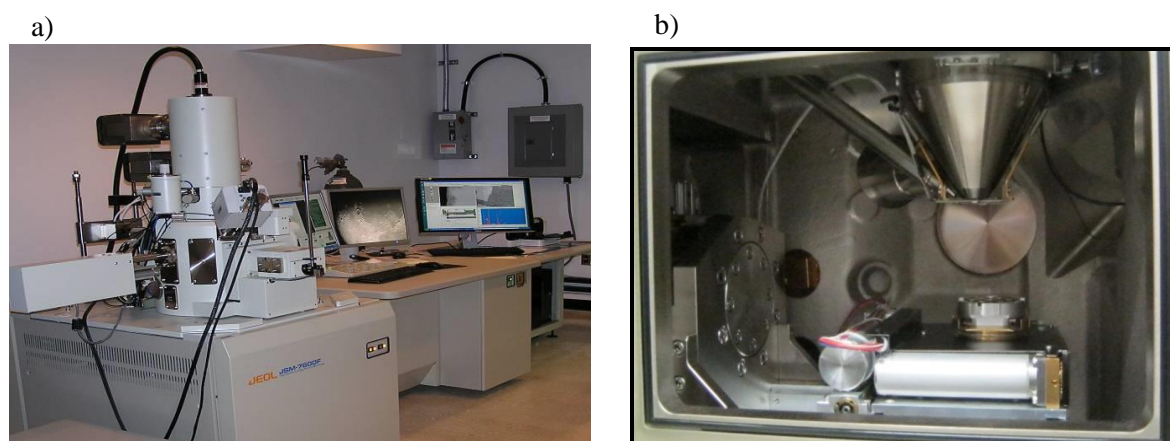


Slika 3.17. Faze pripreme uzoraka pre snimanja na SEM-u

Uzorke za SEM analizu treba najpre očistiti od čestica prašine, vlakana, nevezanih ili slabo vezanih čestica u uzorku, zamašćenih delova i otisaka prstiju. Uzorci su čišćeni u laboratoriji, uranjanjem u etanol i držanjem nekoliko minuta u ultrazvučnoj kadi, a zatim sušenjem pod običnom lampom. Čišćenje uzoraka je neophodno da ne bi došlo do kontaminacije mikroskopa zamašćenim delovima ili česticama sa uzorka, s obzirom da mikroskop radi u visokom vakuumu.

III.8.1.3. Aparatura za snimanje morfologije elektrodnog materijala

Morfologija, sastav i struktura dobijenih nanocevi TiO_2 analizirani su pomoću *JEOL JSM 6460 LV* skenirajućeg elektronskog mikroskopa (Engl. *Scanning electronic microscope*, SEM, Slika 3.18).

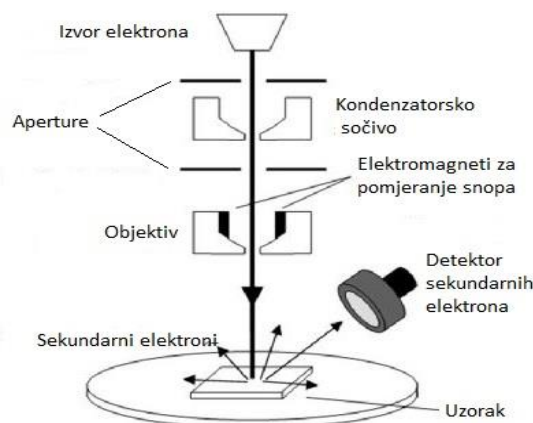


Slika 3.18. Skenirajući elektronski mikroskop (SEM): a) spoljašnji izgled i b) komora za uzorak

Elektronska mikroskopija je metoda ispitivanja topografije površina materijala pomoću elektronskog mikroskopa. Elektronski mikroskop služi za formiranje uvećane slike objekta difrakcijom visokoenergetskih elektrona. Kako se *De Brojjev*-ske talasne dužine

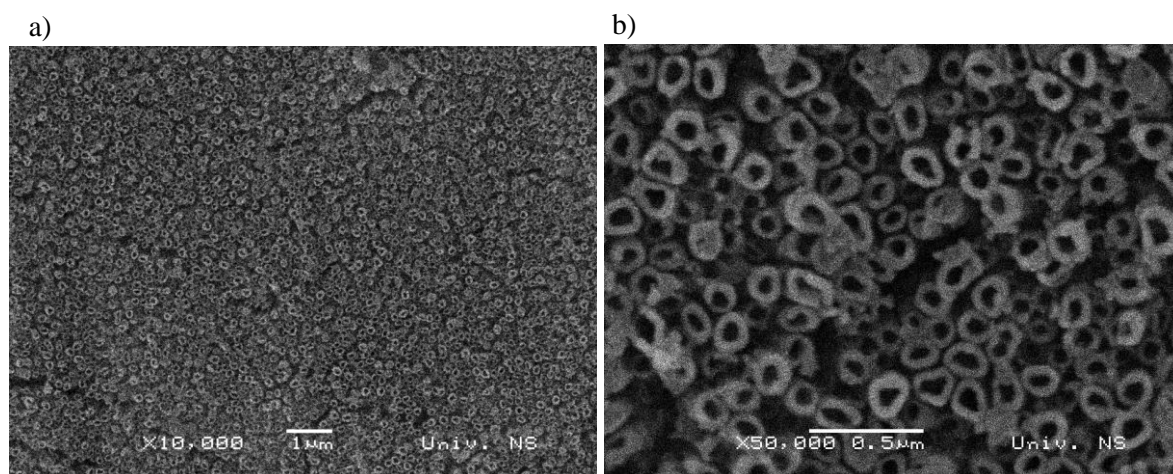
povećanjem energije elektrona mogu učiniti znatno manjim od talasne dužine vidljive svetlosti, elektronskim mikroskopom se mogu posmatrati objekti čija je veličina daleko ispod granice vidljivosti optičkim mikroskopom. Red veličine uvećanja optičkog mikroskopa je $1 \cdot 10^3$, a elektronskog mikroskopa je $1 \cdot 10^6$ puta.

Šema SEM-a prikazana je na Slici 3.19. Svi prikazani delovi se nalaze unutar odgovarajućeg kućišta (Slika 3.18b) u kome se održava visoki vakuum, da bi se interakcije elektrona sa česticama gasa svele na minimum. Kao izvor elektrona najčešće se koristi užarena nit od volframa, a ubrzavajući naponi se kreću u opsegu od 1 do 50 kV. Uvećanje SEM-a obrnuto je srazmerno veličini posmatrane površine, jer se slika posmatra na ekranu konstantne veličine, pa će se za manju posmatranu površinu dobiti veće uvećanje. Uobičajena uvećanja koja se ostvaruju SEM-om kreću se od 10^3 do $5 \cdot 10^5$.



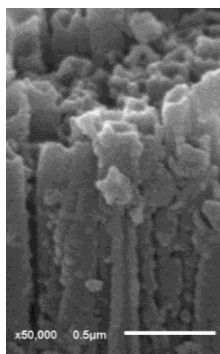
Slika 3.19. Principijelna šema skenirajućeg elektronskog mikroskopa kod kog se slika formira pomoću snopa sekundarnih elektrona

Lik objekta se formira pomoću reflektovanog snopa elektrona, a pri tom se može vršiti i skeniranje površine [164]. Sa Slike 3.20 se uočava da su nanocevi pravilnog oblika, gusto pakovane i uniformno raspoređene (Slika 3.20). Nanocevi imaju pretežno cilindričan oblik spoljašnjeg dijametra od oko 150 nm i unutrašnjeg dijametra od oko 80 nm. Debljina zidova iznosi od 35 do 40 nm.



Slika 3.20. SEM fotografije TiO_2 nanocevi dobijenih anodizacijom (30 V, 6h) titanske pločice: a) sa uvećanjem $\times 25000$ i b) $\times 50000$

Na Slici 3.21 date su SEM slike bočnog izgleda nanocevi na pripremljenoj elektrodi za elektrohemijske eksperimente. Na Slici 3.21 se jasno uočava međusobna odvojenost nanocevi, njihov pravilan oblik i relativno glatka površina zidova, što je u saglasnosti sa rezultatima publikovanih radova [376], da se anodizacijom u viskoznom elektrolitu dobijaju glatke i pravilne nanocevi. Detaljnije proučavanje bočnog izgleda nije bilo moguće, zbog oštećenja nanocevi prilikom presecanja folije, ali i lošeg kontrasta pri većim uvećanjima. Na osnovu priložene skale, dužina nanocevi dobijenih šestočasovnom anodizacijom, kreće se oko 6 μm .



Slika 3.21. SEM slike bočnog izgleda nanocevi TiO_2 dobijenih anodizacijom titanske folije sa uvećanjem $\times 50000$

III.9. Merenja elektrohemijske stabilnosti

Za testiranje performansi litijum-jonske ćelije primenom galvanostatskog cikliranja i ciklične voltametrije pripremljene su u dvoelektrodne, odnosno troelektrodne ćelije.

Titanska pločica na kojoj su TiO_2 nanocevi pripremljene anodizacijom (pogledati 3.1.2) je korišćena kao radna elektroda, dok je metalna litijumska folija korišćena kao referentna i kao pomoćna elektroda. Litijumska metalna folija je čuvana u zatvorenoj posudi pod parafinskim uljem u *glove box*-u u atmosferi suvog argona da bi se izbegao njen kontakt s vlagom u vazduhu (Slika 3.22a). Neposredno pre sastavljanja elektrohemijske ćelije u *glove box*-u, isecani su komadi metalnog litijuma odgovarajuće veličine, sa koje je pomoću filter hartije uklonjen ostatak parafinskog ulja, a zatim je sa površine skalpelom skinut eventualno prisutan sloj oksida, nitrida ili hidroksida (oni mogu nastati jer je elementarni litijum duktilan i dubinski propada u kontaktu sa vazdušnom atmosferom).

Kao elektrolit je korišćen $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ rastvor LiNTf_2 u binarnoj smeši $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ i $[\text{C}_2\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$. Odmeravne su komponente elektrolita u boks u atmosferi suvog argona da bi se izbegao kontakt elektrolita, elektrode i metalnog litijuma s vlagom i vazduhom. Sadržaj eventualno zaostale vode u jonskim tečnostima i GBL je određen pomoću *Karl-Fischer*-ove kulometrijske titracije (Slika 3.22b). Pre sklapanja ćelija, obmotavanjem teflonske trake oko pločica, površina pločica koja je u kontaktu sa elektrolitom i izložena elektrohemijskim reakcijama ograničena je na 1 cm^2 .



Slika 3.22. a) *Glove box, sečenje litijumske metalne folije i b) Karl-Fischer-ov titrator*

Elektrohemijska ćelija je napravljena od *Pyrex* stakla i zatvorena teflonskim čepom sa francuskim „O“ prstenom (tzv. O-ringom). Električni kontakti za sve tri elektrode u elektrohemijskoj ćeliji su sprovedeni kroz teflonski čep (Slika 3.23). Elektrohemijska ćelija je ispunjena sa 3 cm³ elektrolita.



Slika 3.23. *Pripremljena troelektrodna ćelija*

Na isti način je sklopljena i dvoelektrodna ćelija za eksperimente galvanostatskog punjenja/praznjenja elektrohemijske ćelije koji su izvođeni na *Arbin BT 2042* instrumentu za ispitivanje baterijskih uređaja (Slika 3.24). S tako pripremljenom ćelijom rađeno je galvanostatsko cikliranje, tj. praćena je promena napona ćelije pri konstantnoj struji praznjenja, odnosno punjenja. Cikliranje je rađeno brzinom od 100 $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Urađeno je 200 ciklusa punjenja i praznjenja na sobnoj temperaturi, potom 50 ciklusa na temepraturi $T = 328,15\text{ K}$ i ponovo vraćeno na sobnu temperaturu (poslednjih 100 ciklusa), a naponi između kojih se izvodilo cikliranje su bili 1,0 i 3,0 V. Maksimalna snaga koja može biti oslobođena ili primljena, određena je maksimalnom brzinom praznjenja ili punjenja baterije, koju određuju kinetički procesi unutar baterije. Brzina punjenja/ praznjenja 1C predstavlja jačinu struje potrebnu da se baterija u toku jednog sata potpuno isprazni/napuni, 2C označava brzinu istog procesa za vreme od pola sata, a C/2 za vreme od dva sata.



Slika 3.24. Galvanostat Arbin 2042 Battery Test System

Galvanostatsko cikliranje je metoda analize kojom se ispituje stabilnost elektrohemijskih ćelija pri većem broju ciklusa punjenja i pražnjenja, ali i pri različitim brzinama cikliranja. U toku eksperimenta kroz ćeliju se propušta struja konstantne jačine, kojoj se samo menja smer pri obrtanju procesa punjenja/pražnjenja, a prati se njom izazvana promena napona ćelije. Na osnovu dobijenih podataka izračunava se kapacitet ćelije u svakom trenutku u toku eksperimenta, a dobijene vrednosti prikazuju u obliku galvanostatskih krivih (krivih punjenja i pražnjenja), kao napon u funkciji kapaciteta. Pre početka snimanja uređaju se zadaju naponi između kojih se vrši cikliranje, a koji predstavljaju napon ispražnjene i napunjene ćelije, brzina cikliranja tj. jačina struje i broj ciklusa punjenja/pražnjenja.

Korišćenjem *Gamry PCI4/300 Potentiostat/Galvanostat* instrumenta izvedeno je ciklovoltametrijsko merenje elektrohemijske stabilnosti u troelektrodnoj ćeliji. Ciklovoltamogrami su zabeleženi na $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ sa podešavanjem seta na $400 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Merenja su urađena skeniranjem elektrohemijske ćelije od potencijala otvorenog kola ka višim negativnim potencijalima (za katodne reakcije) ili ka više pozitivnim potencijalima (za anodne reakcije). Za svaki rastvor, katodne i anodne polarizacije su vršene odvojeno kako bi se izbegli eventualni neželjeni sporedni proizvodi i/ili nečistoće koji bi dodatno otežali tačno utvrđivanje veličine elektrohemijskog prozora.

Zatim je urađena ciklična voltametrij, sa različitim brzinama polarizacije od 1, 5, 10, 20, 50 i $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, u opsegu napona od 1,0 do 3,0 V, pomoću uređaja *PGZ301 VoltaLab40* kontrolisanim kompjuterom koji je podržan softverom *VoltaMaster4* (Slika 3.25).



Slika 3.25. Volta Lab uređaj za izvođenje ciklovoltametrijskih eksperimenata

Ciklovoltametrijski eksperimenti koji se odnose na elektrohemijsku stabilnost elektrolita koji sadrže različite laktone, su sprovedeni u troelektrodnoj ćeliji gde je kao radna elektroda korišćena elektroda od staklastog ugljenika (Engl. *glass carbon, GC, Methrohm*) prečnika 3 mm, kao pomoćna elektroda je korišćena elektroda od platine, dok je kao referentna elektroda korišćena zasićena kalomelova elektroda (ZKE). Površina radne elektrode je polirana dijamantskom pastom, isprana destilovanom vodom i acetonom i osušena na vazduhu. Površina elektrode od staklastog ugljenika koja je izložena elektrolitu je 0,06 cm². Čiste elektrode i sveže pripremljeni uzorci su korišćeni za svaki test.

III.10. Računarske simulacije

Simulacija molekulske dinamike i funkcija radijalne raspodele

U cilju boljeg razumevanja eksperimentalno dobijenih rezultata sprovedene su simulacije na nivou molekulske dinamike (MD) na osnovu kojih su izračunate radijalne distributivne funkcije (RDF).

Postavka računarske simulacije

Za ispitivanje optimizovanih struktura odabranih laktone izvedeni su DFT proračuni korišćenjem programa *Jaguar 9.0*, u okviru *Maestro* paketa, kao sastavnog dela *Schrödinger Material Suite 2015-4* [379,380]. Prvobitno su optimizovani monomeri laktone, korišćenjem OPLS_2005 force field, sa implementiranim B3LYP-D3 funkcionalom i 6-31G(d) bazisom funkcija [381,382].

Za ispitivanje binarnih i ternarnih sistema LiNTf₂/[C₂C₁im][NTf₂], LiNTf₂/GBL i LiNTf₂/[C₂C₁im][NTf₂]/GBL, urađene su simulacije na osnovu molekulske dinamike (MD) upotrebom programa *Desmond*. Prethodno je upotrebom softverskog programa *Jaguar 9.0* u okviru *Schrödinger Material Suite 2015-4* programskog paketa izvršena geometrijska optimizacija jonske tečnosti korišćenjem B3LYP hibridnog izmensko-korelacionog funkcionala [383] sa 6-31G(d) bazisnim skupom. Nakon geometrijske optimizacije

sprovedena je vibraciona analiza na istom nivou teorije, koja je odsustvom imaginarnih frekvencija potvrdila pravo ravnotežno stanje jonske tečnosti. Za MD simulaciju korišćeno je OPLS 2005 polje sila [384]. Sistem je posmatran kao NPT tip ansambla, dok je za vreme simulacije odabrana vrednost od 20 ns. Ostali parametri MD simulacije podrazumevaju pritisak u vrednosti od $p = 101\,325$ Pa i temperaturu u vrednosti od $T = 300,15$ K, pri čemu je ravnotežno stanje uspostavljano sa početnih 5 ns. Proračuni dalekosežnih interakcija su vršeni *Ewaldov*-om metodom [385], ograničenjem radijusa interakcije na 12 Å. Tokom prvih 100 ps simulacije sistem je najpre optimizovan poput NVT tipa ansambla, u svrhe relaksacije. Naelektrisanja su bila generički regulisana potencijalom sila, dok je rastvarač bio regulisan modelom prostih tačkastih naelektrisanja (Engl. *Single Point Charge*, SPC) [386].

U simulacijsku kubičnu kutiju sa promenljivim granicama postavljeni su geometrijski optimizovana jonska tečnost, molekuli GBL i LiNTf₂ upotrebom *Disordered System Builder* opcije. Za ovaj vid simulacije upotrebljeno je polje sila specijalizovano za simulacije tečnih sistema (OPLS 2005), dok su uslovi kontrolisani upotrebom NPT programa. Dobijeni rezultati su analizirani upotrebom MS MD *Trajectory Analysis* programa i iz dobijenih trajektorija računata su radijalne funkcije raspodele (RDF) u cilju ispitivanja interakcija između Li⁺ i GBL u prisustvu i u odsustvu jonske tečnosti. Sve simulacije su izvedene pri koncentracijama koje su i eksperimentalno postignute (odnos molekula je bio LiNTf₂ : [C₂C₁im][NTf₂] : GBL = 5 : 3 : 12) sa 180 molekula u simulacionoj kutiji.

IV. REZULTATI I DISKUSIJA

IV.1. Fizičko-hemijska karakterizacija binarnih sistema - odabir laktona

IV.1.1. Volumetrijska svojstva binarnih sistema

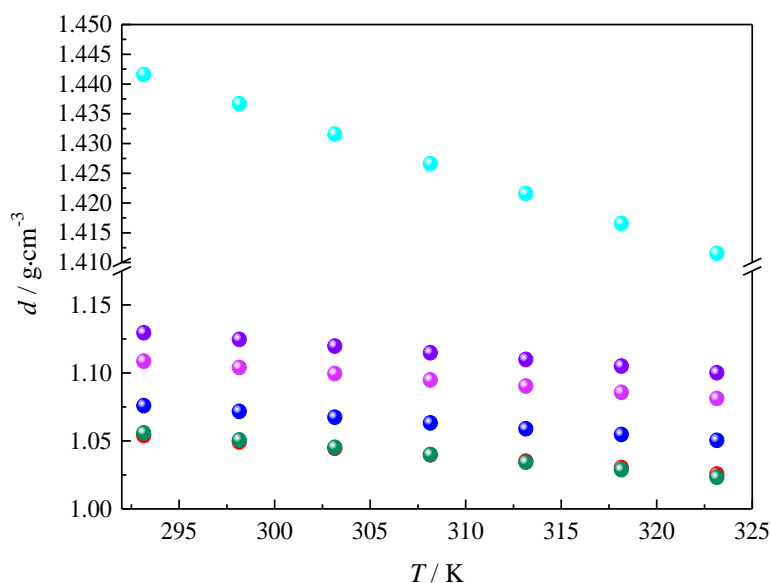
Gustine jonske tečnosti 1-butil-3-metilimidazolijum *bis*(trifluorometilsulfonyl)imid, $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ i ispitivanih laktona (γ -valerolakton, β -butirolakton, γ -butirolakton, δ -valerolakton i ε -kaprolakton) merene su u temperaturnom opsegu $T = (293,15 - 323,15)$ K, a izmerene vrednosti su prikazane u Tabeli 4.1 i na Slici 4.1.

Tabela 4.1. Eksperimentalne vrednosti gustina, (d), ispitivane jonske tečnosti $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ i ispitivanih laktona u temperaturnom opsegu $T = (293,15 - 323,15)$ K i pri atmosferskom pritisku $p = 0,1$ MPa

T / K	$d / g \cdot cm^{-3}$					
	$[C_4C_{1im}][NTf_2]$	GBL	GVL	DVL	EKL	BBL
293,15	1,441612	1,129493	1,053895	1,108533	1,075920	1,055933
298,15	1,436673	1,124588	1,049191	1,103965	1,071669	1,050682
303,15	1,431581	1,119684	1,044483	1,099439	1,067409	1,045305
308,15	1,426615	1,114782	1,039776	1,094829	1,063153	1,039853
313,15	1,421584	1,109874	1,035065	1,090270	1,058900	1,034331
318,15	1,416583	1,104965	1,030351	1,085706	1,054649	1,028792
323,15	1,411542	1,100053	1,025633	1,081159	1,050403	1,023194

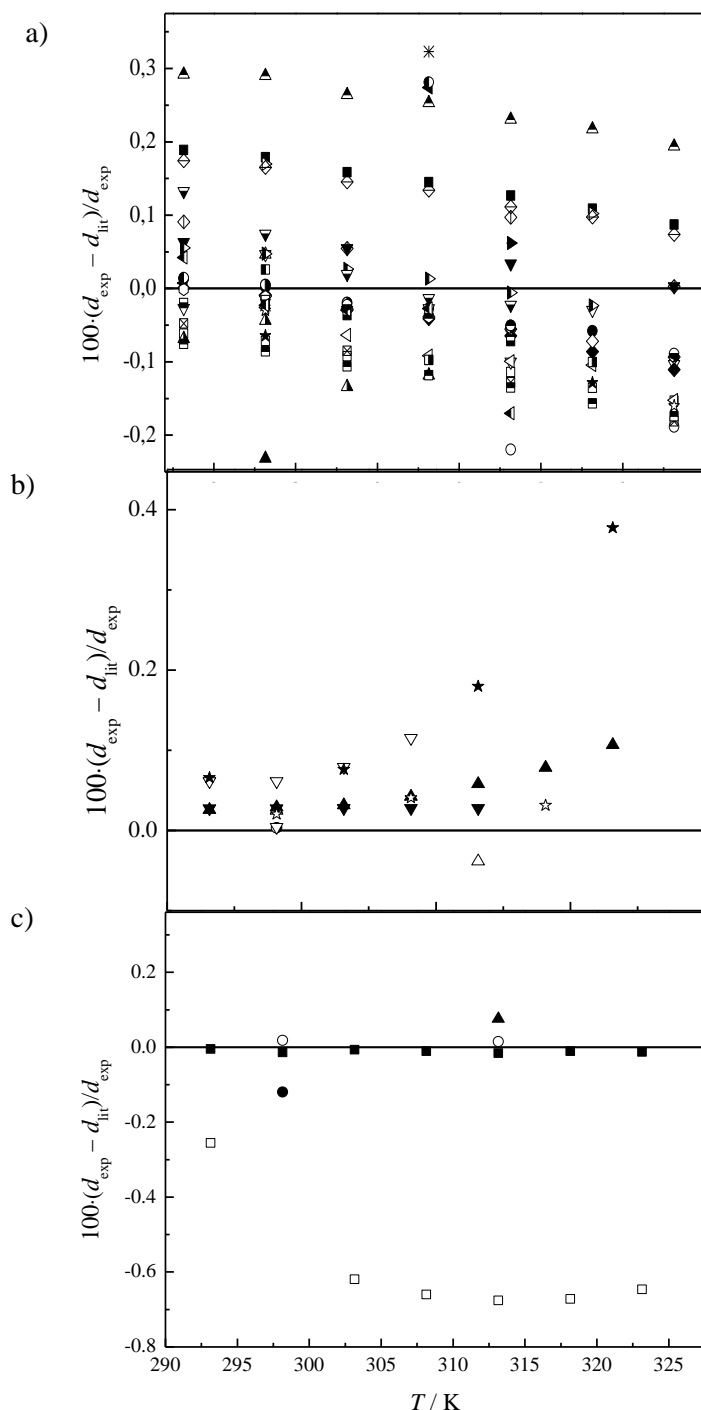
Relativna standardna nesigurnost: $u(d) = 0,4\%$, $u(p) = 1,5\%$

Standardna nesigurnost: $u(T) = 0,015$ K



Slika 4.1. Eksperimentalne vrednosti gustina, (d), za: (●) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$, (●) GBL, (●) GVL, (●) DVL, (●) EKL, (●) BBL, u temperaturnom opsegu $T = (293,15 - 323,15)$ K

Na Slici 4.1 se vidi da vrednosti gustina čiste jonske tečnosti $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ i čistih laktone linearno opadaju s temperaturom. Gustine laktone opadaju u nizu $EKL > DVL > GBL > GVL > BBL$. Poređenje vrednosti gustina čistih komponenti sa podacima dostupnim u literaturi prikazano je na Slici 4.2.



Slika 4.2. Relativna devijacija gustina, (d), u zavisnosti od temperature između eksperimentalnih dobijenih vrednosti za gustine u ovom radu (–) i literaturnih vrednosti za:

a) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$: (■) [387], (□) [388], (●) [389], (○) [390], (▲) [391], (△) [24], (▼) [392], (▽) [393], (◀) [394], (◁) [395], (◆) [396], (◇) [397], (⦿) [398], (▶) [399], (◀) [400], (▷) [401], (+) [402], (➤) [403], (★) [404], (■) [405], (⊠) [406], (▲) [407], (●) [408], (▲) [409], (◇) [410]

[410], (☆) [411], (■) [412], (■) [413], (■) [415], (◇) [416], (▶) [417], (◀) [418], (▼) [419], (●) [420], (●) [421], (●) [293];
 b) GBL: (▲) [293], (△) [422], (▼) [423], (▽) [424], (★) [425], (☆) [426], (●) [427], (■) [428] i
 c) DVL: (■) [429], (□) [430], (●) [431], (○) [432], (▲) [434], (△) [435], (▼) [35] na različitim temperaturama

Gustine jonske tečnosti $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ su upoređene sa literaturno dostupnim podacima [387-421]. Vrednosti gustina u radovima *Harris* i saradnika [389], *Curras* i saradnika [392], *de Castro* i saradnika [393] i *Salgado* i saradnika [396] odstupaju za manje od 0,05% u celom opsegu temperatura. U slučaju rezultata *Krummen* i saradnika [388], *de Azevedo* i saradnika [395], *Malek* i *Ijdar* [397], *Geppert-Rybczynska* i saradnika [398] relativne devijacije su nešto niže od 0,15%. Vrednosti u nekim radovima *Vraneš* i saradnika odstupaju od eksperimentalno određenih vrednosti gustina u ovom radu, usled različite aparature koja se koristila (0,13-0,16%) [293]. Najveće odstupanje od gotovo svih literaturno dostupnih vrednosti gustina za ovu jonsku tečnost iznosi 0,29% [407] i 1,5% [412].

Vrednosti eksperimentalno određenih gustina za GBL odstupaju do 0,07% u poređenju sa radovima *Vraneš* i saradnika [293], *Boodida* i saradnika [422], *Krakoviak* i saradnika [423], *Moumouzias* i saradnika [424], *Yang* i saradnika [425], *Abdullah* i saradnika [426], *Lu* i saradnika [427], *Mathuni* i saradnika [428].

Vrednosti eksperimentalno određenih gustina za BBL odstupaju 0,12% od rezultata dobijenih u radu *Young* i *Fitzpatrick* [436], za GVL odstupaju 0,1% od rezultata *Fornefeld-Schwarz* i *Svejda* [429] i 0,1-0,6% od podataka dobijenih u radu *Han* i saradnika [430]. Eksperimentalno određene vrednosti gustina za DVL odstupaju 2% od podataka dobijenih u radu *Boodida* i saradnika [422] i za EKL odstupaju 3% u odnosu na podatke dobijene u radu *Boodida* i saradnika [422]. Najbolje slaganje je postignuto u slučaju DVL i EKL poređenjem podataka sa rezultatima objavljenim u radu *Fornefeld-Schwarz* i *Svejda* [429], gde je odstupanje svega 0,01% za EKL i 0,03% za DVL. Za GVL je najbolje slaganje podataka dobijeno u radu autora *Klajmon* i saradnika [431] sa odstupanjem 0,05-0,1%.

Eksperimentalne vrednosti gustina binarnih smeša $\{[C_4C_{1im}][NTf_2] + \text{lakton}\}$, u temperaturnom intervalu $T = (293,15 - 323,15)$ K prikazane su u Tabeli 4.2 i na Slici S1. Koeficijenti linearnog fita dobijenog fitovanjem vrednosti gustina u funkciji temperature su dati u Tabeli S1.

Tabela 4.2. Gustine, (d), binarnih sistema $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + lakton pri različitim molskim udelima jonske tečnosti, (x_1), u temperaturnom intervalu $T = (293,15 - 323,15)$ K i pri atmosferskom pritisku $p = 0,1$ MPa

$d / g \cdot cm^{-3}$							
x_1	T / K						
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15
[C ₄ C _{1im}][NTf ₂] + GBL							
0,0151	1,18225	1,17730	1,17234	1,16731	1,16230	1,15710	1,15193
0,0507	1,20409	1,19915	1,19417	1,18915	1,18411	1,17901	1,17375
0,0760	1,21911	1,21417	1,20919	1,20417	1,19912	1,19403	1,18881
0,0954	1,28269	1,27781	1,27282	1,26784	1,26283	1,25771	1,25260
0,2013	1,32332	1,31842	1,31344	1,30849	1,30354	1,29842	1,29331
0,2999	1,33988	1,33499	1,33004	1,32509	1,32012	1,31532	1,30988
0,3511	1,35348	1,34859	1,34363	1,33870	1,33374	1,32871	1,32355
0,3997	1,37732	1,37240	1,36747	1,36257	1,35762	1,35262	1,34747
0,5036	1,39428	1,38935	1,38443	1,37955	1,37461	1,36961	1,36451
0,5975	1,40878	1,40385	1,39894	1,39408	1,38914	1,38410	1,37908
0,6964	1,42148	1,41654	1,41163	1,40679	1,40181	1,39691	1,39184
0,8026	1,43168	1,42674	1,42183	1,41701	1,41213	1,40711	1,40210
0,9067	1,18225	1,17730	1,17234	1,16731	1,16231	1,15710	1,15193
0,9477	1,20409	1,19915	1,19417	1,18915	1,18414	1,17922	1,17375
[C ₄ C _{1im}][NTf ₂] + GVL							
0,0505	1,108435	1,103664	1,098863	1,094085	1,089308	1,084534	1,079757
0,1001	1,153240	1,148418	1,143543	1,138712	1,133866	1,129046	1,124224
0,1492	1,191446	1,186577	1,181670	1,176803	1,171928	1,167057	1,162180
0,1998	1,223250	1,218361	1,213417	1,208522	1,203610	1,198730	1,193829
0,3008	1,274043	1,269117	1,264123	1,259203	1,254260	1,249349	1,244401
0,4031	1,317286	1,312353	1,307332	1,302390	1,297418	1,292486	1,287508
0,5048	1,347031	1,342098	1,337066	1,332109	1,327123	1,322167	1,317181
0,6031	1,373157	1,368219	1,363162	1,358201	1,353205	1,348239	1,343248
0,6973	1,393956	1,389013	1,383940	1,378985	1,373982	1,369019	1,364021
0,7994	1,413303	1,408364	1,403286	1,398335	1,393329	1,388353	1,383348
0,8711	1,426600	1,421669	1,416593	1,411630	1,406617	1,401625	1,396604
[C ₄ C _{1im}][NTf ₂] + DVL							
0,0532	1,156676	1,152034	1,147366	1,142723	1,138101	1,133472	1,128869
0,1004	1,196303	1,191605	1,186863	1,182163	1,177467	1,172787	1,168118
0,1504	1,229634	1,224893	1,220093	1,215342	1,210596	1,205879	1,201157
0,1999	1,257203	1,252423	1,247579	1,242793	1,238009	1,233251	1,228595
0,2988	1,300904	1,296080	1,291172	1,286334	1,281496	1,276688	1,271854
0,4006	1,337767	1,332911	1,327956	1,323083	1,318197	1,313341	1,308459
0,5005	1,362898	1,358018	1,353028	1,348129	1,343214	1,338327	1,333405
0,5999	1,384823	1,379925	1,374903	1,369986	1,365029	1,360127	1,355177
0,7000	1,402176	1,397265	1,392224	1,387287	1,382314	1,377379	1,372419
0,8013	1,418257	1,413334	1,408276	1,403328	1,398329	1,393369	1,388377
0,8986	1,429226	1,424293	1,419219	1,414263	1,409251	1,404279	1,399256
[C ₄ C _{1im}][NTf ₂] + EKL							
0,0500	1,122038	1,117682	1,113302	1,108941	1,104571	1,100216	1,095858
0,1002	1,161480	1,157037	1,152558	1,148109	1,143650	1,139204	1,134752
0,1505	1,195512	1,191002	1,186441	1,181920	1,177384	1,172861	1,168332
0,1985	1,223863	1,219295	1,214667	1,210088	1,205492	1,200909	1,196315
0,3001	1,273583	1,268922	1,264183	1,259507	1,254803	1,250120	1,245419
0,3987	1,311896	1,307166	1,302345	1,297596	1,292815	1,288057	1,283280
0,4903	1,341131	1,336352	1,331468	1,326668	1,321830	1,317019	1,312181
0,6309	1,377361	1,372524	1,367565	1,362703	1,357797	1,352917	1,348007

Nastavak **Tabele 4.2.**

0,6988	1,391969	1,387109	1,382121	1,377234	1,372303	1,367394	1,362453
0,8042	1,411814	1,406924	1,401894	1,396975	1,392005	1,387060	1,382080
0,8830	1,424764	1,419854	1,414798	1,409856	1,404862	1,399893	1,394889
[C ₄ C ₁ im][NTf ₂] + BBL							
0,0493	1,119771	1,114584	1,109249	1,103890	1,098482	1,093011	1,087482
0,1001	1,167523	1,162325	1,157054	1,151732	1,146340	1,140961	1,135512
0,1526	1,207484	1,202281	1,197004	1,191761	1,186341	1,181016	1,175612
0,2001	1,240414	1,235243	1,229972	1,224717	1,219404	1,214089	1,208719
0,3001	1,291505	1,286399	1,281211	1,276015	1,270762	1,265510	1,260231
0,4013	1,329172	1,324121	1,318982	1,313792	1,308609	1,303394	1,298207
0,5004	1,358851	1,353839	1,348709	1,343591	1,338440	1,333280	1,328110
0,5995	1,382954	1,377944	1,372858	1,367781	1,362651	1,357541	1,352410
0,6929	1,401023	1,396049	1,390949	1,385911	1,380831	1,375740	1,370641
0,8140	1,415805	1,410842	1,405722	1,400701	1,39560	1,390551	1,385490
0,9001	1,434724	1,429792	1,424691	1,419711	1,414645	1,409632	1,404584

Na Slici S1 se može uočiti da u binarnim smešama {[C₄C₁im][NTf₂] + lakton} gustine opadaju sa porastom molskog udela jonske tečnosti.

Na osnovu izmerenih vrednosti gustina smeša, d , gustina čistih komponenti, d_i , odgovarajućih molskih udela, x_i , i molarnih masa, M_i , izračunate su vrednosti dodatne molarne zapremine, V^E , koristeći jednačinu:

$$V^E = x_1 M_1 \left(\frac{1}{d} - \frac{1}{d_1} \right) + x_2 M_2 \left(\frac{1}{d} - \frac{1}{d_2} \right) \quad (4.1)$$

gde se x_1 , M_1 , d_1 odnose na jonsku tečnost, a x_2 , M_2 , d_2 na ispitivane laktone. Dobijene vrednosti dodatne molarne zapremine date su u Tabeli S2 i prikazane na Slici 4.3.

Dobijene eksperimentalne vrednosti dodatne molarne zapremine su fitovane *Redlich-Kister*-ovom jednačinom [437]:

$$V^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^n A_i (1 - 2x_2)^i \quad (4.2)$$

gde su A_i koeficijenti određeni regresivnom metodom najmanjih kvadrata i predstavljeni su u Tabeli S3.

Za fitovanje eksperimentalnih podataka primenjena je *Redlich-Kister*-ova jednačina trećeg reda. Standardna devijacija fita data je sledećim izrazom:

$$\sigma V^E = \left[\sum_{i=1}^m (V_{\text{exp}}^E - V_{\text{calc}}^E)^2 / (m - n) \right]^{1/2} \quad (4.3)$$

gde su σV^E – standardna devijacija fita *Redlich-Kister*-ove jednačine, m – broj fitovanih tačaka, n – stepen *Redlich-Kister*-ovog polinoma, V_{exp}^E – eksperimentalno određene dodatne molarne zapremine, V_{calc}^E – dodatne zapremine izračunate pomoću *Redlich-Kister*-ove jednačine.

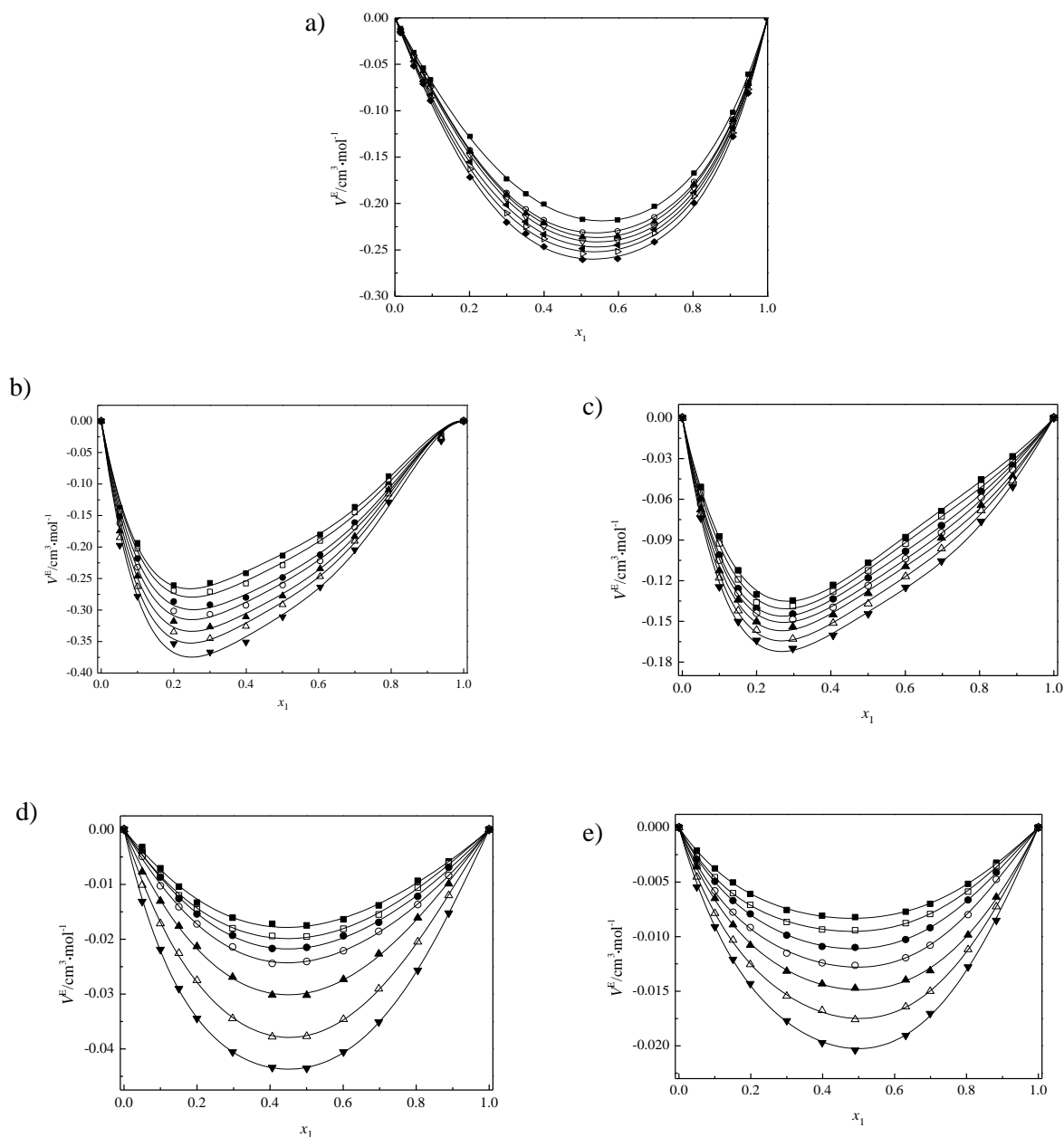
Znak dodatne molarne zapremine, V^E zavisi od relativnog širenja ili skupljanja tečnosti pri mešanju. Faktori zbog kojih dolazi do povećanja zapremine, odnosno pozitivnih vrednosti V^E su:

- 1) Narušavanje optimalnog rasporeda molekula u jednoj ili obe komponente smeše. Npr., narušavanje vodoničnog vezivanja koje postoji u jednoj čistoj komponenti dodavanjem druge komponente ili razaranje asocijata koje na okupu drže slabije fizičke sile poput dipol-dipol, dipol-indukovani dipol interakcija ili bilo koje druge *van der Waals*-ove interakcije;
- 2) Uklapanje molekula jedne komponente sa molekulima druge komponente nije favorizovano geometrijski;
- 3) Sterni efekti koji ometaju zbližavanje molekula komponenti.

Negativne vrednosti dodatne molarne zapremine potiču od sledećih faktora:

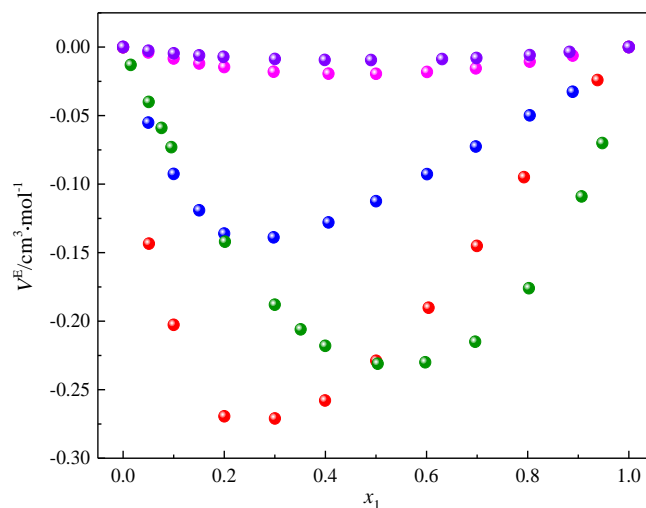
- 1) Hemijskih interakcija između komponenata smeše, poput formiranja hetero molekulskih asocijata usled izraženih jakih, specifičnih interakcija kao što su vodonična veza i kompleksa sa prenosom naelektrisanja;
- 2) Asocijacije molekula usled slabijih, nespecifičnih sila (dipol-dipol interakcija, disperzione sile);
- 3) Geometrijski favorizovanog uklapanja molekula jedne komponente sa molekulima druge komponente;
- 4) Ugrađivanje molekula jedne komponente u postojeći prostor između molekula druge.

Sa Slike 4.3 se vidi da su vrednosti V^E negativne u celom opsegu molskih udela za sve ispitivane binarne sisteme pri čemu se minimumi u svim ispitivanim sistemima nalaze pri molskim udelima jonske tečnosti $x_1 = 0,35-0,50$. Negativne vrednosti dodatne molarne zapremine u celom opsegu molskih udela jonske tečnosti, u svim sistemima ukazuju na to da su interakcije između komponenata u binarnoj smeši jače nego u slučaju čistih komponenata. Drugim rečima, prilikom mešanja komponenti dolazi do narušavanja jon-jon interakcija između jona jonske tečnosti i dipol-dipol interakcija u laktovima. Pored toga, relativno mali molekuli laktone se ugrađuju u prazan prostor u strukturi jonske tečnosti pa je ovakvo uklapanje molekula i jona geometrijski favorizovano. S porastom temperature vrednosti V^E opadaju u slučaju svih ispitivanih binarnih smeša, kao što se vidi iz Tabele S2 i sa Slike 4.3.



Slika 4.3. Dodatne molarne zapremine, (V^E), binarnih sistema $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + lakton: a) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + GBL, b) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + GVL, c) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + DVL, d) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + EKL i e) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + BBL u funkciji molskog udela jonske tečnosti, (x_1), na: $T =$ (■) 293,15, (□) 298,15, (●) 303,15, (○) 308,15, (▲) 313,15, (△) 318,15 i (▼) 323,15 K

Radi razmatranja uticaja strukture laktona na dodatne molarne zapremine, na Slici 4.4 upoređene su V^E ispitivanih binarnih sistema na $T = 298,15$ K.



Slika 4.4. Poređenje dodatne molarne zapremine, (V^E), binarnih sistema $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + lakton: (●) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + GBL, (●) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + GVL, (●) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + DVL, (●) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + EKL i (●) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + BBL u funkciji molskog udela jonske tečnosti, (x_1), na $T = 298,15$ K

Kao što se vidi sa Slike 4.4, negativne vrednosti V^E postaju manje negativne sa porastom broja C atoma u prstenu laktona, koje mogu da budu posledica lošijeg pakovanja odnosno uklapanja molekula laktona većih dimenzija u šupljine jonske tečnosti. Negativnije vrednosti V^E imaju binarne smeše jonske tečnosti sa manjim molekulima laktona (BBL, GBL), dok laktoni sa većim prstenom (DVL, EKL) imaju više vrednosti V^E .

Sa Slike 4.4 se vidi da je minimalna vrednost na ekvimolarnom sastavu u slučaju binarnih sistema: $\{[C_4C_{1im}][NTf_2] + DVL, [C_4C_{1im}][NTf_2] + EKL \text{ i } [C_4C_{1im}][NTf_2] + GBL\}$. Evidentno je pomeranje vrednosti minimuma V^E za binarne smeše sa laktonima koji imaju metil grupu vezanu za laktonski prsten, $\{[C_4C_{1im}][NTf_2] + BBL \text{ i } [C_4C_{1im}][NTf_2] + GVL\}$, ka nižim vrednostima molskog udela jonske tečnosti.

Da bi se potkrepila tvrdnja geometrijskog uklapanja molekula laktona u šupljine jonske tečnosti, izračunate su vrednosti *van der Waals*-ovih zapremina ispitivanih molekula laktona (korišćenjem *OPLS_2005 force field* i *B3LYP-D3* funkcionala) i date su u Tabeli 4.3.

Tabela 4.3. *Van der Waals*-ove (*VdW*) zapremine dobijene na osnovu teorije funkcionala

Lakton	VdW zapremina / Å^3
GBL	89,13
GVL	105,04
DVL	103,66
ECL	122,67
BBL	92,65

Laktoni koji poseduju manje *van der Waals*-ove zapremine (BBL i GBL) u smeši sa $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ poseduju niže vrednosti V^E . Međutim, *van der Waals*-ove zapremine nisu jedini parametar koji se korelira sa V^E , jer priroda i jačina interakcija između čistih komponenata i komponenata smeše imaju značajne dodatne uticaje na vrednosti V^E . Zbog

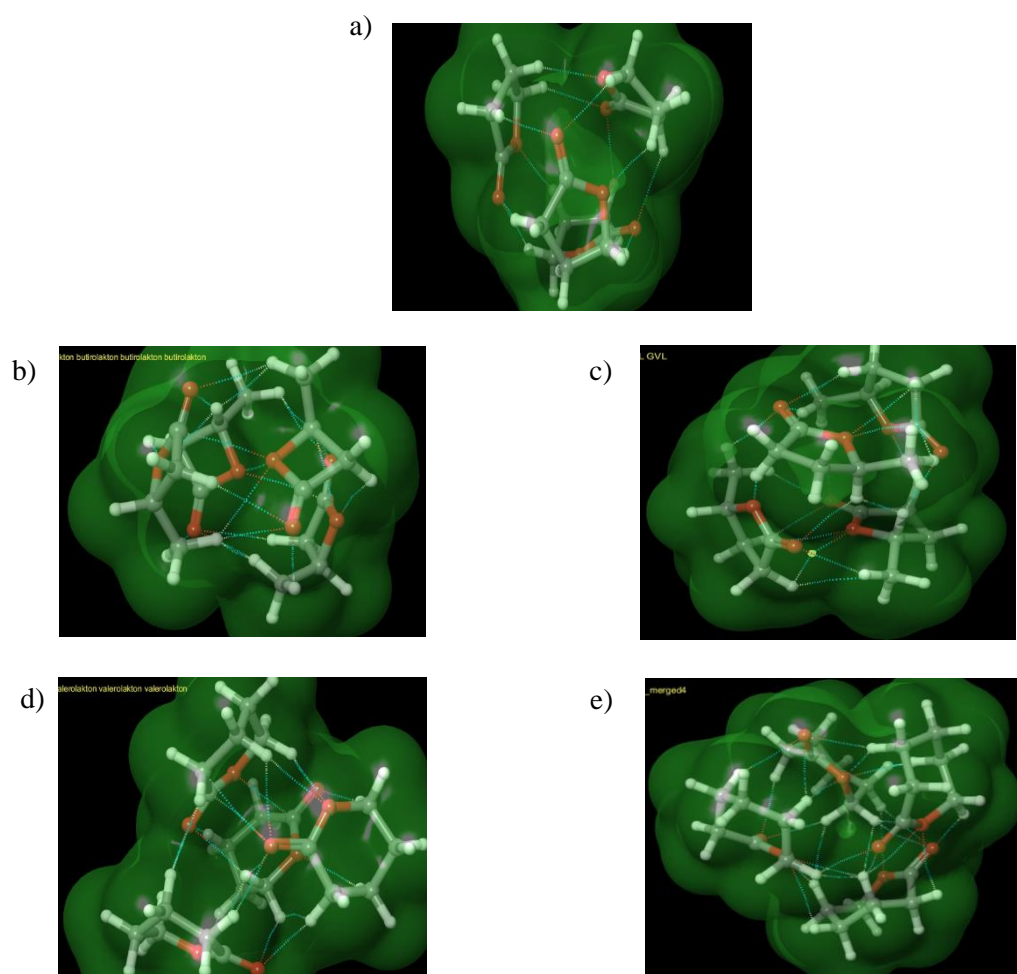
toga su izračunate energije formiranja veze po molekulu laktona (za dimerne, trimerne i tetramerne strukture) i predstavljene u Tabeli 4.4.

Kao što se vidi iz Tabele 4.4, formiranje energija veze po molekulu su gotovo identične za trimere i tetramere, za razliku od formiranja energije veze za dimere. Na osnovu toga, za dalje ispitivanje su izabrane tetramerne strukture (vizualizovane na Slici 4.5), jer omogućavaju bolje razumevanje realne geometrije i molekulske organizacije laktona u čistom stanju.

Tabela 4.4. Energija formiranja veza po molekulu na osnovu DFT proračuna

Lakton	Energija formiranja veza / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		
	Dimer	Trimer	Tetramer
GBL	-397,56	-398,03	-398,03
GVL	-408,76	-409,35	-409,36
DVL	-417,86	-418,25	-418,27
ECL	-436,83	-437,31	-437,33
BBL	-271,89	-272,22	-272,25

Izgled tetramera sa prikazom nekovalentnih interakcija predstavljen je na Slici 4.5 i strukture sa najnižom energijom su odabrane za kasnije proračune.



Slika 4.5. Optimizovane geometrije tetramera laktona dobijene računarskim simulacijama korišćenjem B3LYP-D3 funkcionala za laktone: a) GBL, b) GVL, c) DVL, d) EKL i e) BBL

Poređenjem vrednosti energije formiranja po molekulu laktona iz Tabele 4.4 sa vrednostima V^E iz Tabele S2 i Slike 4.4 može se zaključiti da molekuli laktona sa slabijim intermolekulskim interakcijama u čistom stanju poseduju više negativne vrednosti V^E u smeši sa jonskom tečnošću. Slabije interakcije između molekula u čistom stanju su jedan od glavnih razloga koji dovode do smanjenja zapremine rastvora nakon mešanja komponenti.

Slabe interakcije između molekula BBL (Tabela 4.4) u kombinaciji sa niskom *van der Waals*-ovom zapreminom koju molekul BBL poseduje, rezultuju njegovim pogodnim geometrijskim uklapanjem sa jonima jonske tečnosti. Za razliku od tog laktona, GBL ima veću energiju vezivanja kada je u pitanju čist molekulski rastvarač, ukazujući na bolju strukturnu organizovanost tog laktona i teže raskidanje interakcija kod čistog GBL. Stoga se, i pored manjih vrednosti *van der Waals*-ovih zapremina u odnosu na BBL, ipak malo lošije uklapaju sa jonima jonske tečnosti. Niže vrednosti izračunatih energija ukazuju na jače interakcije između molekula u čistim laktonima, što rezultuje višim vrednostima V^E . Na ovaj način je moguće objasniti niže vrednosti V^E za sistem sa BBL u odnosu na sistem sa GBL, iako molekul BBL ima nešto veće vrednosti *van der Waals*-ove zapremine. Sa druge strane, ovo razmatranje ne može da se primeni pri poređenju vrednosti V^E za sisteme sa GVL i DVL (Slika 4.5), jer ovi molekuli imaju slične vrednosti i *van der Waals*-ove zapremine i energije vezivanja (Tabela 4.4), a vrednosti za V^E su daleko niže u sistemu sa GVL. Ovo ukazuje da molekul GVL ima bolje stereohemijsko uklapanje sa jonima iz jonske tečnosti, odnosno da pored *van der Waals*-ovih zapremina značajnu ulogu ima efekat pakovanja i geometrija molekula.

Za EKL je potrebna najveća količina energije da bi se raskinule veze između molekula, a u kombinaciji sa najvišim vrednostima *van der Waals*-ove zapremine, pretpostavlja se da dolazi do najlošijeg geometrijskog uklapanja ovog laktona sa jonima jonske tečnosti, što se i vidi na osnovu V^E vrednosti. Međutim, uticaj veličine molekulskog rastvarača nije u potpunosti u korelaciji sa V^E (poredeći sisteme BBL i GBL, kao i GVL i DVL; Tabela 4.3 i Slika 4.4) što ukazuje da pored efekta pakovanja na vrednosti V^E utiču razlike u jačini interakcija između čistih komponenta i komponenta smeše.

Kako su svi ispitivani laktoni molekuli sa visokim vrednostima dipolnog momenta [429] i izraženim solvatacionim osobinama, dodatkom jonske tečnosti dipol-dipol interakcije prisutne u čistim laktonima se zamenjuju sa jon-dipol interakcijama i mogućnost građenja samoasocijata između njih u prisustvu jonske tečnosti je mala.

Parcijalne molarne zapremine, V_1 i V_2 , komponenta proučavanih binarnih smeša jonskih tečnosti molskog udela x_1 i molekulskog rastvarača čiji je molski udeo ($x_2=1-x_1$) mogu se izračunati pomoću jednačina (4.4) i (4.5) iz nagiba tangente ($\partial V^E / \partial x_1$):

$$V_1 = V^E + V_1^o + (1 - x_1) \left(\frac{\partial V^E}{\partial x_1} \right)_{p,T} \quad (4.4)$$

$$V_2 = V^E + V_2^o - x_1 \left(\frac{\partial V^E}{\partial x_1} \right)_{p,T} \quad (4.5)$$

gde su V_1^o i V_2^o molarne zapremine jonske tečnosti i molekuskog rastvarača, a V^E je dodatna molarna zapremina smeše.

Diferenciranjem jednačine (4.4) po molskom udelu jonske tečnosti dobijamo jednačine koje eksplicitno izražavaju parcijalne molarne zapremine komponenti smeša u funkciji sastava rastvora:

$$V_1 = V_1^o + (1-x_1)^2 \sum_{i=0}^n A_i (1-2x_1)^i - 2x_1(1-x_1)^2 \sum_{i=0}^n A_i i (1-2x_1)^{i-1} \quad (4.6)$$

$$V_2 = V_2^o + x_1^2 \sum_{i=0}^n A_i (1-2x_1)^i + 2x_1^2(1-x_1) \sum_{i=0}^n A_i i (1-2x_1)^{i-1} \quad (4.7)$$

gde vrednosti A_i predstavljaju koeficijente *Redlich-Kister*-ove jednačine (4.2). Izračunate vrednosti parcijalnih molarnih zapremina komponenti za sve sisteme na različitim temperaturama, date su u Tabeli S4 (za V_1), Tabeli S5 (za V_2) i grafički prikazane na Slici S2.

Prividne molarne zapremine jonskih tečnosti, $V_{\phi 1}$, i laktona, $V_{\phi 2}$, izačunate su upotrebom sledećih jednačina:

$$V_{\phi 1} = \frac{(d_2 - d)}{m_1 d d_2} + \frac{M_1}{d} \quad (4.8)$$

$$V_{\phi 2} = \frac{(d_1 - d)}{m_2 d d_1} + \frac{M_2}{d} \quad (4.9)$$

gde su: M_1 – molarna masa jonske tečnosti, M_2 – molarna masa laktona, m_1 – molalitet jonske tečnosti, m_2 – molalitet laktona, d – gustina smeše, d_1 – gustina jonske tečnosti, d_2 – gustina laktona. Izračunate vrednosti prividnih molarnih zapremina za sve sisteme, na različitim temperaturama, date su u Tabeli S6 (za $V_{\phi 1}$), Tabeli S7 (za $V_{\phi 2}$) i grafički prikazane na Slici S3.

I parcijalne i prividne molarne zapremine komponenata smeša rastu sa porastom njihovog udela u sistemima {[C₄C₁im][NTf₂] + BBL, [C₄C₁im][NTf₂] + GVL i [C₄C₁im][NTf₂] + GBL} i gotovo su konstantne u slučaju binarnih smeša {[C₄C₁im][NTf₂] + DVL i [C₄C₁im][NTf₂] + EKL}. U prilog gore iznetoj konstataciji da su niže vrednosti V^E posledica boljeg geometrijskog uklapanja i snažnijih interakcija laktona BBL i GVL sa jonima iz jonske tečnosti u odnosu na čiste rastvarače, ide i činjenica da su promene parcijalnih i prividnih molarnih zapremina komponenata smeša (Slika S2 i Slika S3) mnogo izraženije u sistemima sa BBL i GVL pri nižim udelima jonske tečnosti u odnosu na sisteme sa DVL i EKL.

Na osnovu volumetrijskih podataka, može se izračunati termički koeficijent širenja α_{ip} i α_p , za pojedinačne komponente i smeše, respektivno:

$$\alpha_{ip} = \frac{1}{V_i^o} \left(\frac{\partial V_i^o}{\partial T} \right)_p \quad (4.10)$$

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4.11)$$

Pri konstantnom molalitetu izraz (4.11) se može napisati kao:

$$\alpha_p = -\frac{1}{d} \left(\frac{\partial d}{\partial T} \right)_p \quad (4.12)$$

Vrednosti ovih koeficijenata α_{ip} i α_p na različitim temperaturama su dati u Tabeli S8 i grafički prikazani na Slici S4.

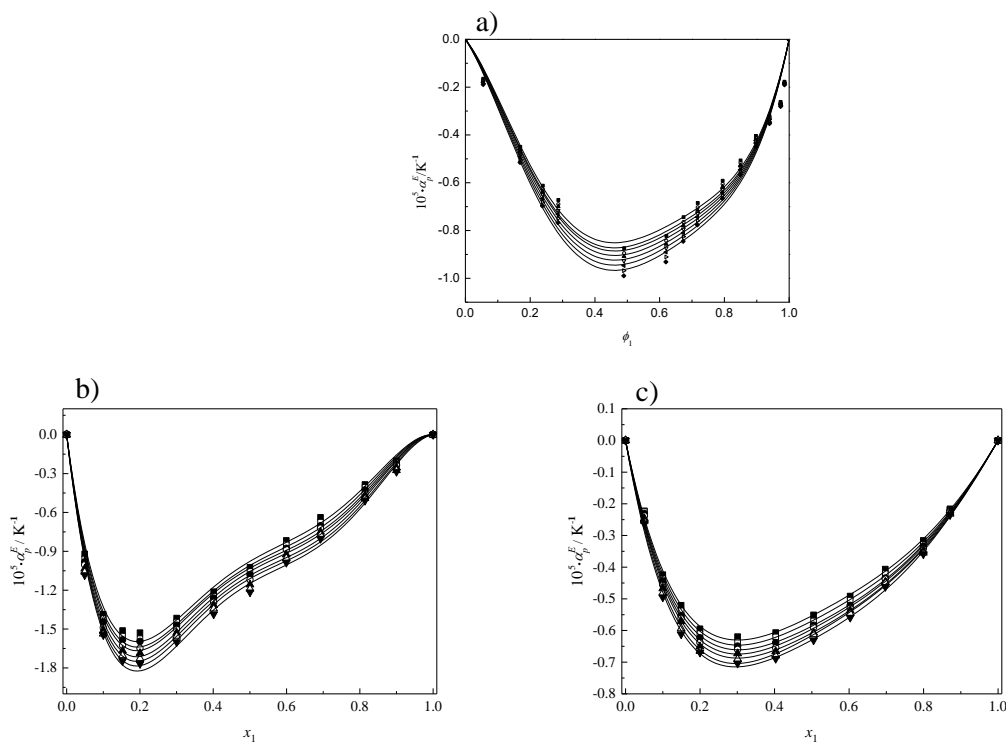
Pored toga, izračunati su i dodatni termički koeficijenti širenja α_p^E koristeći jednačinu (4.13):

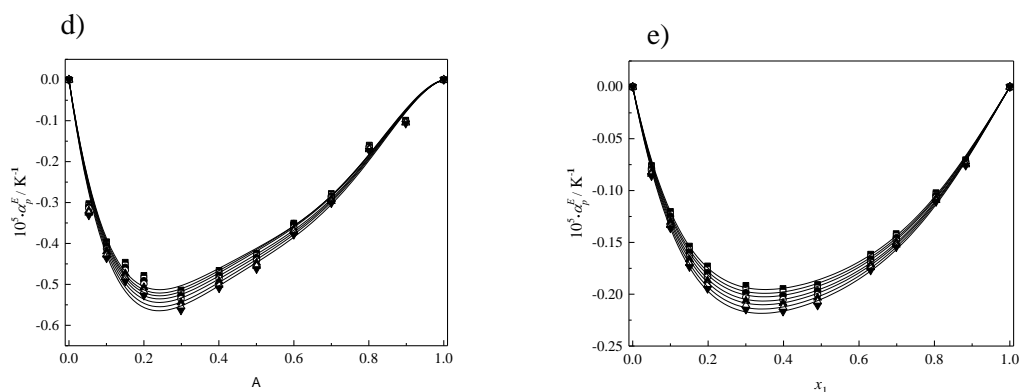
$$\alpha_p^E = \alpha_p - \sum_{i=1}^{i=2} \phi_i \alpha_{ip} \quad (4.13)$$

gde je ϕ_i zapreminski udeo čiste komponente i , definisan kao:

$$\phi_i = x_i V_i^o / \sum_{i=1}^{i=2} x_i V_i^o \quad (4.14)$$

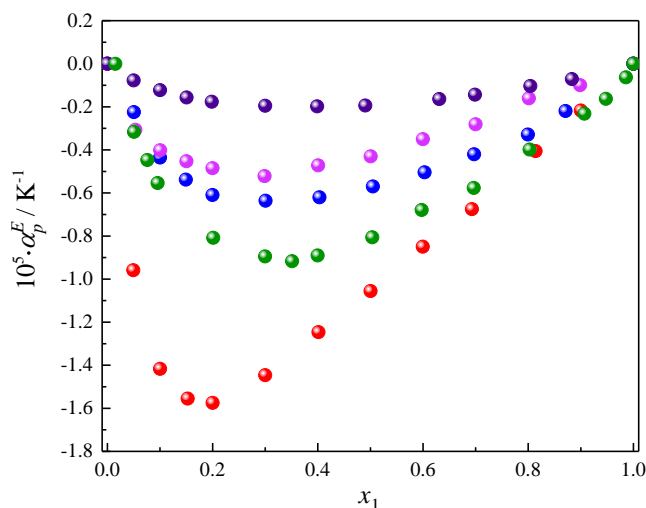
Vrednosti dodatnih koeficijenata termičkog širenja α_p^E na različitim temperaturama su dati u Tabeli S9 i grafički prikazani na Slici 4.6. Vrednosti α_p^E su fitovane *Redlich-Kister*-ovom jednačinom (4.2) [437], gde su B_i koeficijenti određeni regresivnom metodom najmanjih kvadrata i predstavljeni u Tabeli S10. Standardna devijacija fita izračunata je korišćenjem izraza S3.





Slika 4.6. Dodatni termički koeficijenti širenja, (α_p^E), binarnih sistema $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + lakton: a) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + GBL, b) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + GVL, c) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + DVL, d) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + ECL i e) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + BBL u funkciji molskog udela jonske tečnosti, (x_1), na $T = (\blacksquare) 293,15$, (\square) $298,15$, (\bullet) $303,15$, (\circ) $308,15$, (\blacktriangle) $313,15$, (\triangle) $318,15$ i (\blacktriangledown) $323,15$ K

Sa Slike 4.6 se vidi da su vrednosti dodatnih termičkih koeficijenata širenja negativne za sve ispitivane sisteme u celom opsegu molskih udela i na svim temperaturama. Na Slici 4.7 su upoređene vrednosti α_p^E za sve ispitivane sisteme na $T = 298,15$ K.



Slika 4.7. Poređenje dodatnih termičkih koeficijenata širenja, (α_p^E), binarnih sistema $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + lakton: (\bullet) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + GBL, (\bullet) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + GVL, (\bullet) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + DVL, (\bullet) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + EKL i (\bullet) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + BBL u funkciji molskog udela jonske tečnosti, (x_1), na $T = 298,15$ K

Negativne vrednosti α_p^E ukazuju na interakcije između jona i rastvarača, kao i na odsustvo vodoničnog vezivanja između molekula rastvarača koje uzrokuje negativnu vrednost dodatnog termičkog koeficijenta širenja [438]. Vidi se da su vrednosti α_p^E najnegativnije u slučaju BBL, što opet sugerše da su u ovom rastvaraču međumolekulske interakcije slabije u poređenju sa drugim ispitivanim laktonima. Ovi zaključci su u skladu sa ranije diskutovanim vrednostima dodatnih molarnih zapremina.

IV.1.2. Viskoznost binarnih sistema

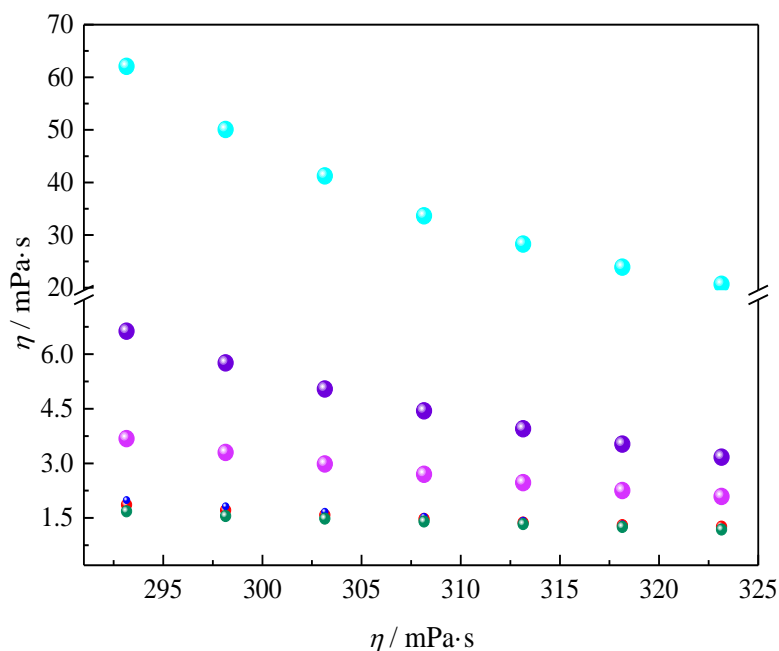
Viskoznost jonske tečnosti i ispitivanih laktona merena je u temperaturnom opsegu $T = (293,15 - 323,15)$ K, a izmerene vrednosti su prikazane u Tabeli 4.5 i na Slici 4.8.

Tabela 4.5. Eksperimentalne vrednosti dinamičke viskoznosti, (η), ispitivane jonske tečnosti i laktona u temperaturnom intervalu $T = (293,15 - 323,15)$ K i pri atmosferskom pritisku $p = 0,1$ MPa

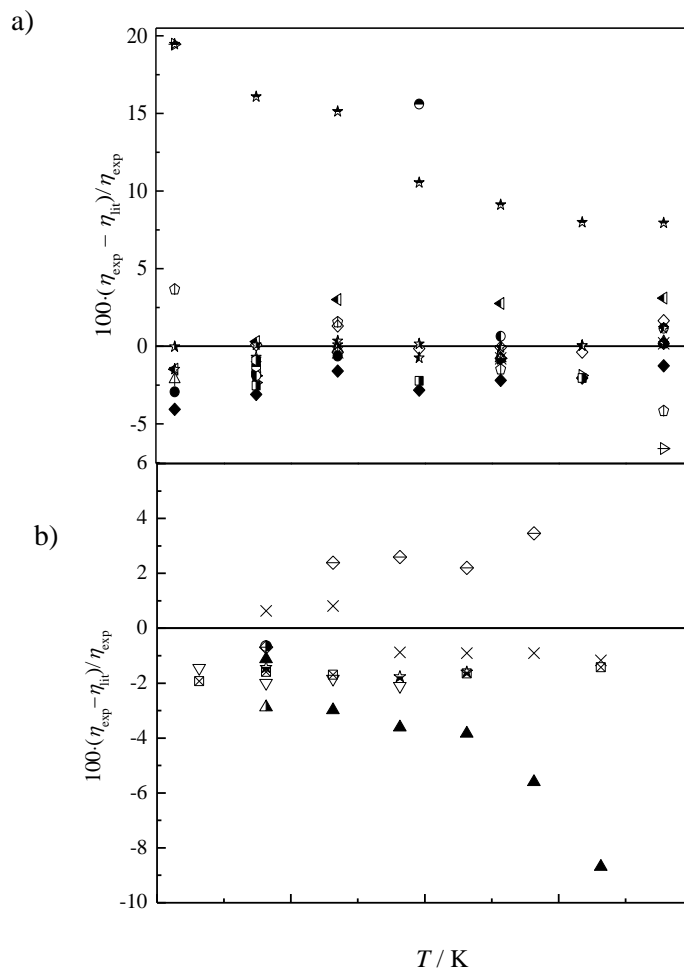
T / K	η / mPa·s					
	[C ₄ C ₁ im][NTf ₂]	GBL	GVL	DVL	EKL	BBL
293,15	62,08	1,86	1,99	3,68	6,63	1,68
298,15	50,05	1,71	1,82	3,30	5,76	1,55
303,15	41,24	1,58	1,67	2,98	5,04	1,48
308,15	33,65	1,47	1,53	2,70	4,44	1,4
313,15	28,28	1,37	1,42	2,47	3,95	1,33
318,15	23,91	1,30	1,32	2,25	3,53	1,25
323,15	20,64	1,26	1,23	2,09	3,17	1,18

Relativna standardna nesigurnost: $u(\eta) = 1\%$, $u(p) = 1,5\%$,
Standardna nesigurnost: $u(T) = 0,015$ K.

Na Slici 4.9 prikazano je poređenje eksperimentalnih i literaturnih vrednosti dinamičkih viskoznosti ispitivanih jonskih tečnosti i laktona na različitim temperaturama.



Slika 4.8. Eksperimentalne vrednosti dinamičke viskoznosti, (η), za: (●) [C₄C₁im][NTf₂], (●) GBL, (●) GVL, (●) DVL, (●) EKL, (●) BBL jonske tečnosti i laktona u temperaturnom intervalu $T = (293,15 - 323,15)$ K



Slika 4.9. Relativna devijacija viskoznosti, (η), u zavisnosti od temperature između eksperimentalno dobijenih vrednosti za viskoznosti u ovom radu (–) i literarnih vrednosti za:

a) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$: (\square) [439], (\bullet) [389], (\blacklozenge) [396], (\diamond) [397], (\triangleright) [401], (\blacktriangleright) [403], (\blacksquare) [405], (\blacksquare) [414], (\blacktriangleleft) [36], (\bullet) [420], (\square) [440], (Π) [441], (\square) [442], (\square) [443], ($\}$) [444], ($=$) [445], (τ) [446], (ν) [447], (γ) [448] i

b) GBL: (\blacktriangle) [422], (\triangle) [423], (\blacktriangledown) [424], (\triangledown) [33], (\times) [40], (\blacktriangle) [449] (\diamond) [450], (\boxtimes) [451].

Poređenja eksperimentalno određenih vrednosti viskoznosti sa literaturno dostupnim podacima za jonsku tečnost $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ su predstavljena na Slici 4.9 [439,440-448,389,396,397,401,403,405,414,36,420]. Odstupanja u odnosu na vrednosti viskoznosti koje su poređene u ovom radu sa autorima *Malek i Ijdar* [397] i *Tariq* i saradnika [406] su niže od 1% u celom opsegu ispitivanih temperatura. Takođe, u celom temperaturnom opsegu su razlike između viskoznosti eksperimentalno određenih vrednosti u ovom radu i vrednosti objavljenih od strane *Harris* i saradnika [389] kao i *Salgado* i saradnika [396] između 1-4%. Najviše vrednosti relativnih devijacija od svih literaturno dostupnih podataka (do 8%) su objavljene u radu *Chen* i saradnika [442]. Međutim, vrednosti viskoznosti u radu *Singh* i saradnika [421] se značajno razlikuju (oko 15% na samo jednoj datoj temperaturi, $T = 318,15$ K). Takođe, u naučnoj literaturi postoje i vrednosti koje odstupaju od svih dosada

eksperimentalno određenih vrednosti viskoznosti i to u radu *McFarlane* i saradnika [448] sa odstupanjem od 20%.

Odstupanja eksperimentalno određenih vrednosti viskoznosti za GBL se kreću 4-8% u poređenju sa radovima *Vraneš* i saradnika [293], *Afans'yeve* i saradnika [450]. Niže relativne devijacije viskoznosti se kreću od 2-3% u poređenju sa radovima *Boodida* i saradnika [422], *Ramkumar* i saradnika [451] i *Krakowiak* i saradnika [423]. Najbolje slaganje vrednosti viskoznosti je sa radovima autora *Kuratani* i saradnika [449] i *Moumouzas* i saradnika [424]. Odstupanja eksperimentalno određenih vrednosti viskoznosti za DVL i EKL se kreću 6-7% i 2,6-3%, respektivno [422].

Vrednosti dinamičke viskoznosti čistih komponenata su fitovane *Vogel-Fulcher-Tammann*-ovom (VFT) jednačinom [452-454]:

$$\eta = a \exp\left(\frac{b}{T - T_0}\right) \quad (4.15)$$

gde je η viskoznost, T temperatura u K, a η_0 , B i T_0 su koeficijenti VFT jednačine čije su vrednosti date u Tabeli S11 zajedno sa standardnom devijacijom fita izračunatom upotrebom jednačine S4.

Viskoznost molekularnih rastvarača opada u nizu EKL > DVL > GVL > GBL > BBL, što je u skladu s tvrdnjom da su međumolekulske interakcije najjače u čistom EKL. Veća viskoznost GVL u odnosu na GBL potiče od dodatne metil grupe u njegovoj strukturi koja otežava protok tečnosti. S porastom temperature, usled povećanja pokretljivosti molekula a time i smanjenja uticaja oblika i veličine molekula, viskoznosti GBL i GVL se praktično izjednačavaju [455].

Dinamička viskoznost binarnih smeša {[C₄C₁im][NTf₂] + lakton} merena je u opsegu temperatura $T = (293,15 - 323,15)$ K, a dobijene vrednosti prikazane su u Tabeli 4.6.

Tabela 4.6. Dinamička viskoznost, (η), binarnih smeša [C₄C₁im][NTf₂] + lakton pri različitim molskim udelima jonske tečnosti, (x_1), u temperaturnom intervalu $T = (293,15 - 323,15)$ K i na atmosferskom pritisku $p = 0,1$ MPa

x_1	T / K						
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15
$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$							
[C ₄ C ₁ im][NTf ₂] + GBL							
0,0000	1,92	1,73	1,63	1,52	1,42	1,35	1,30
0,1005	3,49	3,26	2,97	2,76	2,55	2,35	2,18
0,2001	5,53	5,04	4,55	4,12	3,78	3,44	3,11
0,2979	8,54	7,58	6,67	6,00	5,41	4,84	4,44
0,4021	12,26	10,70	9,32	8,18	7,26	6,49	5,83
0,4979	17,37	14,84	12,76	11,04	9,62	8,52	7,51
0,5999	23,42	19,75	16,68	14,35	12,32	10,82	9,47
0,7008	29,86	24,97	20,99	17,90	15,26	13,24	11,57
0,8016	37,16	30,92	25,69	21,98	18,48	15,86	13,86
0,8995	46,39	38,33	31,80	26,88	22,69	19,31	16,54
1,0000	62,08	50,05	41,24	33,65	28,28	23,91	20,64

Nastavak Tabele 4.6.

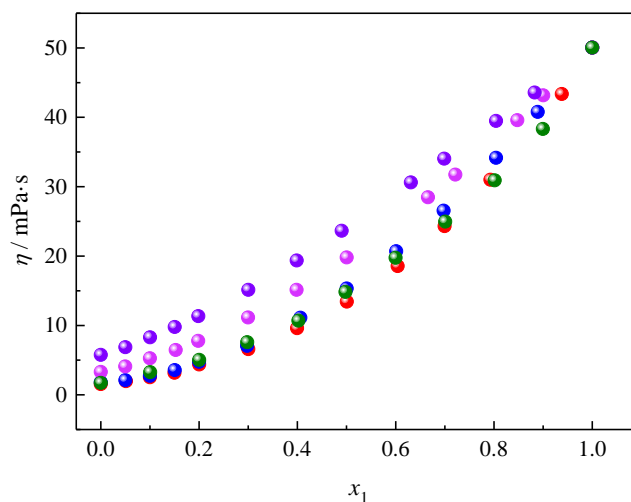
[C ₄ C _{1im}][NTf ₂] + GVL							
0,0000	1,99	1,82	1,67	1,53	1,42	1,32	1,23
0,0505	2,51	2,21	1,98	1,81	1,65	1,52	1,41
0,1001	3,21	2,76	2,45	2,22	2,00	1,79	1,66
0,1492	4,28	3,57	3,13	2,79	2,45	2,22	2,04
0,1998	5,60	4,71	4,03	3,53	3,17	2,80	2,49
0,3008	8,84	7,20	6,01	5,16	4,50	4,03	3,59
0,4031	13,88	11,11	9,11	7,78	6,65	5,76	5,19
0,5048	19,18	15,34	12,52	10,60	9,02	7,84	6,98
0,6031	25,88	20,69	17,18	14,12	12,05	10,41	9,22
0,6973	33,12	26,55	21,62	17,97	15,14	12,96	11,45
0,7994	42,31	34,16	27,85	22,82	19,14	16,42	14,32
0,8711	50,45	40,79	33,15	27,09	22,70	19,25	16,68
1,0000	62,08	50,05	41,24	33,65	28,28	23,91	20,64
[C ₄ C _{1im}][NTf ₂] + DVL							
0,0000	3,68	3,30	2,98	2,70	2,47	2,25	2,09
0,0532	4,60	4,09	3,70	3,21	2,90	2,63	2,44
0,1004	5,91	5,26	4,58	4,08	3,67	3,24	2,96
0,1504	7,47	6,47	5,64	5,09	4,49	4,02	3,63
0,1999	8,95	7,78	6,74	6,06	5,31	4,72	4,26
0,2988	13,08	11,15	9,63	8,42	7,36	6,55	5,82
0,4006	17,95	15,14	12,92	11,04	9,61	8,49	7,49
0,5005	23,77	19,80	16,77	14,16	12,24	10,65	9,29
0,5999	30,89	25,62	21,34	18,33	15,74	13,70	11,20
0,7000	37,58	31,17	25,71	21,90	18,59	15,98	13,85
0,8013	44,80	37,32	30,93	25,49	21,65	18,79	15,68
0,8986	52,57	43,18	35,78	29,16	24,70	21,14	17,85
1,0000	62,08	50,05	41,24	33,65	28,28	23,91	20,64
[C ₄ C _{1im}][NTf ₂] + ECL							
0,0000	6,63	5,76	5,04	4,44	3,95	3,53	3,17
0,0500	7,97	6,87	5,97	5,22	4,61	4,07	3,69
0,1002	9,67	8,29	7,18	6,25	5,50	4,87	4,36
0,1505	11,48	9,78	8,42	7,26	6,41	5,67	5,03
0,1985	13,40	11,34	9,71	8,36	7,35	6,50	5,73
0,3001	18,05	15,14	12,78	10,91	9,43	8,31	7,26
0,3987	23,25	19,36	16,15	13,67	11,71	10,27	8,90
0,4903	28,59	23,66	19,54	16,42	14,07	12,18	10,53
0,6309	37,38	30,61	25,20	20,93	17,79	15,24	13,14
0,6988	41,80	34,05	28,07	23,21	19,67	16,82	14,49
0,8042	48,80	39,48	32,58	26,77	22,59	19,24	16,64
0,8830	54,08	43,58	36,02	29,49	24,85	21,07	18,26
1,0000	62,08	50,05	41,24	33,65	28,28	23,91	20,64
[C ₄ C _{1im}][NTf ₂] + BBL							
0,0000	1,68	1,55	1,48	1,40	1,33	1,25	1,18
0,0493	2,14	1,97	1,83	1,73	1,63	1,53	1,46
0,1001	2,75	2,52	2,30	2,13	1,99	1,86	1,72
0,1526	3,44	3,17	2,98	2,78	2,55	2,36	2,21
0,2001	4,75	4,38	3,90	3,51	3,21	2,94	2,70
0,3001	7,22	6,59	5,87	5,33	4,72	4,23	3,92
0,4013	10,69	9,61	8,14	7,28	6,41	5,76	5,18

Nastavak **Tabele 4.6.**

0,5004	15,69	13,44	11,56	10,05	8,82	7,74	6,91
0,5995	22,26	18,55	15,74	13,61	11,75	10,26	9,02
0,6929	29,27	24,32	20,81	17,63	15,03	13,01	11,40
0,8140	40,15	32,91	27,46	23,24	19,76	16,82	14,41
0,9001	50,31	41,25	34,24	28,09	23,76	20,35	17,27
1,0000	62,08	50,05	41,24	33,65	28,28	23,91	20,64

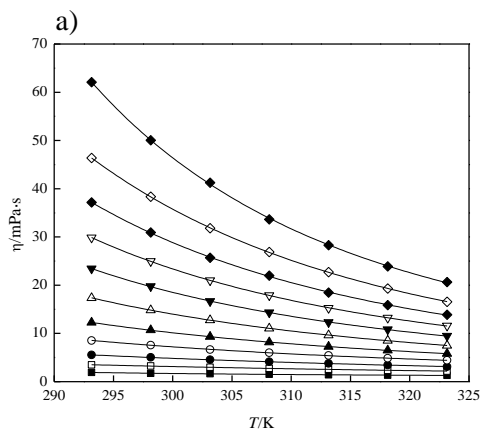
Relativna standardna nesigurnost: $u(\eta) = 1\%$, $RSD(p) = 1,5\%$ standardna nesigurnost: $u(T) = 0,015\text{ K}$, $u(x) = 7,5 \cdot 10^{-4}$

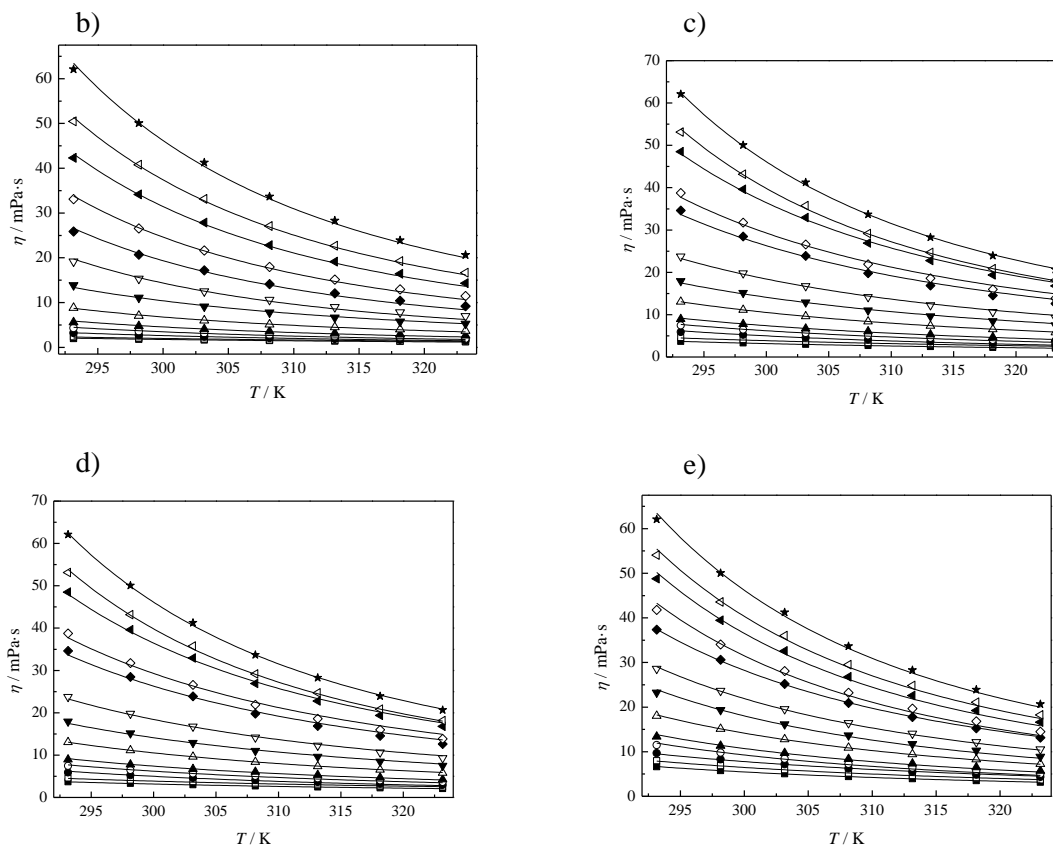
Vrednosti dinamičke viskoznosti binarnih smeša u zavisnosti od molskih udela jonskih tečnosti su prikazane na Slici 4.10 za sve ispitivane sisteme na temperaturi $T = 298,15\text{ K}$. Sa Slike 4.10 se vidi da je viskoznost u celom opsegu molskih udela jonske tečnosti najviša za binarni sistem $\{[C_4C_{1im}][NTf_2] + EKL\}$, dok je najniža viskoznost za sisteme $\{[C_4C_{1im}][NTf_2] + GBL\}$ i $\{[C_4C_{1im}][NTf_2] + BBL\}$.



Slika 4.10. Viskoznost, (η), binarnih sistema $[C_4C_{1im}][NTf_2] +$ lakton: (●) $[C_4C_{1im}][NTf_2] + GBL$, (●) $[C_4C_{1im}][NTf_2] + GVL$, (●) $[C_4C_{1im}][NTf_2] + DVL$, (●) $[C_4C_{1im}][NTf_2] + EKL$ i (●) $[C_4C_{1im}][NTf_2] + BBL$ u funkciji molskog udela jonske tečnosti, (x_1), na $T = 298,15\text{ K}$

Vrednosti dinamičke viskoznosti binarnih smeša u celom opsegu molskih udela jonske tečnosti su prikazane na Slici 4.11 i fitovane VFT jednačinom [452-454] (4.15). Parametri fitovanja su dati u Tabeli S12.





Slika 4.11. Viskoznost, (η), binarnih sistema $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + lakton u temperaturnom intervalu $T = (293,15 - 323,15)$ K za različite molske udele jonske tečnosti, (x_1), za binarni sistem sa :

a) GBL, x_1 : (■) 0,0000, (□) 0,0493, (●) 0,1001, (○) 0,1526, (▲) 0,2001, (△) 0,3001, (▼) 0,4013, (▽) 0,5004, (◆) 0,5995, (◇) 0,6929, (◄) 0,8140 (●) 0,9001 i (★) 1,0000.

b) GVL, x_1 = (■) 0,0000, (□) 0,0505, (●) 0,1001, (○) 0,1492, (▲) 0,1998, (△) 0,3008, (▼) 0,4031, (▽) 0,5048, (◆) 0,6031, (◇) 0,6973, (◄) 0,7994, (●) 0,8711 i (★) 1,0000.

c) DVL, (x_1) = (■) 0,0000, (□) 0,0532, (●) 0,1004, (○) 0,1504, (▲) 0,1999, (△) 0,2988, (▼) 0,4006, (▽) 0,5005, (◆) 0,5999, (◇) 0,7000, (◄) 0,8013, (●) 0,8986 i (★) 1,0000.

d) EKL, (x_1) = (■) 0,0000, (□) 0,0500, (●) 0,1002, (○) 0,1505, (▲) 0,1985, (△) 0,3001, (▼) 0,3987, (▽) 0,4903, (◆) 0,6309, (◇) 0,6988, (◄) 0,8042, (●) 0,8830 i (★) 1,0000.

e) BBL, (x_1) = (■) 0,0000, (□) 0,1005, (●) 0,2001, (○) 0,2979, (▲) 0,4021, (△) 0,4979, (▼) 0,5999, (▽) 0,7008, (◆) 0,8016, (◇) 0,8995 i (●) 1,0000

Na Slici 4.11 može se uočiti da viskoznost svih ispitivanih sistema opada s temperaturom. Na vrednost dinamičke viskoznosti utiču s jedne strane oblik i veličina molekula i jona, a s druge strane jačina međumolekulskih interakcija.

Uticaj temperature na viskoznost je data u Tabeli 4.6 i grafički prikazana na Slici 4.11 u celom opsegu temperatura. Sa Slike 4.11 se zaključuje da dodatak GBL utiče na smanjenje viskoznosti. Dodatak molekularnog rastvarača sa niskom vrednosti viskoznosti (kao što su laktoni), smanjuje viskoznost smeše [123].

Devijacija viskoznosti, ($\Delta\eta$), izračunata je pomoću jednačine (4.16):

$$\Delta\eta = \eta - (x_1\eta_1 + x_2\eta_2) \quad (4.16)$$

gde su x_1 i x_2 molski udeli jonske tečnosti i laktona, a η , η_1 i η_2 viskoznosti smeše, jonske tečnosti i laktona. Izračunate vrednosti date su u Tabeli 4.7 i prikazane na Slici 4.12.

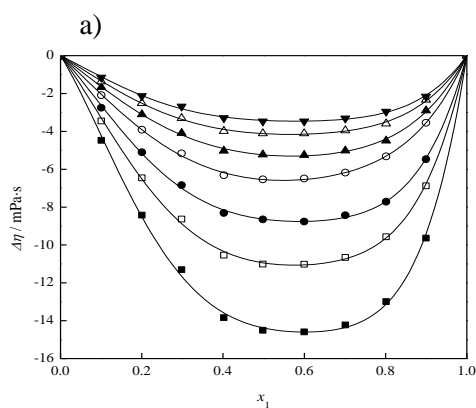
Tabela 4.7. Devijacija viskoznosti, ($\Delta\eta$), binarnih sistema $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + lakton pri različitim molskim udelima jonske tečnosti, (x_1), u temperaturnom intervalu $T = (293,15 - 323,15)$ K i na atmosferskom pritisku $p = 0,1$ MPa

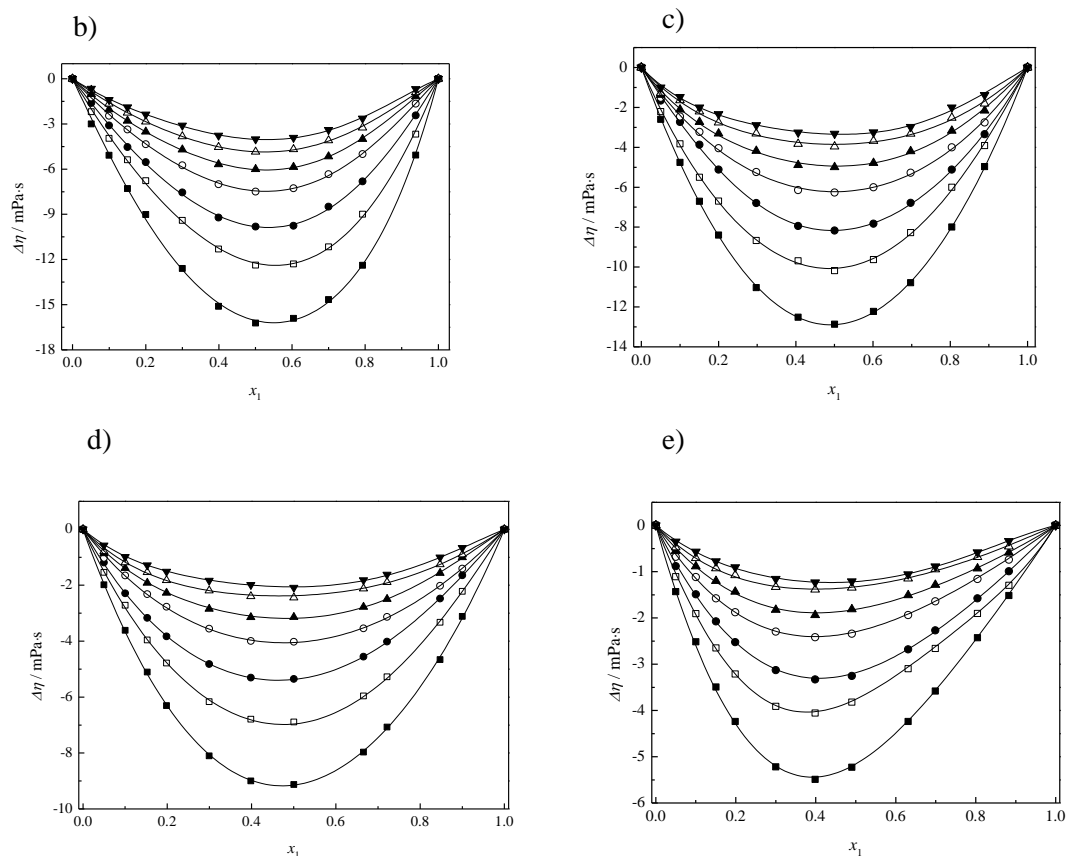
x_1	T / K						
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15
$\Delta\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$							
$[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + GBL							
0,0000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,1005	-4,48	-3,33	-2,64	-1,99	-1,57	-1,27	-1,07
0,2001	-8,43	-6,36	-5,01	-3,83	-3,02	-2,42	-2,06
0,2979	-11,30	-8,54	-6,76	-5,09	-4,01	-3,23	-2,62
0,4021	-13,84	-10,46	-8,24	-6,25	-4,96	-3,93	-3,24
0,4979	-14,51	-10,94	-8,59	-6,48	-5,17	-4,06	-3,41
0,5999	-14,59	-10,97	-8,71	-6,45	-5,21	-4,07	-3,43
0,7008	-14,22	-10,62	-8,40	-6,14	-4,98	-3,92	-3,28
0,8016	-12,99	-9,54	-7,69	-5,30	-4,47	-3,57	-2,94
0,8995	-9,64	-6,87	-5,46	-3,54	-2,89	-2,33	-2,15
1,0000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + GVL							
0,0000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,0505	-2,60	-2,21	-1,66	-1,52	-1,37	-1,27	-1,00
0,1001	-4,76	-3,83	-2,73	-2,46	-2,10	-1,64	-1,48
0,1492	-6,71	-5,50	-3,87	-3,23	-2,73	-2,21	-2,00
0,1998	-8,40	-6,70	-5,12	-4,04	-3,31	-2,75	-2,34
0,3008	-11,04	-8,67	-6,80	-5,24	-4,18	-3,31	-2,88
0,4031	-12,52	-9,69	-7,94	-6,15	-4,89	-3,82	-3,26
0,5048	-12,87	-10,18	-8,17	-6,27	-4,99	-3,96	-3,32
0,6031	-12,23	-9,63	-7,83	-6,00	-4,79	-3,68	-3,25
0,6973	-10,79	-8,28	-6,79	-5,27	-4,19	-3,32	-2,98
0,7994	-8,00	-6,00	-5,12	-4,00	-3,17	-2,52	-2,00
0,8711	-4,97	-3,91	-3,34	-2,75	-2,16	-1,81	-1,38
1,0000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + DVL							
0,0000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,0532	-1,99	-1,54	-1,19	-1,03	-0,86	-0,79	-0,57
0,1004	-3,61	-2,72	-2,29	-1,65	-1,39	-1,19	-0,98
0,1504	-5,11	-3,96	-3,17	-2,32	-1,91	-1,53	-1,28
0,1999	-6,30	-4,79	-3,83	-2,77	-2,27	-1,82	-1,51
0,2988	-8,10	-6,17	-4,82	-3,55	-2,84	-2,19	-1,83
0,4006	-9,00	-6,79	-5,31	-3,99	-3,14	-2,40	-1,99
0,5005	-9,13	-6,89	-5,35	-4,02	-3,14	-2,44	-2,08
0,5999	-7,97	-5,96	-4,56	-3,54	-2,78	-2,12	-1,82
0,7000	-7,08	-5,28	-4,02	-3,13	-2,50	-1,89	-1,62
0,8013	-4,66	-3,33	-2,47	-2,02	-1,56	-1,25	-1,00
0,8986	-3,12	-2,22	-1,65	-1,40	-1,00	-0,90	-0,67
1,0000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Nastavak **Tabele 4.7.**

[C ₄ C ₁ im][NTf ₂] + ECL							
0,0000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,0500	-1,43	-1,11	-0,88	-0,68	-0,55	-0,47	-0,35
0,1002	-2,51	-1,91	-1,49	-1,12	-0,88	-0,70	-0,56
0,1505	-3,49	-2,65	-2,07	-1,57	-1,20	-0,92	-0,77
0,1985	-4,24	-3,21	-2,52	-1,88	-1,43	-1,07	-0,90
0,3001	-5,22	-3,91	-3,13	-2,30	-1,82	-1,33	-1,15
0,3987	-5,49	-4,05	-3,33	-2,42	-1,94	-1,39	-1,23
0,4903	-5,23	-3,82	-3,25	-2,34	-1,81	-1,34	-1,21
0,6309	-4,24	-3,10	-2,68	-1,94	-1,51	-1,15	-1,06
0,6988	-3,58	-2,66	-2,27	-1,64	-1,28	-0,95	-0,88
0,8042	-2,43	-1,90	-1,58	-1,16	-0,93	-0,68	-0,58
0,8830	-1,52	-1,29	-0,99	-0,74	-0,59	-0,45	-0,33
1,0000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

[C ₄ C ₁ im][NTf ₂] + BBL							
0,0000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,0493	-3,00	-2,19	-1,61	-1,24	-1,02	-0,75	-0,65
0,1001	-5,08	-3,96	-3,10	-2,46	-2,03	-1,65	-1,40
0,1526	-7,29	-5,38	-4,53	-3,37	-2,79	-2,25	-1,89
0,2001	-9,02	-6,77	-5,54	-4,34	-3,51	-2,84	-2,37
0,3001	-12,59	-9,41	-7,55	-5,75	-4,70	-3,83	-3,10
0,4013	-15,11	-11,30	-9,22	-7,00	-5,69	-4,54	-3,77
0,5004	-16,22	-12,38	-9,82	-7,49	-6,00	-4,85	-4,01
0,5995	-15,91	-12,29	-9,76	-7,27	-5,86	-4,68	-3,91
0,6929	-14,67	-11,16	-8,49	-6,34	-5,16	-4,09	-3,40
0,8140	-12,38	-9,00	-6,82	-5,00	-4,00	-3,25	-2,63
0,9001	-5,07	-3,68	-2,44	-1,65	-1,17	-0,90	-0,68
1,0000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

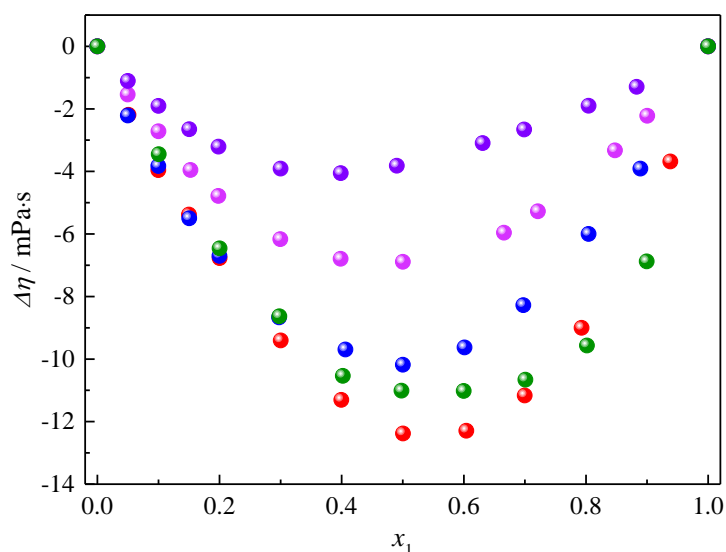




Slika 4.12. Devijacija viskoznosti, ($\Delta\eta$), binarnih sistema $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + lakton: a) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + GBL, b) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + GVL, c) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + DVL, d) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + ECL i e) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + BBL u funkciji molskog udela jonske tečnosti, (x_1), na: $T = (\blacksquare) 293,15$, $(\square) 298,15$, $(\bullet) 303,15$, $(\circ) 308,15$, $(\blacktriangle) 313,15$, $(\triangle) 318,15$ i $(\blacktriangledown) 323,15$ K

Na Slici 4.12 se uočava da su vrednosti devijacije viskoznosti negativne za sve ispitivane binarne sisteme u celom opsegu molskih udela sa minimumom na $x_1 \approx 0,5$. Pozicija minimuma vrednosti $\Delta\eta$ se ne menja značajno s temperaturom. Vrednosti devijacija viskoznosti su veće na višim temperaturama, što se objašnjava slabljenjem jon-dipol interakcija pri povećanju temperature. Zavisnost devijacije viskoznosti od molskog udela jonske tečnosti na različitim temperaturama je predstavljena korišćenjem *Redlich–Kister*-ove polinomne jednačine trećeg reda čiji su parametri dati u Tabeli S13, sa standardnom devijacijom fita.

Na Slici 4.13 upoređene su vrednosti $\Delta\eta$ za sve ispitivne sisteme na $T = 298,15$ K.



Slika 4.13. Poređenje devijacija viskoznosti, ($\Delta\eta$), binarnih sistema $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + lakton: (●) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + GBL, (●) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + GVL, (●) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + DVL, (●) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + EKL i (●) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + BBL u funkciji molskog udela jonske tečnosti, (x_1), na $T = 298,15\text{ K}$

U slučaju ispitivanih binarnih sistema negativnije vrednosti devijacije viskoznosti se opažaju za binarne sisteme sa laktonima koji poseduju manji prsten u odnosu na laktone sa većim prstenom. Predznak i vrednost devijacije viskoznosti zavisi od vrste i jačine interakcija između komponenata smeše, kao i od oblika i veličine molekula. Negativna devijacija viskoznosti je karakteristika sistema bez jakih specifičnih interakcija [456], kako je ranije diskutovano i u slučaju volumetrijskih podataka. Za razliku od ispitivanih sistema, vodene rastvore jonskih tečnosti karakteriše pozitivna devijacija viskoznosti koja je posledica raskidanja vodoničnih veza između molekula vode [457].

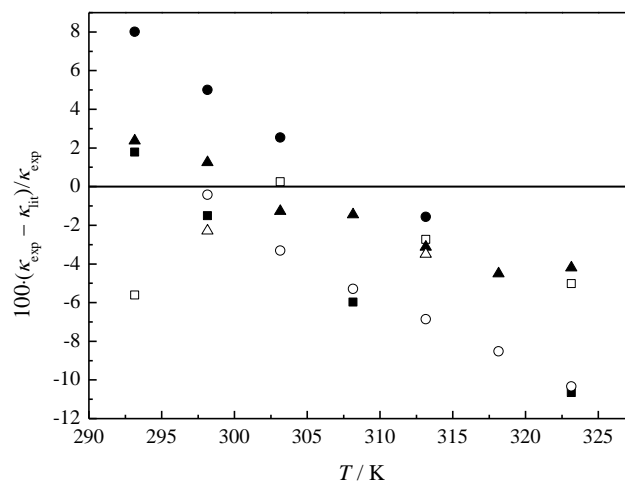
IV.1.3. Električna provodljivost binarnih sistema

Električna provodljivost jonske tečnosti $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$ merena je u temperaturnom opsegu $T = (293,15 - 323,15)$ K. U Tabeli 4.8 predstavljene su izmerene vrednosti električne provodljivosti u zavisnosti od temperature, a na Slici 4.14 su upoređene sa vrednostima dostupnim u literaturi za ispitivanu jonsku tečnost.

Tabela 4.8. Eksperimentalne vrednosti električne provodljivosti, (κ), ispitivane jonske tečnosti u temperaturnom intervalu $T = (293,15 - 323,15)$ K i pri atmosferskom pritisku $p = 0,1$ MPa

T / K	$\kappa / \text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$
	$[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$
293,15	3,37
298,15	4,00
303,15	4,72
308,15	5,52
313,15	6,40
318,15	7,33
323,15	8,35

Relativna standardna nesigurnost: $u(\kappa) = 1,5\%$, $\text{RSD}(p) = 1,5\%$
 standardna nesigurnost: $u(T) = 0,015$ K, $u(x) = 7,5 \cdot 10^{-4}$



Slika 4.14. Relativna devijacija električne provodljivosti, (κ), u zavisnosti od temperature između eksperimentalno dobijenih (–) i literaturnih vrednosti za $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$: (□) [35], (■) [458], (●) [34], (○) [439], (▲) [459] i (△) [460]

Na Slici 4.14 se vidi odlično slaganje eksperimentalnih vrednosti električne provodljivosti jonske tečnosti $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$ sa literaturnim podacima objavljenim u radu Tokuda i saradnika [35] gde je odstupanje na temperaturi $T = 303,15$ K ispod 0,3% i temperaturi $T = 313,15$ K niže od 2,8%. U slučaju vrednosti u radovima Widegren i saradnici [458] i Vraneš i saradnici [439] odstupanja vrednosti električne provodljivosti rastu do 9%. Devijacija od literaturnih vrednosti za $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$ je u granicama 1,3-4,5% u radu Kanakubo i saradnika [459,460] u kojem, takođe, postoji i veliko odstupanje izmerenih gustina (podpoglavlje IV.1.1).

Električna provodljivost binarnih smeša {[C₄C₁im][NTf₂] + lakton} prikazana je u Tabeli 4.9 i na Slici 4.15.

Tabela 4.9. Električna provodljivost, (κ), binarnih sistema [C₄C₁im][NTf₂] + lakton pri različitim molskim udelima jonske tečnosti, (x_1) u temperaturnom intervalu $T = (293,15 - 323,15)$ K i na atmosferskom pritisku ($p = 0,1$ MPa)

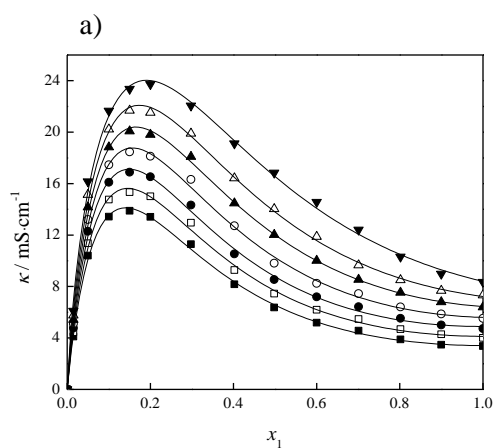
x_1	T / K						
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15
$\kappa / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$							
[C ₄ C ₁ im][NTf ₂] + GBL							
0,0000	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*
0,0151	4,11	4,44	4,77	5,09	5,42	5,76	6,09
0,0500	10,4	11,4	12,3	13,2	14,2	15,2	16,2
0,1005	13,4	14,8	16,1	17,5	18,8	20,2	21,7
0,1504	13,9	15,3	16,9	18,5	20,1	21,7	23,3
0,2001	13,4	15,0	16,5	18,1	19,8	21,5	23,7
0,2979	11,2	13,0	14,3	16,3	18,1	19,9	22,1
0,4021	7,97	9,28	10,5	12,7	14,5	16,4	19,1
0,4979	6,37	7,44	8,53	9,81	12,0	14,0	16,8
0,5999	5,19	6,18	7,20	8,25	10,0	11,9	14,6
0,7008	4,57	5,46	6,42	7,45	8,54	9,65	12,4
0,8016	3,88	4,69	5,52	6,42	7,53	8,50	10,3
0,8995	3,47	4,28	5,01	5,86	6,80	7,68	8,98
1,0000	3,37	4,00	4,72	5,52	6,40	7,33	8,35
[C ₄ C ₁ im][NTf ₂] + GVL							
0,0000	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*
0,0505	6,66	7,19	7,85	8,49	9,14	9,86	10,5
0,1001	10,1	11,1	12,1	13,1	14,2	15,4	16,7
0,1492	11,1	12,1	13,2	14,5	15,9	17,3	18,7
0,1998	11,0	12,1	13,4	14,8	16,2	17,7	19,2
0,3008	9,93	11,0	12,2	13,6	15,0	16,4	17,9
0,4031	8,16	9,13	10,3	11,3	12,5	13,8	15,1
0,5048	6,77	7,62	8,54	9,60	10,7	11,9	13,2
0,6031	5,61	6,36	7,20	8,18	9,18	10,3	11,6
0,6973	4,76	5,44	6,23	7,12	8,10	9,18	10,3
0,7994	3,94	4,57	5,31	6,12	7,03	8,07	9,19
0,8711	3,64	4,25	4,98	5,75	6,63	7,63	8,69
1,0000	3,37	4,00	4,72	5,52	6,40	7,33	8,35
[C ₄ C ₁ im][NTf ₂] + DVL							
0,0000	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*
0,0532	1,67	1,80	1,95	2,09	2,25	2,44	2,63
0,1004	3,95	4,28	4,71	5,12	5,53	5,95	6,36
0,1504	6,02	6,58	7,17	7,79	8,48	9,24	10,0
0,1999	6,55	7,25	7,97	8,70	9,52	10,4	11,3
0,2988	6,70	7,44	8,22	9,00	9,84	10,7	11,6
0,4006	5,89	6,65	7,41	8,18	9,05	9,90	10,8
0,5005	5,22	5,94	6,69	7,49	8,27	9,20	10,1
0,5999	4,11	4,84	5,59	6,37	7,20	8,15	9,28
0,7214	3,85	4,53	5,32	6,09	6,97	7,89	8,95
0,8475	3,46	4,18	4,95	5,75	6,58	7,54	8,58
0,9003	3,40	4,12	4,84	5,63	6,46	7,45	8,46
1,0000	3,37	4,00	4,72	5,52	6,40	7,33	8,35

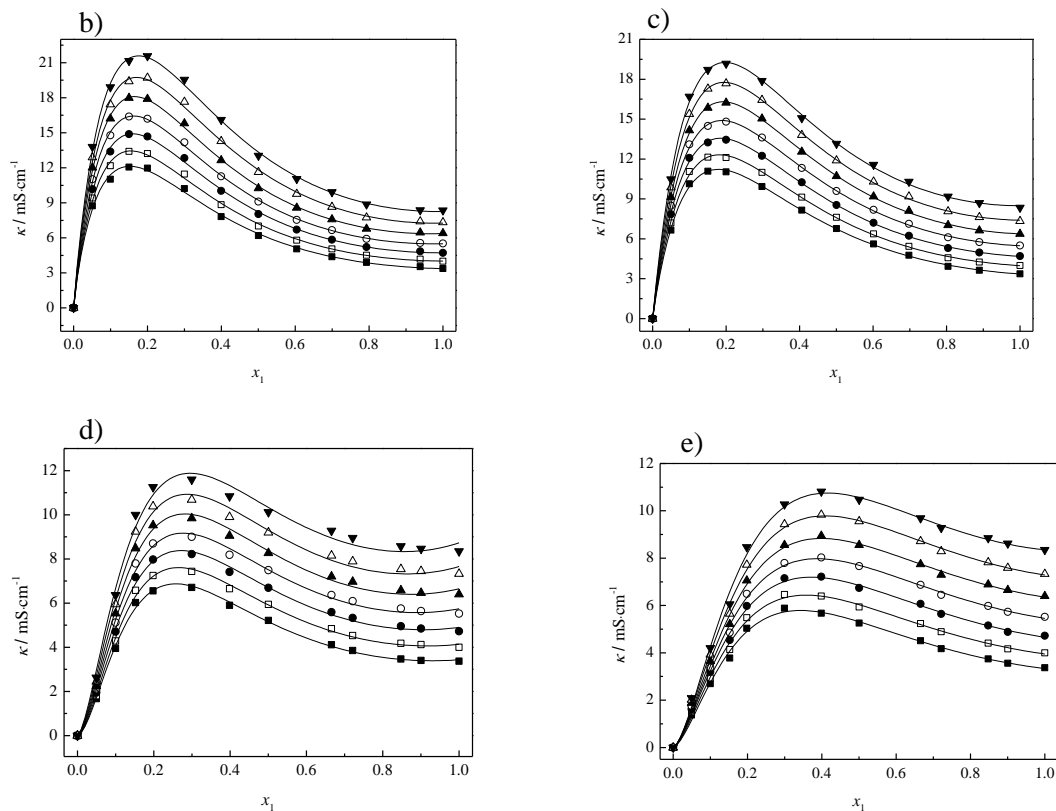
Nastavak **Tabele 4.9.**

[C ₄ C ₁ im][NTf ₂] + EKL							
0,0000	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*
0,0500	1,37	1,50	1,62	1,75	1,88	2,01	2,09
0,1002	2,69	2,94	3,19	3,38	3,64	3,93	4,21
0,1505	3,78	4,14	4,54	4,85	5,21	5,65	6,05
0,1985	5,04	5,48	5,98	6,49	7,06	7,72	8,47
0,3001	5,89	6,47	7,15	7,79	8,55	9,43	10,3
0,3987	5,67	6,40	7,21	8,03	8,94	9,83	10,8
0,4903	5,26	5,94	6,74	7,66	8,56	9,55	10,5
0,6309	4,51	5,23	6,07	6,88	7,74	8,72	9,69
0,6988	4,18	4,89	5,64	6,45	7,30	8,29	9,28
0,8042	3,74	4,41	5,15	5,98	6,89	7,83	8,85
0,8830	3,56	4,17	4,89	5,73	6,65	7,59	8,62
1,0000	3,37	4,00	4,72	5,52	6,40	7,33	8,35

[C ₄ C ₁ im][NTf ₂] + BBL							
0,0000	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*
0,0493	8,74	9,42	10,2	11,0	12,0	12,9	13,8
0,1001	11,0	12,2	13,4	14,8	16,2	17,4	18,9
0,1526	12,1	13,4	14,9	16,4	18,0	19,4	21,2
0,2001	12,0	13,2	14,7	16,2	17,9	19,7	21,6
0,3001	10,2	11,5	12,8	14,2	15,8	17,7	19,6
0,4013	7,82	8,83	10,0	11,3	12,6	14,3	16,1
0,5004	6,19	7,01	8,04	9,10	10,3	11,6	13,0
0,5995	5,05	5,80	6,70	7,54	8,57	9,76	11,1
0,6929	4,37	5,04	5,84	6,65	7,58	8,65	9,92
0,8140	3,90	4,51	5,21	5,92	6,77	7,75	8,86
0,9001	3,53	4,17	4,84	5,57	6,45	7,40	8,37
1,0000	3,37	4,00	4,72	5,52	6,40	7,33	8,35

Relativna standardna nesigurnost: $u(\kappa) = 1,5\%$, RSD (p) = 1,5% standardna nesigurnost: $u(T) = 0,015$ K, $u(x) = 7,5 \cdot 10^{-4}$
 *nije mereno





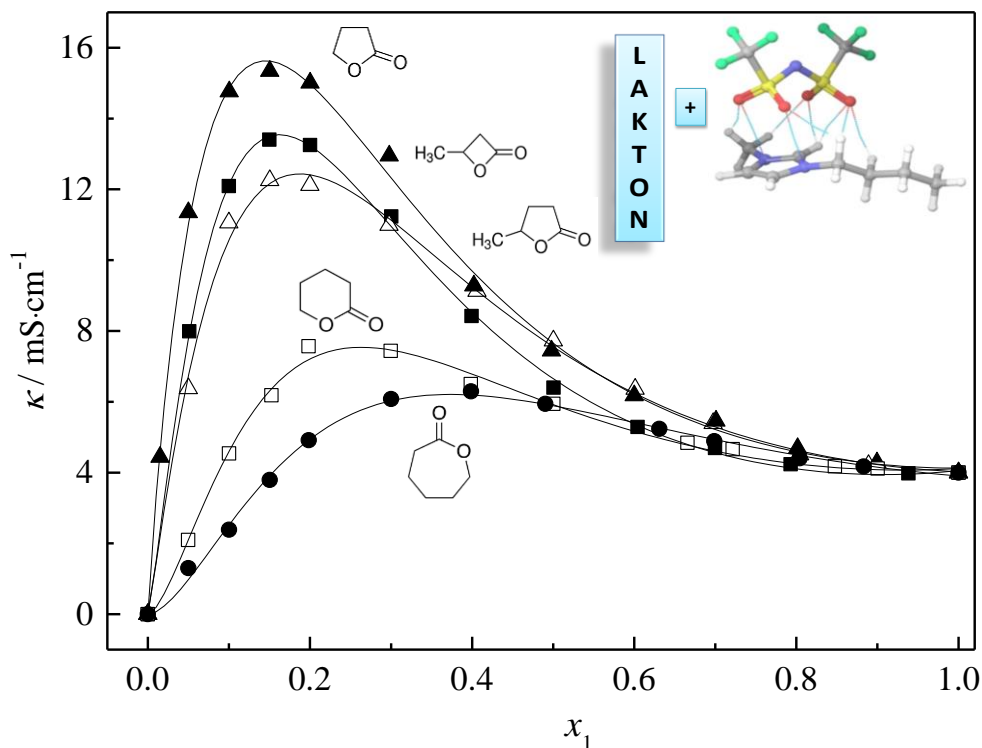
Slika 4.15. Električna provodljivost, (κ), binarnih sistema $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + lakton: a) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + GBL, b) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + GVL, c) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + DVL, d) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + EKL i e) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + BBL u funkciji molskog udela jonske tečnosti, (x_1), fitovana korišćenjem Casteel-Amis-ove jednačine na: $T = (\blacksquare) 293,15, (\square) 298,15, (\bullet) 303,15, (O) 308,15, (\blacktriangle) 313,15, (\triangle) 318,15$ i $(\blacktriangledown) 323,15$ K

Eksperimentalne vrednosti električne provodljivosti ispitivanih sistema su fitovane empirijskom Casteel-Amis-ovom jednačinom [461]:

$$\kappa = \kappa_{\max} \left(\frac{x_1}{x_{1,\max}} \right)^n \exp \left[m \left(x_1 - x_{1,\max} \right)^2 - n \left(\frac{x_1 - x_{1,\max}}{x_{1,\max}} \right) \right] \quad (4.17)$$

gde je κ_{\max} maksimum električne provodljivosti za dati sistem, x_{\max} molski udeo jonske tečnosti pri kome se javlja maksimum provodljivosti dok su n i m parametri fita. Parametri fita prikazani su u Tabeli S14. Sa Slike 4.15 može se videti da električna provodljivost binarnih sistema naglo raste dodatkom jonske tečnosti zbog povećanja broja nosilaca naelektrisanja u rastvoru i dostiže maksimum na oko $x_1 \approx 0,2$ u celom opsegu temperatura. Dalji dodatak jonske tečnosti dovodi do gotovo linearnog opadanja vrednosti električne provodljivosti što je posledica jon-jon interakcija i smanjene pokretljivosti jona jonske tečnosti.

Na Slici 4.16 upoređene su električne provodljivosti svih ispitivanih sistema na $T = 298,15$ K.



Slika 4.16. Poređenje električne provodljivosti, (κ), binarnih sistema $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + lakton: (\blacktriangle) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + GBL, (\triangle) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + GVL, (\square) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + DVL, (\bullet) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + EKL i (\blacksquare) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + BBL u funkciji molskog udela jonske tečnosti, (x_1), na $T = 298,15\text{ K}$

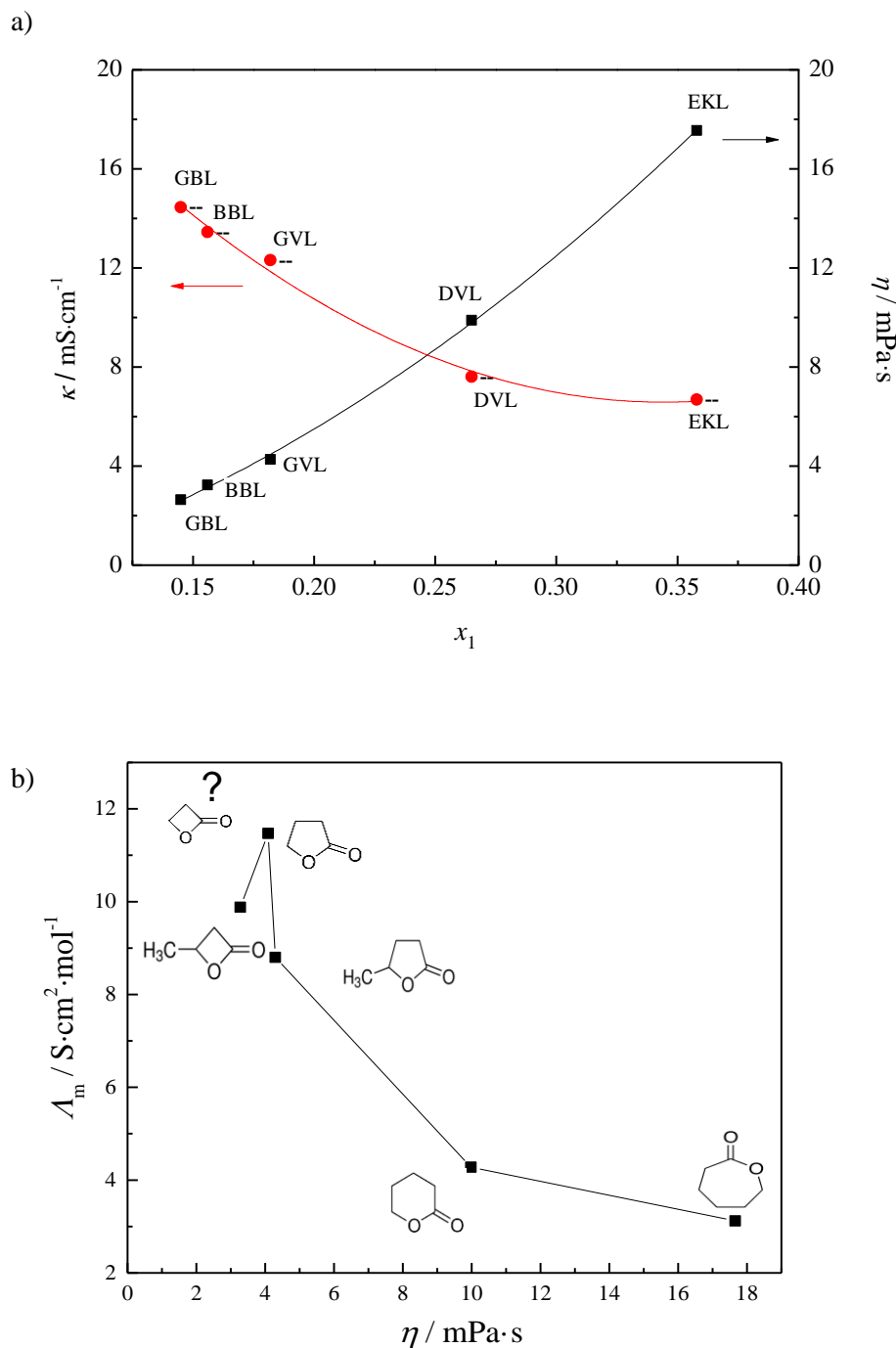
Sa Slike 4.16 se vidi da prisustvo različitih laktona utiče na električnu provodljivost ispitivanih sistema. Vrednost električne provodljivosti smeše $\{[C_4C_{1im}][NTf_2] + GBL\}$ je tri puta veća u odnosu na električnu provodljivost u slučaju binarnog sistema $\{[C_4C_{1im}][NTf_2] + EKL\}$. Poznato je da viskoznost smeše u značajnoj meri utiče na njenu provodljivost [462,463]. Ipak veoma bliske vrednosti viskoznosti za čiste laktone ukazuju da viskoznost nije dominantan i jedini faktor koji utiče na električnu provodljivost smeša jonskih tečnosti i laktona.

Na osnovu eksperimentalnih vrednosti električne provodljivosti i poznatih gustina binarnih smeša, može se izračunati molarna provodljivost, (Λ_m), ovih sistema. Vrednosti molarnih provodljivosti ispitivanih binarnih sistema date su u Tabeli S15 i prikazane na Slici S5. Vrednosti molarnih provodljivosti ispitivanih sistema su fitovane VFT jednačinom čiji su parametri dati u Tabeli S16.

IV.1.3.1. Uticaj viskoznosti na električnu provodljivost

Uticaj viskoznosti binarnih smeša na električnu provodljivost istih je ispitan pri molskim udelima jonske tečnosti na kojima je određen maksimum električne provodljivosti

($x_1 = x_{\max}$ iz Tabele S14) na $T = 298,15$ K i predstavljen na Slici 4.17a. Sa Slike 4.17a se vidi porast maksimuma električne provodljivosti sa smanjenjem viskoznosti binarnih smeša.



Slika 4.17. a) Vrednosti električne provodljivosti, (κ), i viskoznosti, (η), binarnih sistema $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + lakton pri sastavu gde sistemi poseduju maksimalnu električnu provodljivost i b) zavisnost molarne provodljivosti, (A_m), od viskoznosti, (η), binarnih sistema $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + lakton u zavisnosti od strukture laktona koji se nalazi u sistemu

Na Slici 4.17b je prikazana zavisnost molarne provodljivosti od viskoznosti svake binarne smeše u zavisnosti od strukture laktona koji se nalazi kao molekularni rastvarač u smeši. Primećen je opadajući trend molarne provodljivosti sa porastom veličine prstena

laktona. Međutim, sistem sa GBL ima jednaku viskoznost ali višu molarnu provodljivost u poređenju sa sistemom koji poseduje njegov metilovani analog (GVL), kao što je prikazano na Slici 4.17b. Na osnovu Slike 4.17b može se zaključiti da laktoni koji sadrže nemetilovane prstene sa 4 ugljenikova atoma (poput BBL) u kombinaciji sa jonskim tečnostima mogu da budu dobar izbor za elektrolite u litijum-jonskim baterijama. Međutim, laktoni sa manjim brojem ugljenikovih atoma u prstenu imaju više vrednosti napona prstena, rezultujući nižom termičkom stabilnošću (podpoglavlje IV.1.3.2) kao i potencijalnom reaktivnošću sa drugim komponentama elektrolita.

Zavisnost između molarne provodljivosti i viskoznosti jonske tečnosti, kao i binarnih smeša jonske tečnosti sa laktonima je prikazana *Walden*-ovim zakonom [464], definisanim kao:

$$\Lambda_m \cdot \eta^\alpha = K = \text{const} \quad (4.18)$$

gde je Λ_m molarna provodljivost i η viskoznost binarne smeše {[C₄C₁im][NTf₂] + lakton} gde se nalazi maksimum električne provodljivosti (podpoglavlje IV.1.3.1). Eksponent α je korišćen da se opiše razdvajanje jona u rastvoru [464]. Taj eksponent je nagib logaritamske forme jednačine (4.18), dok je $\log K$ odsečak koji je dat kao:

$$\log \Lambda_m = \alpha \cdot \log(\eta^{-1}) + \log K. \quad (4.19)$$

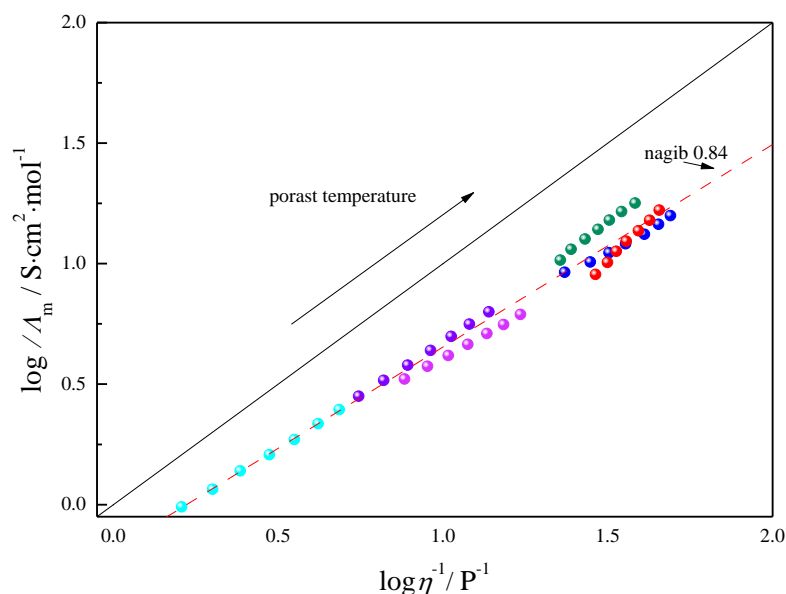
Walden-ov zakon je povezan sa pokretljivošću jona i predstavlja se kao zavisnost molarne provodljivosti u odnosu na fluidnost sistema (recipročnu viskoznost sistema, η^{-1}) kroz koji se kreću joni [465]. Ova zavisnost se grafički predstavlja u obliku *Walden*-ovog plot. Slika 4.18 pokazuje *Walden*-ov plot ispitivanih smeša u zavisnosti od temperaturnog intervala $T = (293,15 - 323,15)$ K. Te smeše se nalaze ispod "idealne" KCl linije, koja predstavlja 0,01 mol·dm⁻³ KCl vodeni rastvor za koji je poznato da disocira i da poseduje jone jednake pokretljivosti [465,466]. Prethodni radovi su pokazali da se mnoge jonske tečnosti nalaze ispod referentne linije, što ukazuje na nepotpunu disocijaciju jonskih tečnosti, koja je objašnjena na osnovu *Walden*-ovog zakona [465]. Brojne studije su pokazale da je porast stepena disocijacije jonske tečnosti u polarnim rastvaračima (kao što su voda, metanol, dimetil-sulfoksid) relativno nizak u poređenju sa stepenom disocijacije čiste jonske tečnosti [467-469]. Odstupanje od idealne linije je uobičajeno za jonske tečnosti [465,469].

Crvena isprekidana linija na Slici 4.18 predstavlja ekstrapolisane vrednosti za čistu jonsku tečnost i služi za lakše poređenje sa ostalim sistemima. Procenat jonizacije kao kvantitativni izraz za *ionicity* (I), računat je na osnovu jednačine (4.20) [468]:

$$I = 10^{-(\log(\eta^{-1}) - \log \Lambda_m)} \quad (4.20)$$

Ionicity za [C₄C₁im][NTf₂] na $T = 298,15$ K iznosi $I = 57,94\%$. Jonizovanost ispitivanih binarnih smeša je slična kao kod čiste jonske tečnosti jer su eksperimentalne vrednosti veoma bliske liniji na kojoj se nalaze vrednosti za čistu jonsku tečnost, ukazujući da prisustvo laktona nema značajan uticaj na disocijaciju jonske tečnosti, kao i to da postoje jonski parovi u rastvoru. Sa Slike 4.18 se opaža da se sistem sa GBL nalazi iznad isprekidane

linije, ukazujući da je jonska tečnost u smeši sa GBL više disocirana nego što je sama jonska tečnost (bez prisustva GBL).

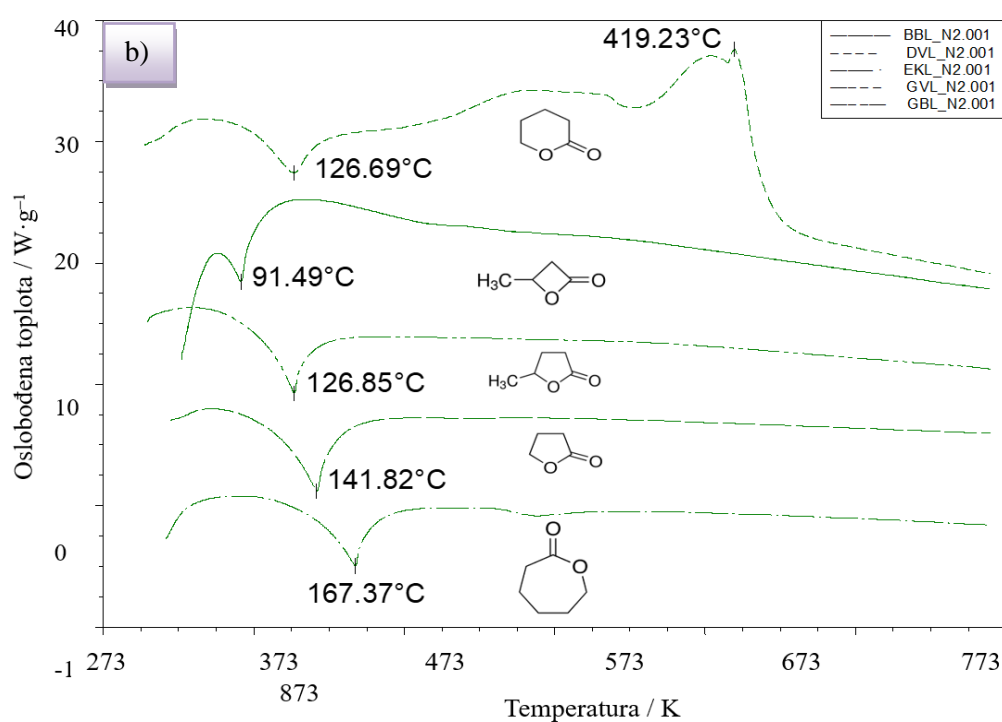
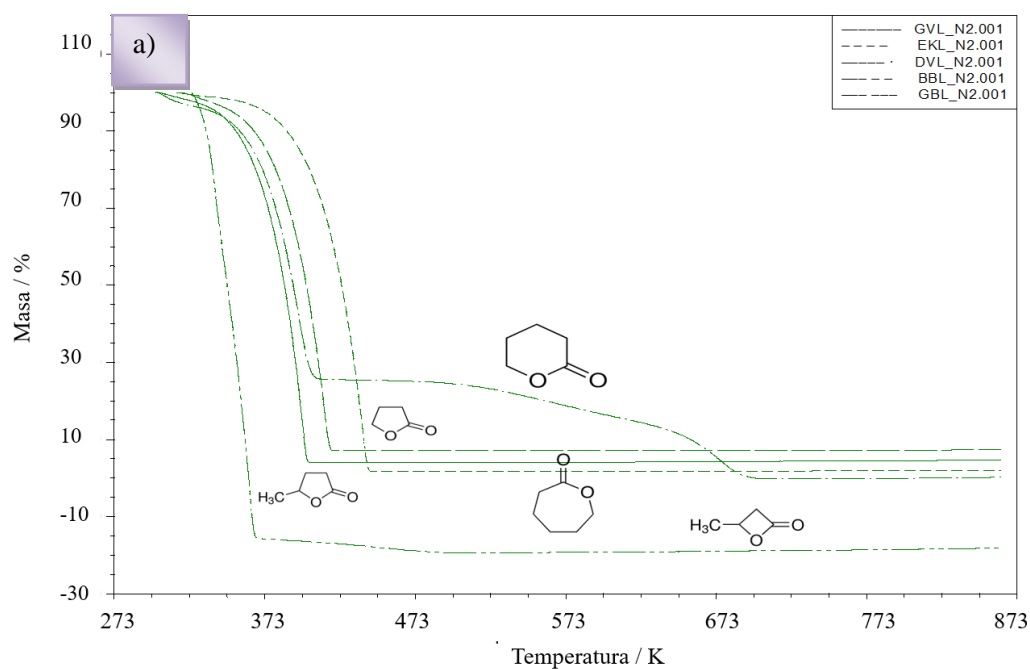


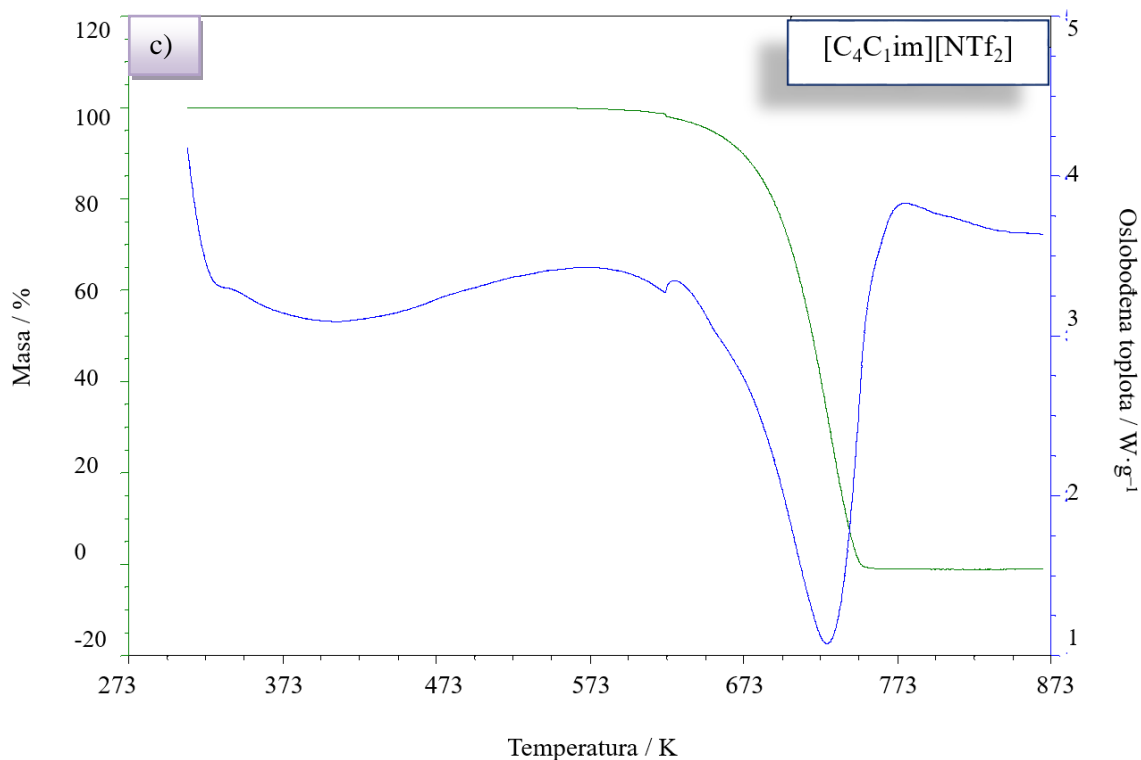
Slika 4.18. Walden-ov plot za binarne sisteme: (●) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + GBL, (●) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + GVL, (●) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + DVL, (●) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + EKL i (●) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + BBL i čistu jonsku tečnost (●) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ na različitim temperaturama. Crvena linija predstavlja nagib za čistu jonsku tečnost

Vrednost nagiba α za čistu jonsku tečnost $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ iznosi 0,84 (Slika 4.18), što je u saglasnosti sa vrednostima objavljenim u naučnoj literaturi za tu jonsku tečnost [469]. Vrednosti nagiba α za svaki Walden-ov plot za ispitivane binarne smeše se nalaze u Tabeli S17 i variraju u opsegu od 0,73 do 0,88, sem za sistem koji sadrži BBL (u slučaju tog binarnog sistema $\alpha = 1,32$). Neobično visoka vrednost za koeficijent α (trebalo bi da bude $\alpha < 1$ [465,467,468]) može da bude posledica strukturne promene rastvarača BBL u binarnoj smeši. Razlog tome može da bude promena u strukturi BBL sa promenom temperature [48].

IV.1.3.2. Termička stabilnost laktona

U cilju ispitivanja uticaja strukture molekulskog rastvarača i svojstava koja su posledica različitog broja ugljenika u laktonskom prstenu, urađena su odgovarajuća termogravimetrijska merenja (Slika 4.19a i Slika 4.19b) čistih laktona. Termogravimetrijsko merenje čiste jonske tečnosti je izvedeno i potvrđeno da je jonska tečnost $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ stabilna i do $T = 853,15\text{ K}$ (Slika 4.19c) [470,471].





Slika 4.19. a) TG, b) DSC krive za ispitivane laktone i c) TG/DSC krive za jonsku tečnost [C₄C₁im][NTf₂]

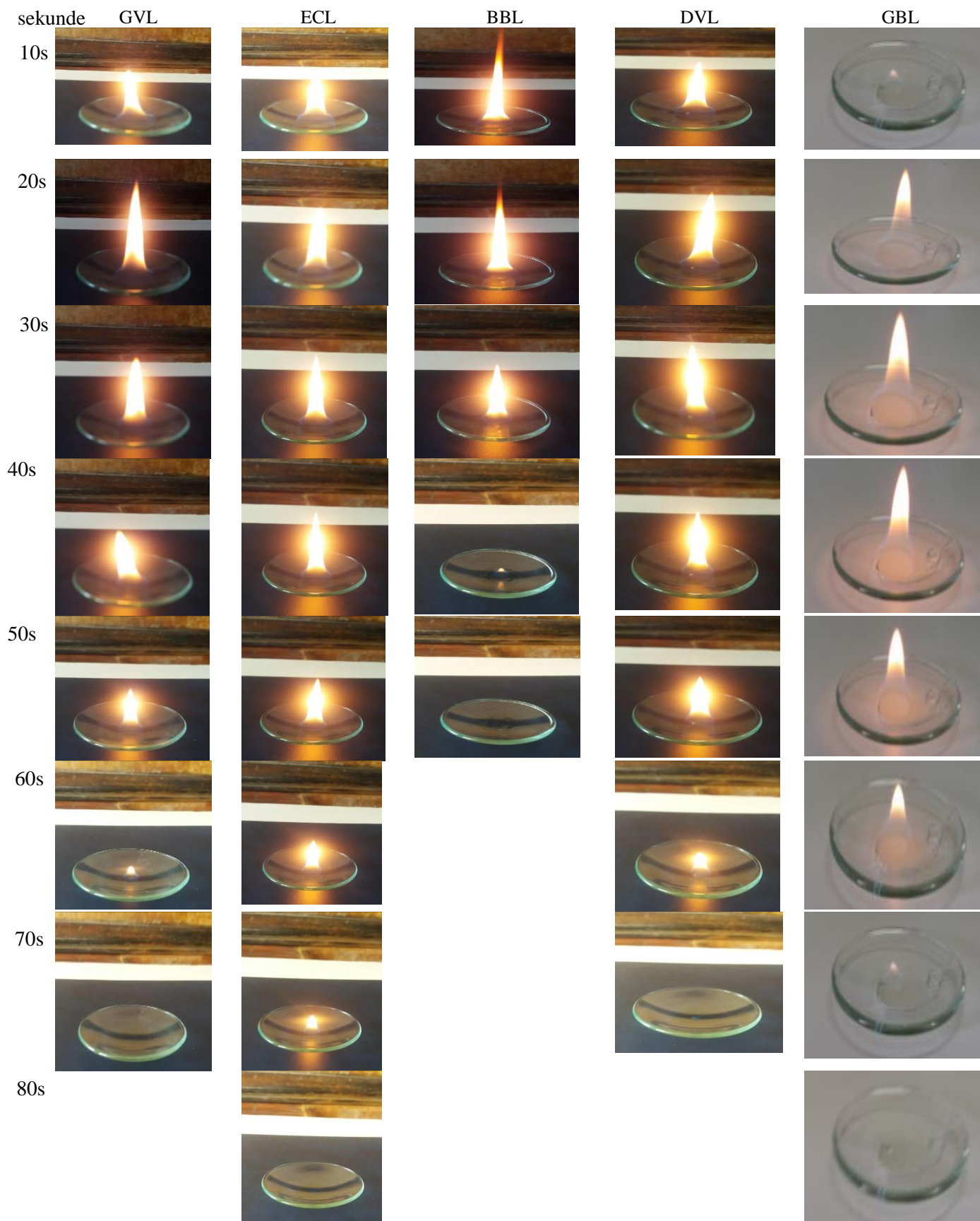
Sa Slike 4.19a se uočava da laktone imaju različitu termičku stabilnost. Najstabilniji lakton je EKL, dok je termički najnestabilniji BBL. To je i za očekivati, budući da EKL poseduje sedmočlani prsten (6 ugljenikovitih atoma inkorporiranih u prstenu), a BBL ima prsten sa najvećim naponom (3 ugljenikova atoma inkorporirana u prstenu) što doprinosi njegovoj termičkoj nestabilnosti. Kao što se može videti sa Slike 4.19a, dolazi do naglog pomeranja kraka termovage prilikom merenja BBL-a (procenat mase izmerene na termovagi je otišao u minus), što je posledica burne dekompozicije ovog molekula.

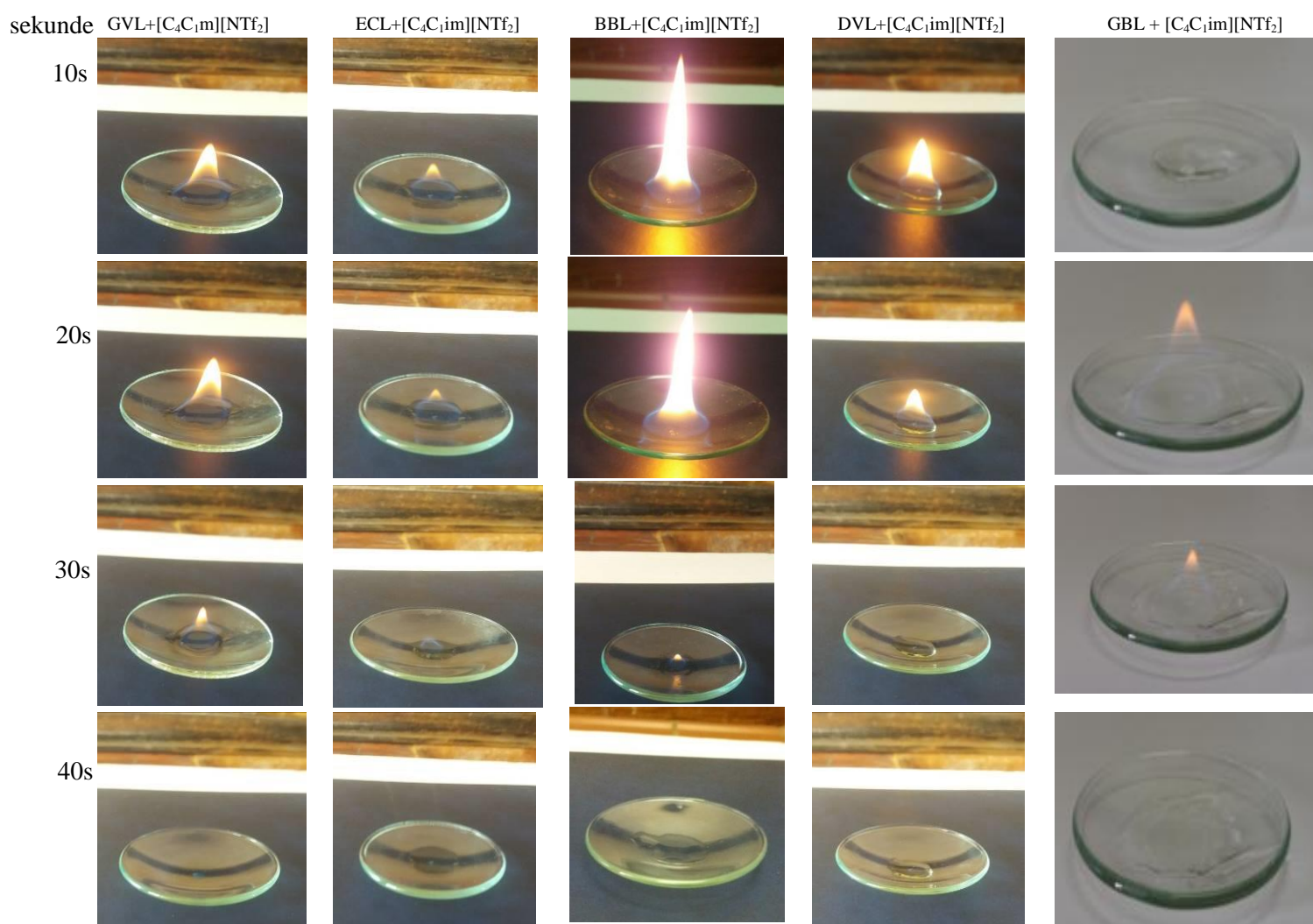
Lakton koji je sličan EKL-u po pitanju termičke stabilnosti je GBL. Sličnu termičku stabilnost poseduje i GVL. Jedini lakton koji se sa Slike 4.19a izdvaja po dvostepenoj termičkoj dekompoziciji je DVL, koji je sklon polimerizaciji [48,429]. Informacije dobijene termogravimetrijskim merenjima mogu značajno pomoći prilikom biranja pogodnog laktone za pravljenje binarnih smeša u kombinaciji sa termički stabilnim jonskim tečnostima kao potencijalnih elektrolita u litijum-jonskim baterijama. U kombinaciji sa najvišim vrednostima električne provodljivosti (Slika 4.17) u smeši sa jonskom tečnošću (u odnosu na ostale laktone) i velikom termičkom stabilnošću, GBL se izdvaja kao najoptimalniji lakton za buduća elektrohemijaska ispitivanja.

IV.1.3.3. Zapaljivost laktone i binarnih sistema

U cilju određivanja bezbednosnih svojstava je od velikog značaja ispitivanje zapaljivosti (kao i termičke stabilnosti) čistih laktone (Slika 4.20a). U cilju određivanja uticaja

jonske tečnosti na samogašenje ispitivanih elektrolita, određena je zapaljivost odabranih binarnih smeša (Slika 4.20b).





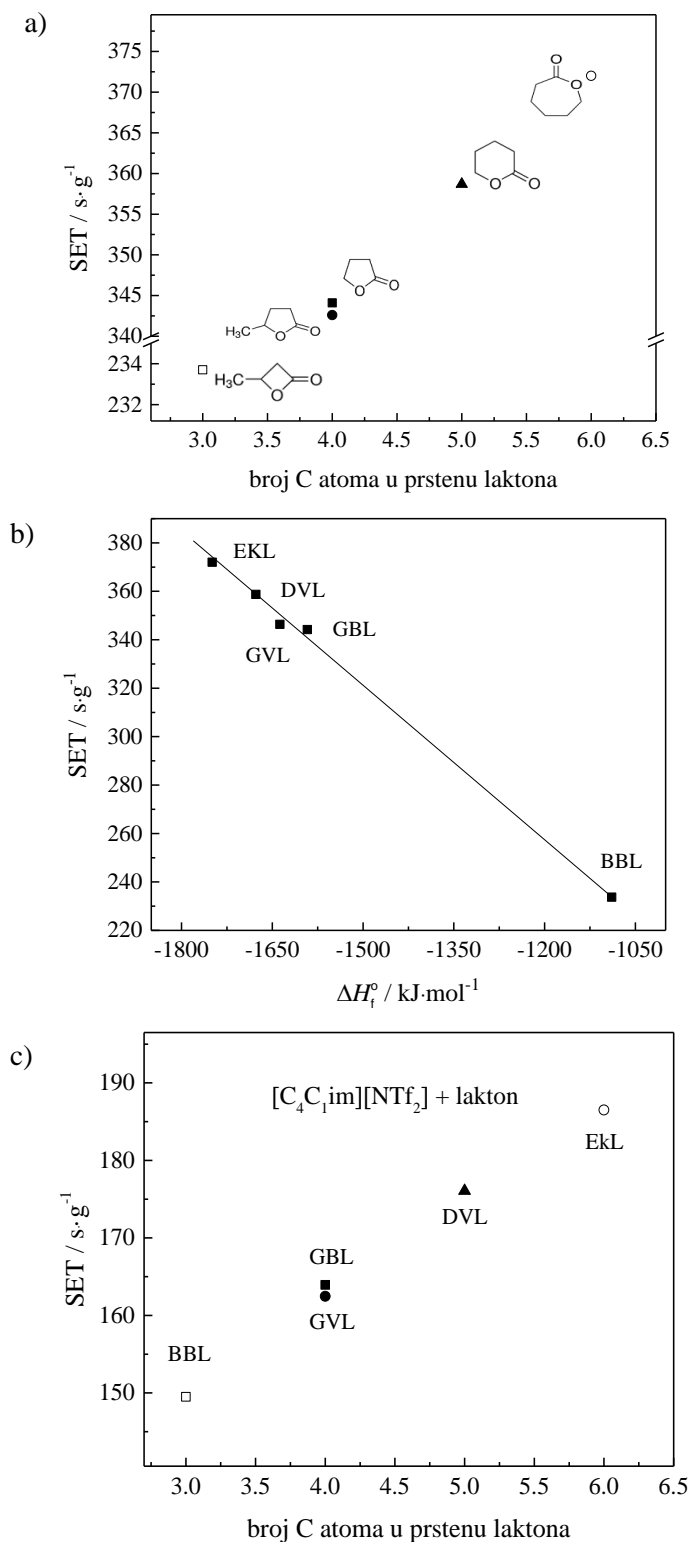
Slika 4.20. Test zapaljivosti čistih laktona i $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + lakton binarnih sistema na različitim vremenima, na sastavima gde je prisutan maksimum električne provodljivosti

Određene vrednosti vremena samogašenja (SET) za sve čiste laktone i njihove binarne smeše sa jonskom tečnošću (pri sastavu gde je izmerena najviša vrednost električne provodljivosti, gde je udeo jonske tečnosti $x_1 = 0,2$) su prikazani u Tabeli 4.10 i predstavljene u funkciji broja ugljenikovih atoma u prstenu laktona na Slici 4.21a. Sa porastom veličine prstena laktona raste i vrednost za SET (Tabela 4.10, Slika 4.21a).

Tabela 4.10. Ispitivanje zapaljivosti: masa uzorka, vreme izlaganja uzorka plamenu, vreme gašenja plamena

Uzorak	Odmerena masa uzorka / g	Vreme izlaganja plamenu / s	Vreme trajanja plamena / s	Vreme samogašenja / $s \cdot g^{-1}$
GBL	0,2034	5	70	344,2
GVL	0,2014	5	69	342,6
EKL	0,2097	5	78	372,0
BBL	0,2011	5	47	233,7
DVL	0,2063	5	74	358,7
EKL+[C ₄ C _{1im}][NTf ₂]*	0,2091	5	34	162,6
GVL+[C ₄ C _{1im}][NTf ₂]*	0,2059	5	36	174,8
DVL+[C ₄ C _{1im}][NTf ₂]*	0,2092	5	30	143,4
BBL+[C ₄ C _{1im}][NTf ₂]*	0,2073	5	40	193,0
GBL+[C ₄ C _{1im}][NTf ₂]*	0,1985	5	62	156,0

*smeše: $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + lakton su merene pri molskom udelu jonske tečnosti gde se nalazi maksimalna vrednost električne provodljivosti binarne smeše



Slika 4.21. Vreme samogašenja u zavisnosti od:

- broja C atoma u prstenu laktiona: (\square) BBL, (\bullet) GVL, (\blacksquare) GBL, (\blacktriangle) DVL i (\circ) EKL;
- entalpije formiranja ispitivanih laktiona;
- broja C atoma u prstenu laktiona koji je komponenta binarnog sistema $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2] + \text{laktion}$: (\square) $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2] + \text{BBL}$, (\bullet) $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2] + \text{GVL}$, (\blacksquare) $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2] + \text{GBL}$, (\blacktriangle) $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2] + \text{DVL}$ i (\circ) $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2] + \text{EKL}$ (pri x_1 gde je maksimum električne provodljivosti)

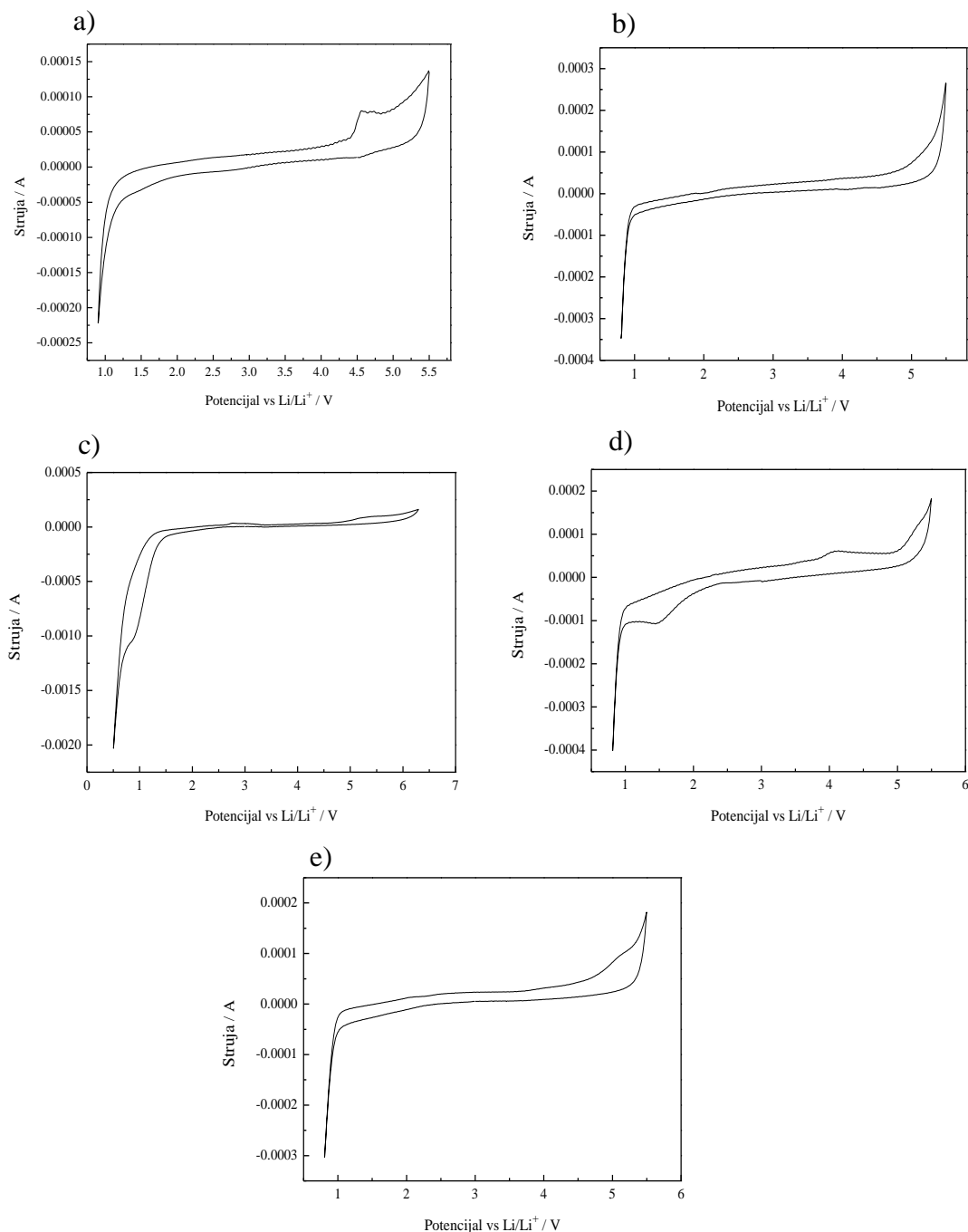
Kao što se vidi u poređenju sa ostalim laktonima, BBL je visoko zapaljiv usled prisustva četvoročlanog laktonskog prstena. Zbog toga su izračunate entalpije formiranja svakog laktona na prethodno opisan način [48] i korelirane sa SET vrednostima na Slici 4.21b. Na taj način je pokazano da laktoni sa negativnijim vrednostima entalpije formiranja (više stabilni laktoni) poseduju duže vreme gorenja, kao što se vidi na Slici 4.21b.

Dodatak jonske tečnosti laktonima utiče na povećanje stabilnosti i samim tim bezbednosnih svojstava binarnog sistema (Slika 4.22), jer su jonske tečnosti jedinjenja koja odlažu gorenje [470,471]. Zavisnost broja ugljenika u prstenu laktona od SET vrednosti ispitivanih smeša je predstavljena na Slici 4.21c. Kao što se vidi na osnovu rezultata iz Tabele 4.10, dodatak jonske tečnosti laktonima utiče na redukciju zapaljivosti 50%, sem u sistemu sa BBL gde se 36% smanjuje zapaljivost.

Laktoni sa negativnijim vrednostima entalpije formiranja (izračunate pomoću računarskih simulacija, Tabela 4.3), odnosno stabilniji molekuli, imaju duže vreme gorenja plamena, kao što je i predstavljeno na Slici 4.21b. Vremena samogašenja binarnih sistema iz Tabele 4.10 predstavljena su na Slici 4.21c u funkciji broja ugljenikovih atoma u prstenu laktona koji je čine. Odatle se vidi da vreme samogašenja plamena svake binarne smeše raste sa porastom broja C atoma u prstenu laktona (Slika 4.21c).

IV.1.3.4. Ciklična voltametrija

Urađena je još jedna karakterizacija sistema laktone u smeši sa jonskom tečnošću $[C_4C_{1im}][NTf_2]$, a to je elektrohemijaska stabilnost binarnog sistema ispitana primenom ciklične voltametrijе (Slika 4.22). Merenja elektrohemijske stabilnosti binarnih smeša su izvođena pri sastavu gde je prethodno izmerena najveća vrednost električne provodljivosti. Ispitan je uticaj laktone na širinu elektrohemijaskog prozora elektrolita. Svi ciklovoltamogrami su snimani na sobnoj temperaturi i u inertoj atmosferi azota. Dobijeni ciklovoltamogrami za ispitivane smeše predstavljeni su na Slici 4.22.



Slika 4.22. Ciklovoltamogrami dobijeni za različite sisteme $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + lakton: a) DVL, b) GBL, c) BBL, d) GVL i e) EKL

Sa Slike 4.22 se vidi da je u svim ispitivanim sistemima širina elektrohemijuskog prozora oko 5 V. U binarnim smešama $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ sa DVL, odnosno $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ sa EKL javlja se pik pri višim potencijalima. Pojava tog pika je verovatno posledica nekog oksidacionog procesa, pri čemu odsustvo pika pri nižim potencijalima ukazuje da je taj proces nepovratan. Sa druge strane, ciklovoltamogrami za smeše $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ sa BBL i GVL imaju pikove koji se javljaju i na nižim i na višim potencijalima, što je posledica nekog reverznog procesa, kao što je otvaranje i zatvaranje laktonskog prstena [48]. Ciklovoltamogram za smešu $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ sa GBL ne ukazuje na postojanje nekog sporednog procesa. Zbog toga, kao i zbog visoke vrednosti električne provodljivosti i visoke termičke stabilnosti binarna smeša $\{[C_4C_{1im}][NTf_2] + GBL\}$ može da predstavlja optimalan izbor kao elektrolit za litijum-jonske baterije.

Katodni potencijal je određen redukcijom organskog katjona jonske tečnosti $[C_4C_{1im}]^+$, sem za $\{[C_4C_{1im}][NTf_2] + BBL\}$ binarnu smešu. Anodni potencijal zavisi od korišćenih laktona i ukazuju da postoji oksidacija ispitivanih laktona. Tokom eksperimenata je primećeno da dužim stajanjem smeša sa DVL-om dolazi do polimerizacije ispitivanog sistema (pokazujući dodatni pik na Slici 4.22a). Uticaj dodatka vode je prikazan na Slici 2.6 gde su predstavljene dve binarne smeše, $\{[C_4C_{1im}][NTf_2] + GBL\}$ i $\{[C_4C_{1im}][NTf_2] + GVL\}$. Porast i/ili pojava pika unutar elektrohemijuskog prozora su posledica redukcije atmosferskog kiseonika i vode, kao formiranja reakcionog proizvoda tokom redukcije [47]. Pored činjenice da sadržaj vode utiče na širinu elektrohemijuskog prozora, binarne smeše $\{[C_4C_{1im}][NTf_2] + EKL\}$ i $\{[C_4C_{1im}][NTf_2] + GBL\}$ pokazuju najbolju stabilnost. Međutim, u slučaju binarne smeše $\{[C_4C_{1im}][NTf_2] + GBL\}$ je najveća širina elektrohemijuskog prozora, koja je pod atmosferskim uslovima oko 4,48 V.

Kako je eksperimentima pokazano, BBL je lakton koji je termički najnestabilniji, dok je DVL sklon polimerizaciji na temperaturama nešto višim od sobne. Navedena svojstva zadržavaju i u binarnim smešama sa $[C_4C_{1im}][NTf_2]$, te se binarne smeše koje oni grade sa jonskom tešnoću mogu isključiti iz daljih ispitivanja. Za razliku od njih, EKL, GVL i GBL su termički stabilniji i ne polimerizuju. Međutim, EKL i binarne smeše sa njim poseduju visoku viskoznost i posledično nisku električnu provodljivost. Dalja razmatranja za odabir najoptimalnijeg organskog rastvarača su se odnosila na eksperimente određivanja elektrohemijske stabilnosti. Imajući na umu da poseduje najveću vrednost električne provodljivosti, najveću elektrohemijsku stabilnost u odnosu na sve ispitivane binarne sisteme sa laktonima, binarna smeša $\{[C_4C_{1im}][NTf_2] + GBL\}$ se izdvaja kao pogodan izbor za elektrolit litijum-jonskih baterija. Na osnovu toga, može da se zaključi da je organski rastvarač GBL u kombinaciji sa odgovarajućim jonskim tečnostima najoptimalniji izbor za dalja ispitivanja.

IV.2. Fizičko-hemijska karakterizacija binarnih sistema - odabir jonske tečnosti u smeši sa GBL-om

IV.2.1. Volumetrijska svojstva binarnih sistema

Gustine ispitivanih jonskih tečnosti:

1-etil-3-metilimidazolijum *bis*(trifluorometilsulfonyl)imid, [C₂C₁im][NTf₂],

1-metil-3-propilimidazolijum *bis*(trifluorometilsulfonyl)imid, [C₃C₁im][NTf₂],

1-heksil-3-metilimidazolijum *bis*(trifluorometilsulfonyl)imid, [C₆C₁im][NTf₂],

1-oktil-3-metilimidazolijum *bis*(trifluorometilsulfonyl)imid, [C₈C₁im][NTf₂],

1-etil-2,3-dimetilimidazolijum *bis*(trifluorometilsulfonyl)imid, [C₂C₁C₁im][NTf₂],

1,2-dimetil-3-propilimidazolijum *bis*(trifluorometilsulfonyl)imid, [C₃C₁C₁im][NTf₂] i

1-butil-2,3-dimetilimidazolijum *bis*(trifluorometilsulfonyl)imid, [C₄C₁C₁im][NTf₂]

merene su u temperaturnom opsegu $T = (293,15 - 323,15)$ K, a izmerene vrednosti su prikazane u Tabeli 4.11 i na Slici 4.23.

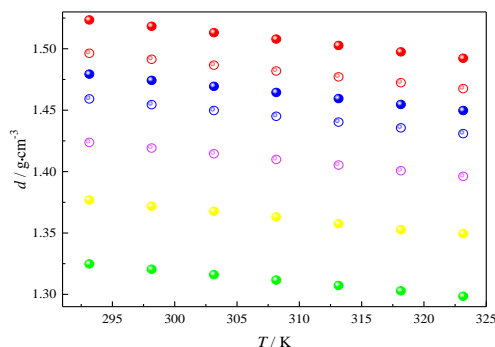
Tabela 4.11. Eksperimentalne vrednosti gustina, (d), ispitivanih jonskih tečnosti [C_nC₁im][NTf₂] u temperaturnom intervalu $T = (293,15 - 323,15)$ K i pri atmosferskom pritisku $p = 0,1$ MPa

T / K	$d / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$		
	[C ₂ C ₁ C ₁ im][NTf ₂]	[C ₃ C ₁ C ₁ im][NTf ₂]	[C ₄ C ₁ C ₁ im][NTf ₂]
293,15	1,496319	1,459140	1,423718
298,15	1,491469	1,454443	1,419126
303,15	1,486671	1,449719	1,414517
308,15	1,481872	1,444996	1,409909
313,15	1,477092	1,440279	1,405309
318,15	1,472322	1,435569	1,400704
323,15	1,467564	1,430870	1,396131

T / K	[C ₂ C ₁ im][NTf ₂]	[C ₃ C ₁ im][NTf ₂]	[C ₆ C ₁ im][NTf ₂]	[C ₈ C ₁ im][NTf ₂]
293,15	1,523441	1,47932	1,376843	1,324816
298,15	1,518302	1,47424	1,371811	1,320473
303,15	1,513112	1,46940	1,367680	1,316051
308,15	1,507904	1,46443	1,363114	1,311642
313,15	1,502684	1,45944	1,357514	1,307243
318,15	1,497483	1,45463	1,352623	1,302852
323,15	1,492242	1,44973	1,349463	1,298472

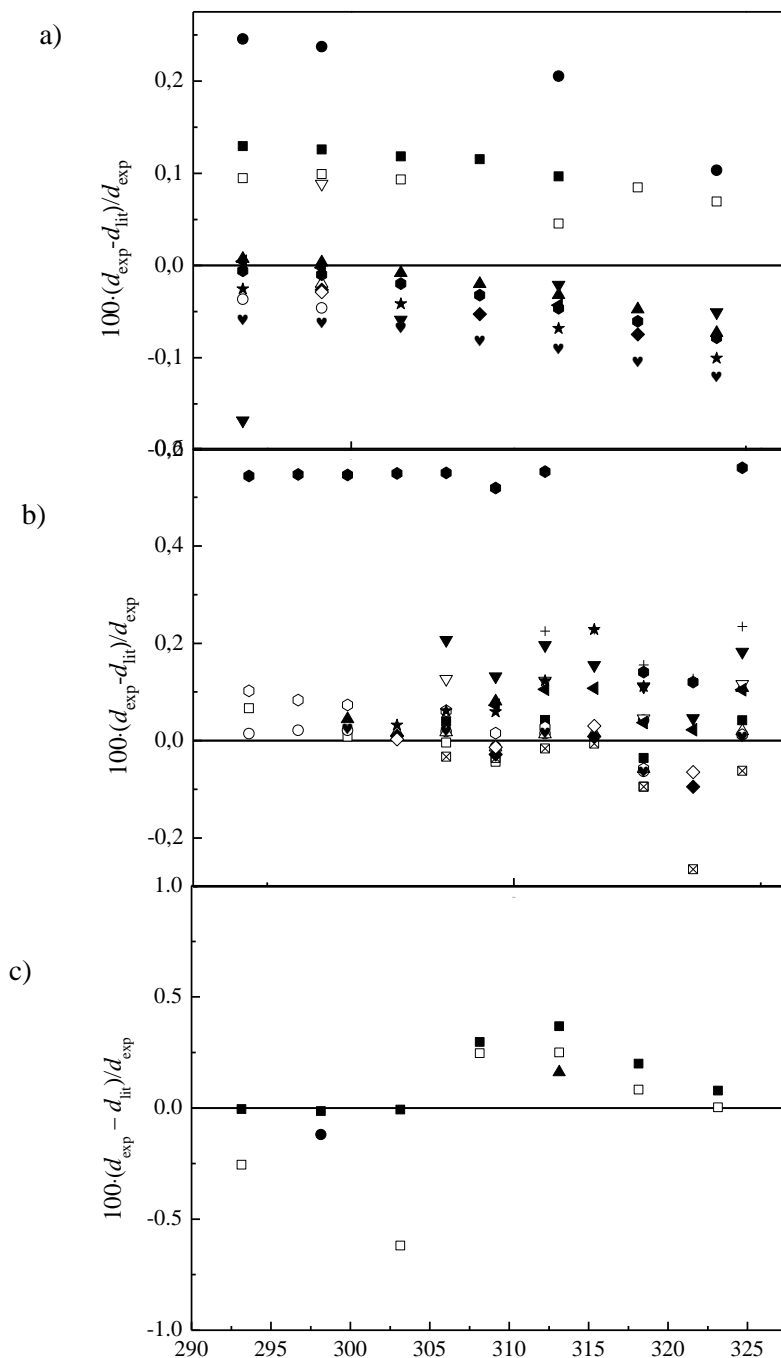
Relativna standardna nesigurnost: $u(d) = 0,4\%$, $u(p) = 1,5\%$

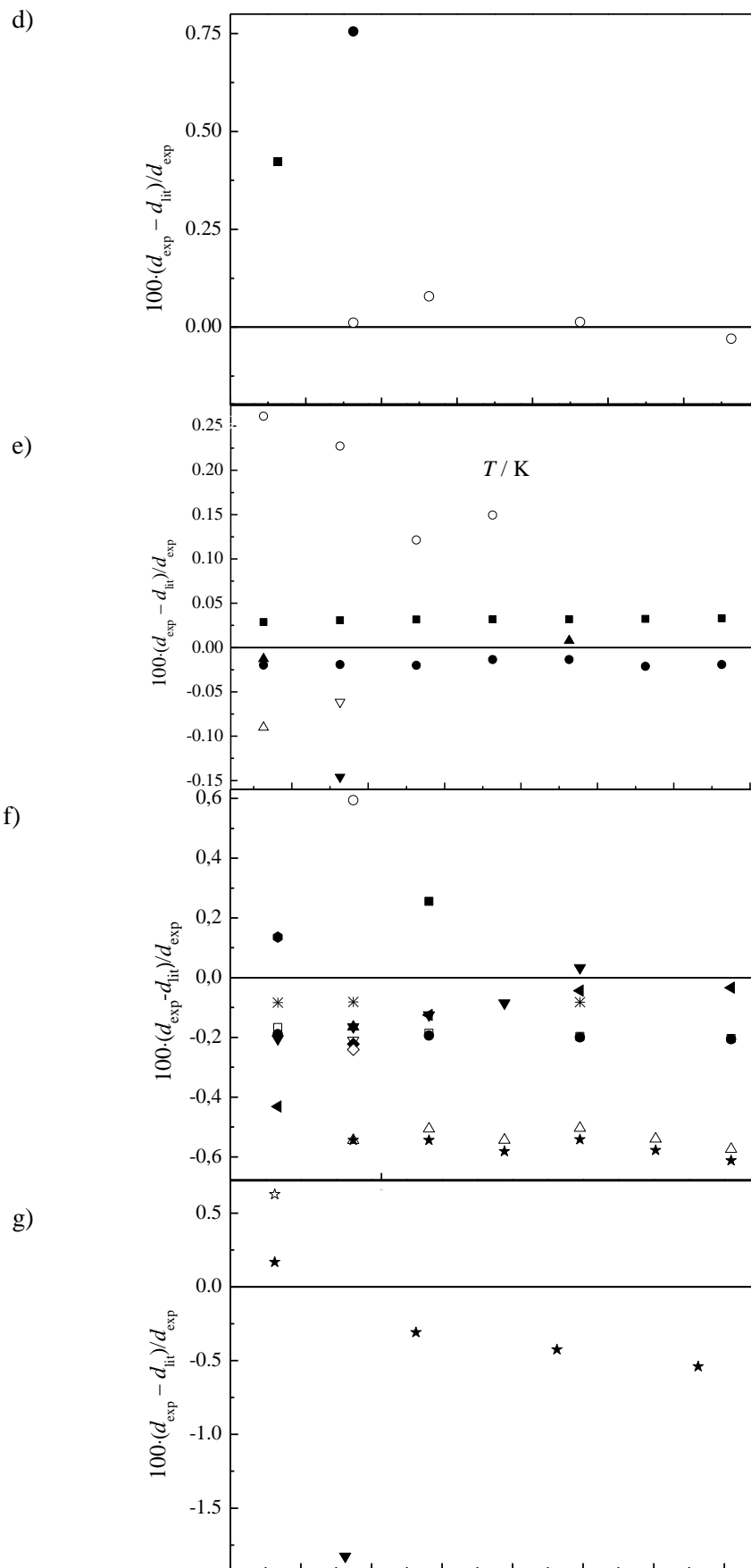
Standardna nesigurnost: $u(T) = 0,015$ K



Slika 4.23. Eksperimentalne vrednosti gustina, (d), ispitivanih jonskih tečnosti [C_nC₁im][NTf₂]: (○) [C₂C₁C₁im][NTf₂], (○) [C₃C₁C₁im][NTf₂], (○) [C₄C₁C₁im][NTf₂], (●) [C₂C₁im][NTf₂], (●) [C₃C₁im][NTf₂], (●) [C₆C₁im][NTf₂] i (●) [C₈C₁im][NTf₂] u temperaturnom intervalu $T = (293,15 - 323,15)$ K

Na Slici 4.23 se vidi da vrednosti gustina čistih ispitivanih jonskih tečnosti $[C_nC_{1im}][NTf_2]$ linearno opadaju s temperaturom. Gustine jonskih tečnosti opadaju u nizu $[C_2C_{1im}][NTf_2] > [C_2C_1C_{1im}][NTf_2] > [C_3C_{1im}][NTf_2] > [C_3C_1C_{1im}][NTf_2] > [C_4C_1C_{1im}][NTf_2] > [C_6C_{1im}][NTf_2] > [C_8C_{1im}][NTf_2]$. Gustine jonskih tečnosti rastu sa smanjenjem dužine alkil niza katjona. Uvođenje dodatnog metil supstituenta na položaju C2 katjona jonske tečnosti utiče na smanjenje gustine jer se joni slabije pakuju i uzrokuju smanjenje gustine. Poređenje vrednosti gustina čistih komponenti sa podacima dostupnim u literaturi prikazano je na Slici 4.24.





Slika 4.24. Relativna devijacija gustina, (d), u zavisnosti od temperature između eksperimentalno dobijenih vrednosti za gustine u ovom radu (–) i literaturnih vrednosti za:

- a) $[C_2C_1im][NTf_2]$: (■) [472], (□) [473], (●) [474], (○) [417], (▲) [475], (△) [476], (▼) [477], (▽) [398], (◆) [390], (◀) [478], (●) [479], (◇) [402], (★) [415], (♥) [388];
 b) $[C_3C_1im][NTf_2]$: (■) [480], (□) [481], (●) [482], (○) [484], (▲) [485], (△) [402];
 c) $[C_6C_1im][NTf_2]$: (■) [489], (□) [478], (●) [485], (○) [408], (▲) [486], (△) [488], (▼) [490], (▽) [412], (◆) [491], (◇) [492], (◀) [493], (●) [479], (●) [487], (★) [34], (+) [494], (♥) [495], (⊠) [496];
 d) $[C_8C_1im][NTf_2]$: (■) [34], (□) [443], (●) [415], (○) [90], (▲) [36], (△) [490], (▽) [446], (◀) [447], (●) [477], (◇) [476], (★) [490], (□) [406];
 e) $[C_2C_1C_1im][NTf_2]$: (■) [88], (○) [499], (●) [502];
 f) $[C_3C_1C_1im][NTf_2]$: (☆) [503], (★) [499], (▼) [500], (●) [504], (○) [505] i
 g) $[C_4C_1C_1im][NTf_2]$: (■) [497], (●) [498], (○) [409], (△) [506], (▲) [507], (▼) [508], (▽) [509], (★) [39], (◇) [510], i (☆) [501]

Gustine jonskih tečnosti $[C_2C_1im][NTf_2]$, $[C_3C_1im][NTf_2]$, $[C_6C_1im][NTf_2]$ i $[C_8C_1im][NTf_2]$ upoređene su sa literaturno dostupnim podacima o gustinama za navedene jonske tečnosti. U slučaju jonske tečnosti $[C_2C_1im][NTf_2]$ vrednosti u radovima *Tariq* i saradnika [474], odnosno *Bansal* i saradnika [472] odstupaju za nešto više od 0,2% i 0,1% u celom opsegu temperatura, respektivno. U slučaju rezultata *Beigi* i saradnika [473] i *Krummen* i saradnika [388], relativne devijacije su 0,1%. Literaturne vrednosti gustina odstupaju 0,05% u radovima *Montablan* i saradnika [415], *Seoane* i saradnika [402], *Tokuda* i saradnika [417], od eksperimentalno određenih vrednosti gustina u ovom radu. Najbolje slaganje je u radu *Yao* i saradnika [475] gde je odstupanje svega 0,01-0,03%. U slučaju jonske tečnosti $[C_3C_1im][NTf_2]$ vrednosti u radovima *Gómez* i saradnika [480] i *Domínguez* i saradnika [482] odstupaju do 0,2% u ispitivanom opsegu temperatura. U slučaju jonske tečnosti $[C_6C_1im][NTf_2]$ vrednosti u radu *Widegren* i saradnika [487] odstupaju za 0,5% u ispitivanom opsegu temperatura. U slučaju rezultata *Iguchi* i saradnika [489], *Safarov* i saradnika [478], *Corderí* i saradnika [485], *Ahosseini* i saradnika [486], *Diogo* i saradnika [488], *Jacquemin* i saradnika [412], *Esperança* i saradnika [483] relativna devijacija je 0,2%. Najbolje slaganje je u radu *Cade* i saradnika [492] i *Kanakubo* i saradnika [408] gde je odstupanje svega 0,01-0,03%.

U slučaju jonske tečnosti $[C_8C_1im][NTf_2]$ vrednosti u radovima *Gardas* i saradnika [477], odnosno *Tokuda* i saradnika [34], *Montblan* i saradnika [415], kao i *Deng* i saradnika [476] odstupaju za 0,2% u ispitivanom opsegu temperatura. U slučaju rezultata *Bonhôte* i saradnika [90] relativna devijacija je 0,1%. Literaturne vrednosti gustina odstupaju 0,6% u radovima *Kato* i saradnika [490] i *McHale* i saradnika [447], od eksperimentalno određenih vrednosti gustina u ovom radu. Najbolje slaganje je u radu *Tariq* i saradnika [406] gde je odstupanje svega 0,01-0,03%.

Gustine jonskih tečnosti koje su na C2 atomu metilovane, $[C_4C_1C_1im][NTf_2]$, $[C_3C_1C_1im][NTf_2]$ i $[C_2C_1C_1im][NTf_2]$, upoređene su sa literaturno dostupnim podacima o gustinama za navedene jonske tečnosti [497,498,409]. U slučaju jonske tečnosti $[C_4C_1C_1im][NTf_2]$ vrednosti u radovima *Taguiri* i saradnika [497], odnosno *Gaciño* i saradnika [498] odstupaju za nešto više od 0,03% u celom opsegu temperatura. U slučaju rezultata *Katsuta* i saradnika [409], relativne devijacije su 0,2%. U slučaju jonskih tečnosti $[C_3C_1C_1im][NTf_2]$ i $[C_2C_1C_1im][NTf_2]$, literaturne vrednosti gustina odstupaju 0,17% [501] i

1,84% [500] od eksperimentalno određenih vrednosti gustina u ovom radu. Najbolje slaganje je u radu *Fredlake* i saradnika gde je odstupanje svega 0,01-0,05% [499].

Kako je na osnovu ispitivanja opisanih u podpoglavlju IV.1 određeno da je najoptimalniji lakton za dalja istraživanja GBL, upravo sa njime su izvođeni eksperimenti u ovom podpoglavlju. Eksperimentalne vrednosti gustina binarnih smeša $\{[C_nC_{1im}][NTf_2] + GBL\}$, u temperaturnom intervalu $T = (293,15 - 313,15)$ K prikazane su u Tabeli 4.12 i na Slici S6. Koeficijenti linearnog fita dobijenog fitovanjem vrednosti gustina u funkciji temperature su dati u Tabeli S18.

Tabela 4.12. *Gustine, (d), binarnih smeša jonskih tečnosti $[C_nC_{1im}][NTf_2] + GBL$ pri različitim molskim udelima jonske tečnosti, (x_1), u temperaturnom intervalu $T = (293,15 - 323,15)$ K i pri atmosferskom pritisku $p = 0,1$ MPa*

$d / g \cdot cm^{-3}$							
x_1	T / K						
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15
[C ₂ C _{1im}][NTf ₂] + GBL							
0,0151	1,18225	1,17730	1,17234	1,16731	1,16230	1,15710	1,15193
0,0507	1,20409	1,19915	1,19417	1,18915	1,18411	1,17901	1,17375
0,0760	1,21911	1,21417	1,20919	1,20417	1,19912	1,19403	1,18881
0,0954	1,28269	1,27781	1,27282	1,26784	1,26283	1,25771	1,25260
0,2013	1,32332	1,31842	1,31344	1,30849	1,30354	1,29842	1,29331
0,2999	1,33988	1,33499	1,33004	1,32509	1,32012	1,31532	1,30988
0,3511	1,35348	1,34859	1,34363	1,33870	1,33374	1,32871	1,32355
0,3997	1,37732	1,37240	1,36747	1,36257	1,35762	1,35262	1,34747
0,5036	1,39428	1,38935	1,38443	1,37955	1,37461	1,36961	1,36451
0,5975	1,40878	1,40385	1,39894	1,39408	1,38914	1,38410	1,37908
0,6964	1,42148	1,41654	1,41163	1,40679	1,40181	1,39691	1,39184
0,8026	1,43168	1,42674	1,42183	1,41701	1,41213	1,40711	1,40210
0,9067	1,18225	1,17730	1,17234	1,16731	1,16231	1,15710	1,15193
0,9477	1,20409	1,19915	1,19417	1,18915	1,18414	1,17922	1,17375
[C ₃ C _{1im}][NTf ₂] + GBL							
0,0505	1,108435	1,103664	1,098863	1,094085	1,089308	1,084534	1,079757
0,1001	1,153240	1,148418	1,143543	1,138712	1,133866	1,129046	1,124224
0,1492	1,191446	1,186577	1,181670	1,176803	1,171928	1,167057	1,162180
0,1998	1,22325	1,218361	1,213417	1,208522	1,20361	1,198730	1,193829
0,3008	1,274043	1,269117	1,264123	1,259203	1,25426	1,249349	1,244401
0,4031	1,317286	1,312353	1,307332	1,30239	1,297418	1,292486	1,287508
0,5048	1,347031	1,342098	1,337066	1,332109	1,327123	1,322167	1,317181
0,6031	1,373157	1,368219	1,363162	1,358201	1,353205	1,348239	1,343248
0,6973	1,393956	1,389013	1,383940	1,378985	1,373982	1,369019	1,364021
0,7994	1,413303	1,408364	1,403286	1,398335	1,393329	1,388353	1,383348
0,8711	1,42660	1,421669	1,416593	1,411630	1,406617	1,401625	1,396604
[C ₆ C _{1im}][NTf ₂] + GBL							
0,0532	1,156676	1,152034	1,147366	1,142723	1,138101	1,133472	1,128869
0,1004	1,196303	1,191605	1,186863	1,182163	1,177467	1,172787	1,168118
0,1504	1,229634	1,224893	1,220093	1,215342	1,210596	1,205879	1,201157
0,1999	1,257203	1,252423	1,247579	1,242793	1,238009	1,233251	1,228595
0,2988	1,300904	1,296080	1,291172	1,286334	1,281496	1,276688	1,271854
0,4006	1,337767	1,332911	1,327956	1,323083	1,318197	1,313341	1,308459
0,5005	1,362898	1,358018	1,353028	1,348129	1,343214	1,338327	1,333405
0,5999	1,384823	1,379925	1,374903	1,369986	1,365029	1,360127	1,355177
0,7000	1,402176	1,397265	1,392224	1,387287	1,382314	1,377379	1,372419

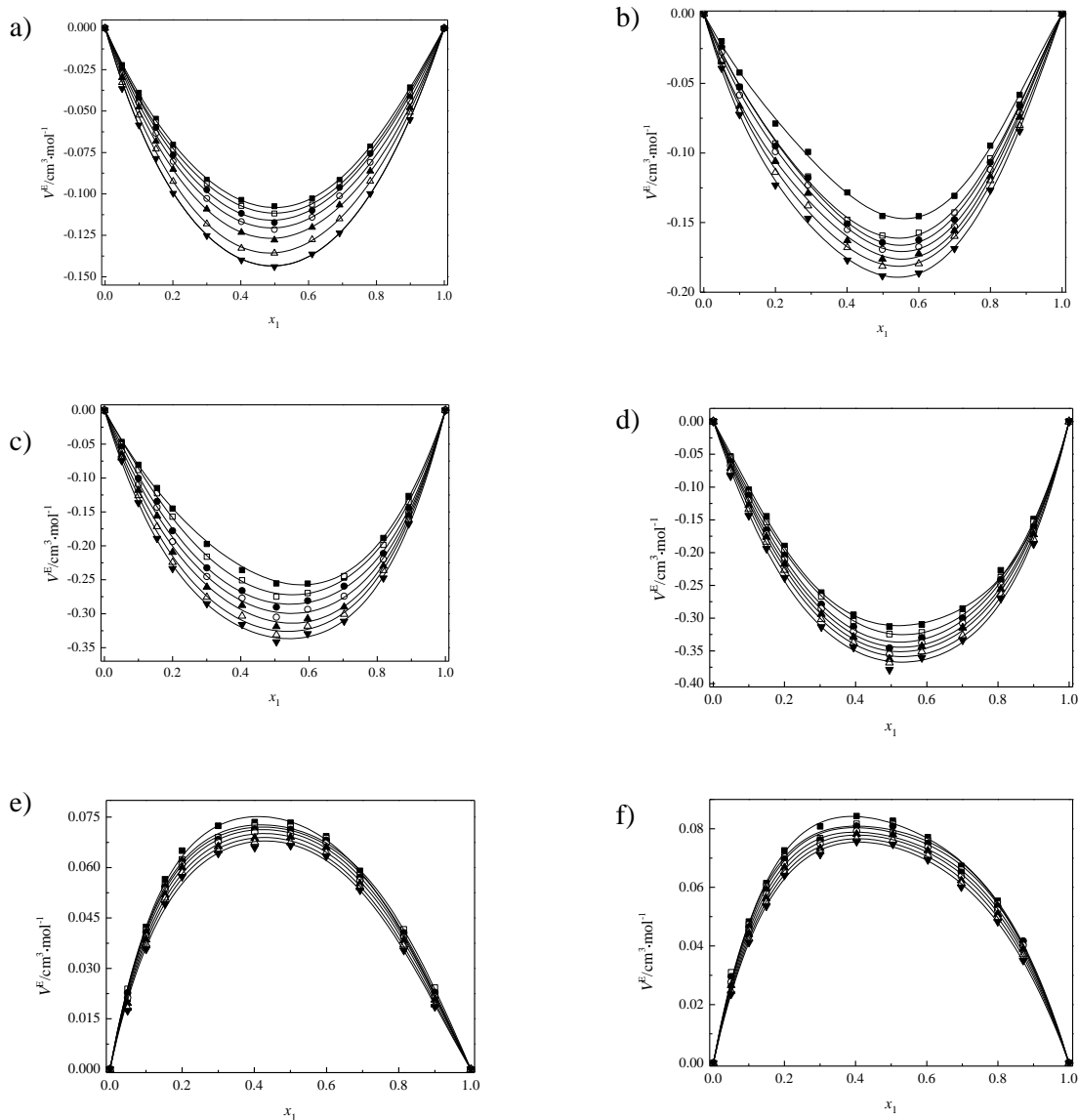
Nastavak **Tabele 4.12.**

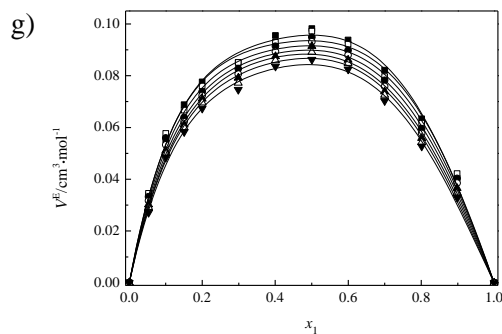
0,8013	1,418257	1,413334	1,408276	1,403328	1,398329	1,393369	1,388377
0,8986	1,429226	1,424293	1,419219	1,414263	1,409251	1,404279	1,399256
[C ₈ C ₁ im][NTf ₂] + GBL							
0,0500	1,122038	1,117682	1,113302	1,108941	1,104571	1,100216	1,095858
0,1002	1,16148	1,157037	1,152558	1,148109	1,143650	1,139204	1,134752
0,1505	1,195512	1,191002	1,186441	1,181920	1,177384	1,172861	1,168332
0,1985	1,223863	1,219295	1,214667	1,210088	1,205492	1,200909	1,196315
0,3001	1,273583	1,268922	1,264183	1,259507	1,254803	1,250120	1,245419
0,3987	1,311896	1,307166	1,302345	1,297596	1,292815	1,288057	1,283280
0,4903	1,341131	1,336352	1,331468	1,326668	1,321830	1,317019	1,312181
0,6309	1,377361	1,372524	1,367565	1,362703	1,357797	1,352917	1,348007
0,6988	1,391969	1,387109	1,382121	1,377234	1,372303	1,367394	1,362453
0,8042	1,411814	1,406924	1,401894	1,396975	1,392005	1,387060	1,382080
0,8830	1,424764	1,419854	1,414798	1,409856	1,404862	1,399893	1,394889
[C ₂ C ₁ C ₁ im][NTf ₂] + GBL							
0,0493	1,119771	1,114584	1,109249	1,103890	1,098482	1,093011	1,087482
0,1001	1,167523	1,162325	1,157054	1,151732	1,146340	1,140961	1,135512
0,1526	1,207484	1,202281	1,197004	1,191761	1,186341	1,181016	1,175612
0,2001	1,240414	1,235243	1,229972	1,224717	1,219404	1,214089	1,208719
0,3001	1,291505	1,286399	1,281211	1,276015	1,270762	1,265510	1,260231
0,4013	1,329172	1,324121	1,318982	1,313792	1,308609	1,303394	1,298207
0,5004	1,358851	1,353839	1,348709	1,343591	1,338440	1,333280	1,328110
0,5995	1,382954	1,377944	1,372858	1,367781	1,362651	1,357541	1,352410
0,6929	1,401023	1,396049	1,390949	1,385911	1,380831	1,375740	1,370641
0,8140	1,415805	1,410842	1,405722	1,400701	1,395600	1,390551	1,385490
0,9001	1,434724	1,429792	1,424691	1,419711	1,414645	1,409632	1,404584
[C ₃ C ₁ C ₁ im][NTf ₂] + GBL							
0,0505	1,18415	1,17918	1,17428	1,16938	1,16447	1,15957	1,15466
0,1001	1,22630	1,22140	1,21649	1,21158	1,20667	1,20176	1,19685
0,1492	1,25998	1,25508	1,25018	1,24528	1,24038	1,23548	1,23058
0,1998	1,28855	1,28368	1,27879	1,27390	1,26901	1,26413	1,25924
0,3008	1,33265	1,32783	1,32296	1,31810	1,31324	1,30838	1,30352
0,4031	1,36548	1,36068	1,35584	1,35101	1,34618	1,34135	1,33653
0,5048	1,39046	1,38567	1,38086	1,37606	1,37125	1,36646	1,36166
0,6031	1,40962	1,40485	1,40007	1,39528	1,39050	1,38573	1,38096
0,6973	1,42467	1,41993	1,41516	1,41040	1,40564	1,40088	1,39613
0,7994	1,43825	1,43353	1,42878	1,42403	1,41929	1,41455	1,40983
0,8711	1,44646	1,44174	1,43700	1,43226	1,42753	1,42281	1,41810
0,0505	1,18415	1,17918	1,17428	1,16938	1,16447	1,15957	1,15466
0,1001	1,22630	1,22140	1,21649	1,21158	1,20667	1,20176	1,19685
[C ₄ C ₁ C ₁ im][NTf ₂] + GBL							
0,0532	1,18300	1,17810	1,17322	1,16835	1,16343	1,15858	1,15371
0,1004	1,21951	1,21461	1,20975	1,20491	1,20007	1,19518	1,19032
0,1504	1,25059	1,24577	1,24094	1,23611	1,23124	1,22641	1,22158
0,1999	1,27561	1,27081	1,26600	1,26118	1,25638	1,25154	1,24673
0,2988	1,31404	1,30926	1,30449	1,29972	1,29496	1,29017	1,28542
0,4006	1,34277	1,33805	1,33332	1,32858	1,32385	1,31911	1,31440
0,5005	1,36420	1,35950	1,35480	1,35010	1,34539	1,34070	1,33603
0,5999	1,38100	1,37634	1,37167	1,36699	1,36233	1,35764	1,35299
0,7000	1,39471	1,39008	1,38542	1,38078	1,37614	1,37148	1,36686
0,8013	1,40618	1,40156	1,39693	1,39230	1,38767	1,38304	1,37844
0,8986	1,41543	1,41081	1,40619	1,40158	1,39698	1,39236	1,38778
0,0532	1,18300	1,17810	1,17322	1,16835	1,16343	1,15858	1,15371
0,1004	1,21951	1,21461	1,20975	1,20491	1,20007	1,19518	1,19032

Na Slici S6 se može uočiti da u binarnim smešama jonske tečnosti i laktona gustine opadaju sa porastom molskog udela jonske tečnosti.

Na osnovu izmerenih vrednosti gustina smeša, d , gustina čistih komponenti, d_i , odgovarajućih molskih udela, x_i , i molarnih masa, M_i , izračunate su vrednosti dodatnih molarnih zapremina, V^E , koristeći jednačinu (4.1). Dobijene vrednosti dodatnih molarnih zapremina date su u Tabeli S19 i prikazane na Slici 4.25.

Dobijene eksperimentalne vrednosti dodatnih molarnih zapremina binarnih sistema $\{[C_nC_{1m}][NTf_2] + GBL\}$ su fitovane *Redlich-Kister*-ovom jednačinom trećeg reda (4.2) [437] (parametri fitovanja su određeni regresivnom metodom najmanjih kvadrata i predstavljeni su u Tabeli S20).





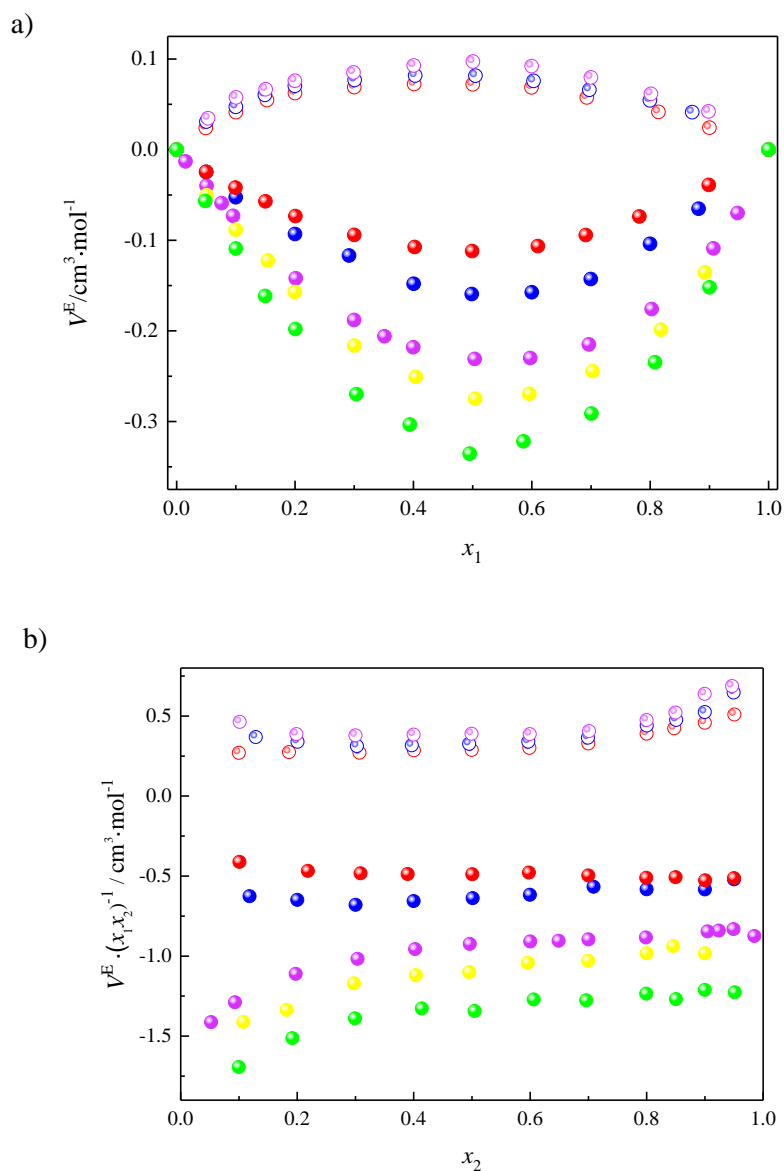
Slika 4.25. Dodatne molarne zapremine, (V^E), binarnih sistema $[C_nC_{1im}][NTf_2] + GBL$: a) $[C_2C_{1im}][NTf_2] + GBL$, b) $[C_3C_{1im}][NTf_2] + GBL$, c) $[C_6C_{1im}][NTf_2] + GBL$, d) $[C_8C_{1im}][NTf_2] + GBL$, e) $[C_2C_1C_{1im}][NTf_2] + GBL$, f) $[C_3C_1C_{1im}][NTf_2] + GBL$ i g) $[C_4C_1C_{1im}][NTf_2] + GBL$ u funkciji molskog udela jonske tečnosti, (x_1), na: $T = (\blacksquare) 293,15$, $(\square) 298,15$, $(\bullet) 303,15$, $(\circ) 308,15$, $(\blacktriangle) 313,15$, $(\triangle) 318,15$ i $(\blacktriangledown) 323,15$ K

Vrednosti dodatnih molarnih zapremina u binarnim sistemima koji sadrže 1,3-dialkilimidazolijumove jonske tečnosti $\{[C_nC_{1im}][NTf_2] + GBL\}$ (gde je n broj C atoma bočnog niza katjona $n = 2-8$) su negativne u celom opsegu koncentracija, sa minimumom na $x_1 = 0,5$, ukazujući na jače interakcije između GBL i jonske tečnosti u poređenju sa interakcijama među čistim komponentama. Radi razmatranja uticaja katjona jonskih tečnosti na dodatne molarne zapremine, na Slici 4.26a upoređene su V^E ispitivanih sistema na $T = 298,15$ K. Na Slici 4.26a se primećuje da opada vrednost negativne devijacije sa porastom dužine alkil niza katjona jonske tečnosti. Može se uočiti da su vrednosti najnegativnije u slučaju sistema sa jonskim tečnostima koje poseduju duži alkil lanac u svom bočnom nizu, $\{[C_8C_{1im}][NTf_2] + GBL$ i $[C_6C_{1im}][NTf_2] + GBL\}$. Relativno slabe vodonične veze između karbonilnog kiseonikovog atoma sa molekula GBL i vodonikovog atoma sa metilenske grupe [347,348] su raskinute nakon dodatka male količine jonske tečnosti i zamenjene sa jačim jon-dipol interakcijama. To prouzrokuje kontrakciju zapremina smeše i negativne devijacije V^E . Slično ponašanje je uočeno u radovima Wu i saradnika [511] i Malham i saradnika [512].

Sa Slike 4.26a se vidi da dodatne molarne zapremine u sistemima sa C2-metilovanim jonskim tečnostima imaju pozitivne vrednosti u celom opsegu molskih udela, pri čemu V^E malo opadaju sa porastom temperature u svakom sistemu, sa maksimumom $x_1 = 0,5$. Oдавde se uočava da prisustvo dodatne metil grupe na položaju C2 imidazolovog jezgra ima različit uticaj na svojstva binarne smeše sa GBL u poređenju sa smešama koje sadrže nemetilovane jonske tečnosti [293,513,514]. Pozitivne vrednosti V^E u sistemima sa C2 metilovanim jonskim tečnostima rastu sa porastom alkil niza na katjonu jonske tečnosti. Pozitivne vrednosti V^E ukazuju da ne dolazi do interakcija između jonske tečnosti i laktone jer odsustvo kiselog vodonikovog atoma na položaju C2 imidazolovog jezgra onemogućava jon-dipol interakcije između katjona i kiseonikovog atoma sa karbonilne grupe GBL (Slika 2.16) [347].

U cilju ispitivanja interakcija koje se formiraju između katjona jonske tečnosti $[C_nC_{1im}]^+$ ($n = 2, 3, 6$ i 8) po dodatku molekula GBL, primenjena je redukovana Redlich-Kister-ova jednačina za vrednosti dodatne molarne veličine, $Y^E/(x_1x_2)$, [515]. Primenom redukovane Redlich-Kister-ove jednačine opšteg tipa $Y^E/(x_1x_2)$, Y^E predstavlja dodatnu molarnu zapreminu, (V^E), a podaci dobijeni na osnovu te jednačine su grafički predstavljeni u

funkciji molskog udela GBL na Slici 4.26b. Kao što se može videti na Slici 4.26b, izračunate vrednosti se značajno razlikuju u zavisnosti od dužine alkil niza na katjonu jonske tečnosti. U sistemima sa jonskim tečnostima čiji katjon poseduje supstituent sa većim brojem C atoma, $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}]^+$ ($n = 4, 6, 8$), pokazuju značajne razlike redukovane molarne zapremine po dodatku malih količina GBL (do molskog udela jonske tečnosti $x_1 = 0,3$). To je posledica ugrađivanja molekula GBL u međujonske šupljine jonskih tečnosti prilikom mešanja komponenti binarnih sistema. Obrazuju se veće međujonske šupljine u slučaju jonskih tečnosti sa dužim bočnim nizovima usled slabijeg efekta pakovanja između katjona i anjona [516], a samim tim se povećava mogućnost inkorporiranja molekula GBL u te međujonske šupljine. Na osnovu navedenih rezultata može se zaključiti da je dominantan efekat geometrijskog pakovanja koji određuje trend promene vrednosti V^E sa promenom dužine alkil niza na katjonu jonske tečnosti.



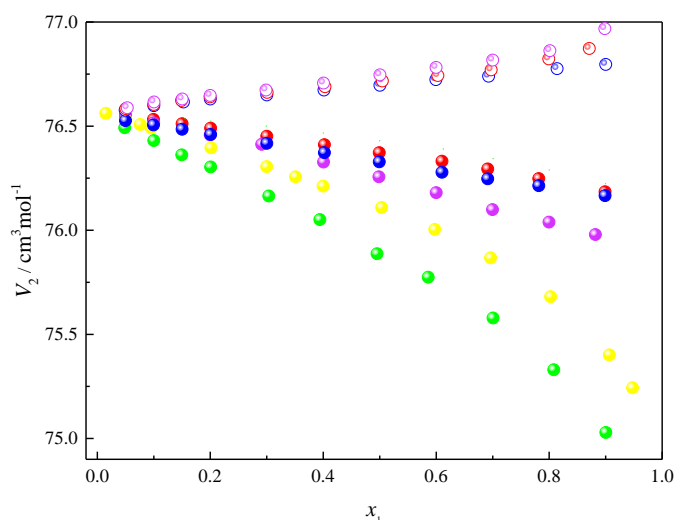
Slika 4.26. Poređenje: a) dodatnih molarnih zapremina, (V^E) i b) redukovanih dodatnih molarnih zapremina, (V^E/x_1x_2), binarnih sistema: (○) $[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2] + \text{GBL}$, (●) $[\text{C}_3\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2] + \text{GBL}$,

(\odot) [$C_4C_1C_1im$][NTf_2] + GBL, (\bullet) [C_2C_1im][NTf_2] + GBL, (\bullet) [C_3C_1im][NTf_2] + GBL, (\bullet) [C_4C_1im][NTf_2] + GBL, (\bullet) [C_6C_1im][NTf_2] + GBL i (\bullet) [C_8C_1im][NTf_2] + GBL u funkciji molskog udela jonske tečnosti, (x_1), na $T = 298,15$ K

Izračunate vrednosti parcijalnih molarnih zapremina komponenti za sve sisteme na različitim temperaturama (koristeći jednačine 4.6 i 4.7), date su u Tabeli S21 (za V_1), Tabeli S22 (za V_2) i grafički prikazane na Slici S7. Na Slici S7 može se uočiti da u svim ispitivanim sistemima parcijalne molarne zapremine jonskih tečnosti, (V_1), rastu s molskim udelom jonske tečnosti dok parcijalne molarne zapremine GBL, (V_2), monotono opadaju dodatkom jonskih tečnosti. Pri $x_1 > 0,5$ vrednosti V_1 se vrlo malo menjaju što znači da se u tom opsegu sastava zapremina smeše smanjuje na račun molekula GBL koji se ugrađuju u prazan prostor između jona jonske tečnosti.

Izračunate vrednosti prividnih molarnih zapremina za sve binarne sisteme (koristeći jednačine 4.8 i 4.9), na različitim temperaturama, date su u Tabeli S23 (za $V_{\phi 1}$), Tabeli S24 (za $V_{\phi 2}$) i grafički prikazane na Slici S8. Na Slici S8 se vidi da prividne molarne zapremine svake jonske tečnosti u ispitivanim binarnim sistemima sa 1,3-dialkilimidazolijumovim jonskim tečnostima monotono rastu sa porastom molskog udela jonske tečnosti. Sa druge strane, prividne molarne zapremine molekulskih rastvarača monotono opadaju što je u skladu sa diskusijom u vezi parcijalnih molarnih zapremina. U slučaju binarnih sistema sa C2-metilovanim jonskim tečnostima primećen je drugačiji trend (Slika S8).

Sa Slike 4.27 se vidi da prividne molarne zapremine GBL u sistemima sa C2-metilovanim atomom rastu za razliku od prividnih molarnih zapremina GBL u sistemima sa 1,3-disupstituisanim imidazolijumovim jonskim tečnostima. Sa Slike 4.27 se vidi da monotono opadanje prividnih molarnih zapremina GBL sa porastom molskog udela jonske tečnosti ukazuje na razlike u promeni prividne molarne zapremine GBL u sistemima sa kraćim ($n = 2, 3$) i dužim ($n = 4, 6$ i 8) bočnim nizom.

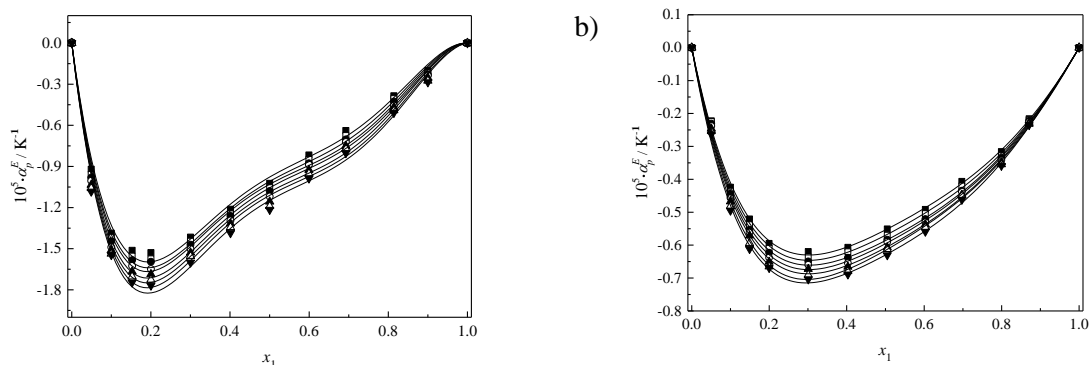


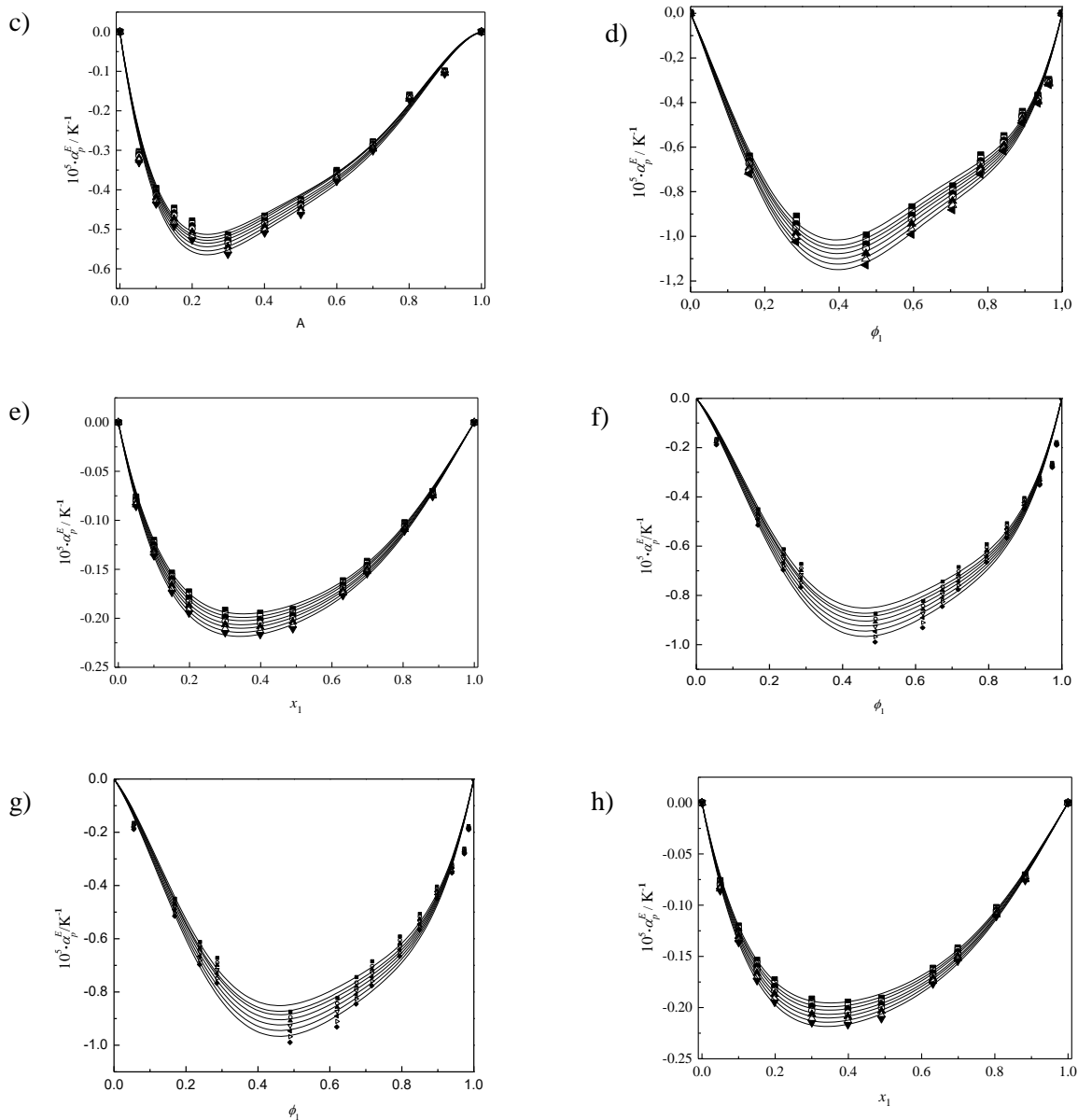
Slika 4.27. Poređenje prividnih molarnih zapremina, ($V_{\phi 2}$), za binarnih sistema: (\odot) [$C_2C_1C_1im$][NTf_2] + GBL, (\odot) [$C_3C_1C_1im$][NTf_2] + GBL, (\odot) [$C_4C_1C_1im$][NTf_2] + GBL, (\bullet) [C_2C_1im][NTf_2] + GBL, (\bullet) [C_3C_1im][NTf_2] + GBL, (\bullet) [C_4C_1im][NTf_2] + GBL, (\bullet) [C_6C_1im][NTf_2] + GBL i (\bullet) [C_8C_1im][NTf_2] + GBL u funkciji molskog udela jonske tečnosti, (x_1), na $T = 298,15$

Ovo ponašanje se može dovesti u korelaciju sa simulacijama molekulske dinamike (MD), koje ukazuju da jonske tečnosti na bazi imidazola sa bočnim alkil nizom čija je dužina veća od ili jednaka sa 4 $-CH_2-$ jedinice, formiraju „*sponge-like*“ strukture, u kojima hidrofobne interakcije između alkil grupa dovode do njihove samoagregacije i obrazovanja nepolarnih delova [516]. To uslovljava da polarne grupe u jonskoj tečnosti nisu homogeno raspoređene i formiraju trodimenzionalnu mrežu jonskih kanala. Povećanjem dužine alkil niza, povećava se i gustina hidrofobnih domena, što dovodi do izraženije heterogenosti između polarnih i nepolarnih domena u tečnoj fazi [53,516]. Nasuprot tome, jonske tečnosti sa dužinom bočnog lanca ispod četiri $-CH_2-$ jedinice imaju relativno homogenu strukturnu raspodelu hidrofilnih i hidrofobnih oblasti. Na osnovu ovih rezultata moguće je objasniti i evidentne razlike u vrednostima i trendu promene prividnih molarnih zapremina GBL sa sastavom smeše (Slika 4.27) u sistemima sa kraćim ($n = 2, 3$) i dužim ($n = 4, 6$ i 8) bočnim nizom. Na Slici 4.27 se vidi da se dodatkom malih količina GBL u jonske tečnosti sa dužim bočnim nizovima zapremina rastvora mnogo manje menja nego u sistemima gde jonske tečnosti poseduju kraće bočne nizove. Ovo može biti posledica upravo postojanja hidrofobnih domena u sistemima sa dužim bočnim nizovima, što omogućava veću izloženost polarnih delova jonskih tečnosti i samim tim i bolju interakciju sa izrazito polarnim molekulom kao što je GBL. Ostvarivanje snažnijih interakcija u ovim sistemima dovodi do manje promene zapremine smeše po dodatku GBL, nego u sistemima gde su hidrofilni domeni homogeno raspoređeni u tečnoj fazi.

Sa Slike 4.27 se vide razlike u varijaciji prividne molarne zapremine GBL sa sastavom smeše u sistemima sa C2 supstituisanim [517] i C2 ne-supstituisanim jonskim tečnostima [293,513,515]. U sistemima sa metilovanim jonskim tečnostima $V_{\phi 2}$ monotono rastu sa porastom molskog udela jonske tečnosti i porastom dužine alkil niza. To ukazuje na odsustvo interakcija između metilovanih jonskih tečnosti i GBL. Može da se opiše kao odsustvo “*cage like structure*” ili efekta pakovanja jonskih tečnosti u ispitivanim rastvorima.

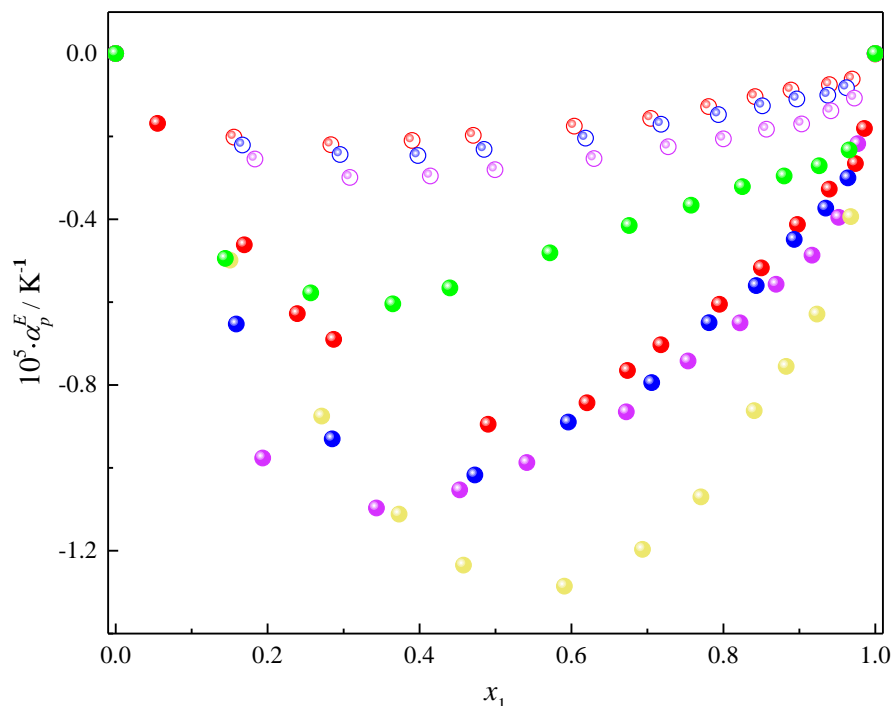
Na osnovu volumetrijskih podataka, može se izračunati termički koeficijent širenja α_{ip} i α_p , za pojedinačne komponente i smeše primenom jednačine (4.12) i predstavljeni u Tabeli S25 i na Slici S9. Pored toga, izračunati su i dodatni termički koeficijenti širenja α_p^E na različitim temperaturama koristeći jednačinu (4.13) i predstavljeni u Tabeli S26 i na Slici 4.28. Vrednosti α_p^E su fitovane *Redlich-Kister*-ovom jednačinom (4.2) [437], gde su B_i koeficijenti određeni regresivnom metodom najmanjih kvadrata i predstavljeni u Tabeli S27.





Slika 4.28. Dodatni termički koeficijenti širenja, (α_p^E), binarnih sistema $[C_n C_1 im][NTf_2] + GBL$: a) $[C_2 C_1 im][NTf_2] + GBL$, b) $[C_3 C_1 im][NTf_2] + GBL$, c) $[C_6 C_1 im][NTf_2] + GBL$, d) $[C_8 C_1 im][NTf_2] + GBL$, e) $[C_2 C_1 C_1 im][NTf_2] + GBL$, f) $[C_3 C_1 C_1 im][NTf_2] + GBL$ i g) $[C_4 C_1 C_1 im][NTf_2] + GBL$ u funkciji molskog udela jonske tečnosti, (x_1), na: $T = (\blacksquare) 293,15$, $(\square) 298,15$, $(\bullet) 303,15$, $(\circ) 308,15$, $(\blacktriangle) 313,15$, $(\triangle) 318,15$ i $(\blacktriangledown) 323,15$ K

Sa Slike 4.29 se vidi da su vrednosti dodatnih termičkih koeficijenata širenja negativne za sve ispitivane sisteme u celom opsegu molskih udela i na svim temperaturama. Na Slici 4.29 su upoređene vrednosti α_p^E za sve ispitivane sisteme na $T = 298,15$ K.



Slika 4.29. Poređenje dodatnih termičkih koeficijenata širenja, (α_p^E), binarnih sistema $[C_n C_1 im][NTf_2] + GBL$: (\odot) $[C_2 C_1 C_1 im][NTf_2] + GBL$, (\odot) $[C_3 C_1 C_1 im][NTf_2] + GBL$, (\odot) $[C_4 C_1 C_1 im][NTf_2] + GBL$, (\bullet) $[C_2 C_1 im][NTf_2] + GBL$, (\bullet) $[C_3 C_1 im][NTf_2] + GBL$, (\bullet) $[C_4 C_1 im][NTf_2] + GBL$, (\bullet) $[C_6 C_1 im][NTf_2] + GBL$ i (\bullet) $[C_8 C_1 im][NTf_2] + GBL$ u funkciji molskog udela jonske tečnosti, (x_1), na $T = 298,15$ K

Sa Slike 4.29 se vidi da su vrednosti dodatnih termičkih koeficijenata širenja negativne za sve ispitivane sisteme u celom opsegu molskih udela i na svim ispitivanim temperaturama. Na Slici 4.29 su upoređene vrednosti α_p^E za sve ispitivane sisteme na $T = 298,15$ K. Pozitivne vrednosti α_p^E ukazuju na samoasocijaciju pojedinih komponenata smeše [438]. S druge strane, negativne vrednosti α_p^E ukazuju na odsustvo samoasocijacije GBL u smeši jer dodatak i male količine jonske tečnosti utiče na reorijentaciju molekula GBL i raskidanje slabih vodoničnih veza koje postoje među molekulima GBL [347]. Ovi zaključci su u skladu sa ranije diskutovanim vrednostima dodatnih molarnih zapremina.

IV.2.2. Viskoznost binarnih sistema

Viskoznost jonskih tečnosti merena je u temperaturnom opsegu $T = (293,15 - 323,15)$ K, a izmerene vrednosti su prikazane u Tabeli 4.13 i na Slici 4.30.

Tabela 4.13. Eksperimentalne vrednosti dinamičke viskoznosti, (η), ispitivanih jonskih tečnosti $[C_nC_1im][NTf_2]$ u temperaturnom intervalu $T = (293,15 - 323,15)$ K i pri atmosferskom pritisku $p = 0,1$ MPa

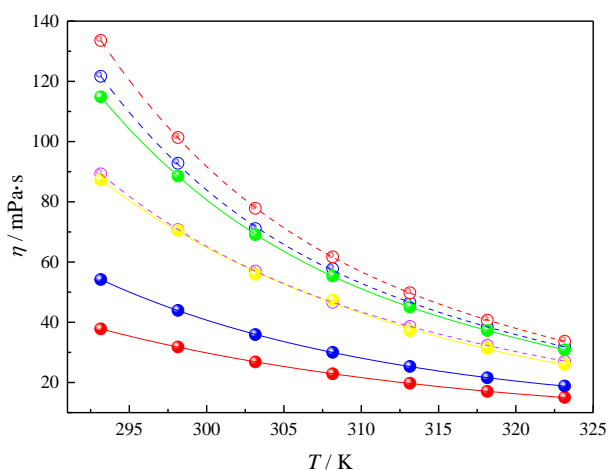
T / K	$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$		
	$[C_2C_1C_1im][NTf_2]$	$[C_3C_1C_1im][NTf_2]$	$[C_4C_1C_1im][NTf_2]$
293,15	89,27	121,7	133,6
298,15	70,77	92,80	101,3
303,15	57,02	71,10	77,86
308,15	46,60	57,76	61,73
313,15	38,62	46,53	49,77
318,15	32,33	38,40	40,70
323,15	27,06	31,89	33,69

T / K	$[C_2C_1im][NTf_2]$	$[C_3C_1im][NTf_2]$	$[C_6C_1im][NTf_2]$	$[C_8C_1im][NTf_2]$
293,15	37,80	54,19	87,29	114,9
298,15	31,79	43,94	70,52	88,59
303,15	26,84	35,92	55,92	69,08
308,15	22,90	30,00	47,46	55,38
313,15	19,75	25,32	37,22	45,03
318,15	17,05	21,58	31,35	37,25
323,15	15,02	18,82	25,95	30,83

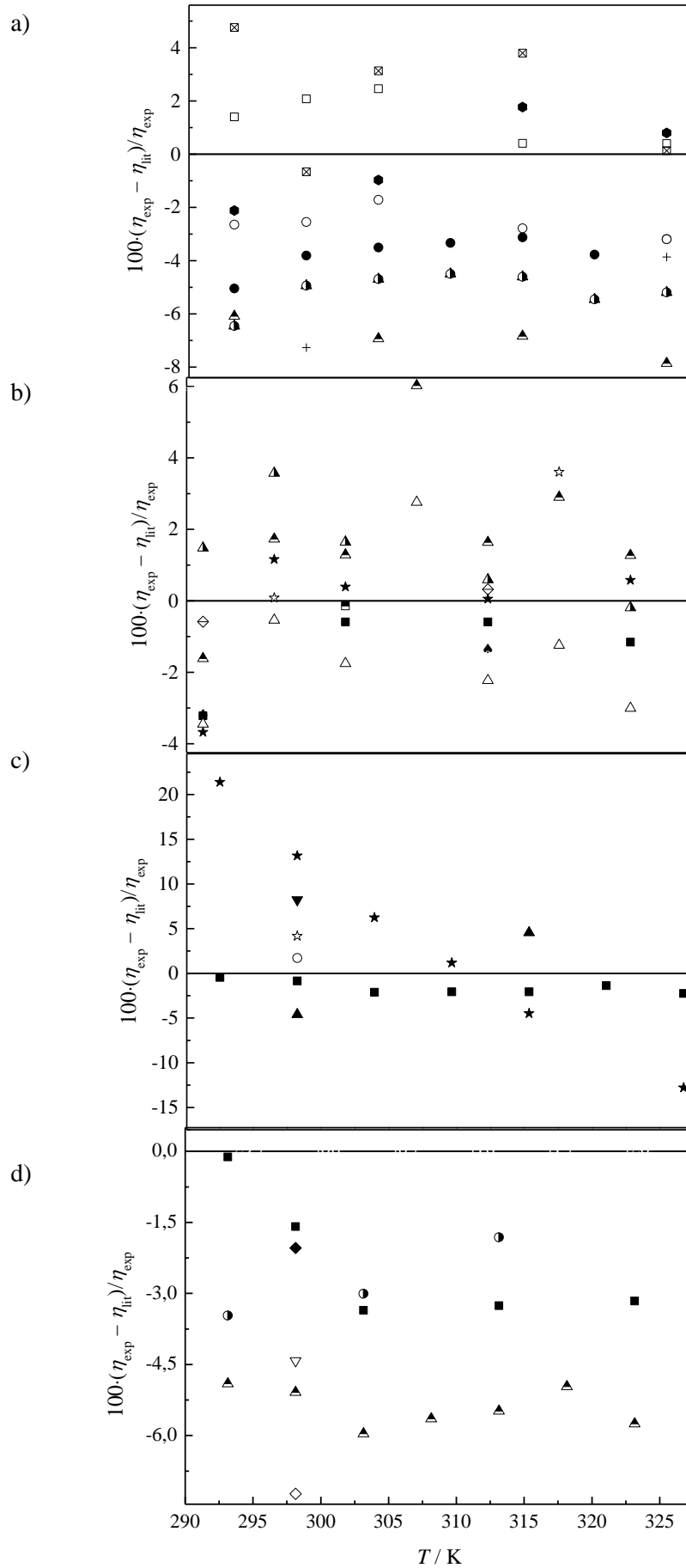
Relativna standardna nesigurnost: $u(\eta) = 1\%$, $u(p) = 1,5\%$

Standardna nesigurnost: $u(T) = 0,015$ K

Na Slici 4.31 prikazano je poređenje eksperimentalnih i literaturnih vrednosti dinamičkih viskoznosti ispitivanih jonskih tečnosti na različitim temperaturama.



Slika 4.30. Eksperimentalne vrednosti dinamičke viskoznosti, (η), za: (\odot) $[C_2C_1C_1im][NTf_2]$, (\odot) $[C_3C_1C_1im][NTf_2]$, (\odot) $[C_4C_1C_1im][NTf_2]$, (\bullet) $[C_2C_1im][NTf_2]$, (\bullet) $[C_3C_1im][NTf_2]$, (\bullet) $[C_6C_1im][NTf_2]$ i (\bullet) $[C_8C_1im][NTf_2]$ u temperaturnom intervalu $T = (293,15 - 323,15)$ K



Slika 4.31. Relativna devijacija viskoznosti, (η), u zavisnosti od temperature između eksperimentalno dobijenih vrednosti za viskoznosti u ovom radu (–) i literaturnih vrednosti za:

a) $[C_2C_1im][NTf_2]$: (\square) [473], (\bullet) [474], (\circ) [34], (\blacktriangle) [475], (\blacklozenge) [479], (+) [486], (\boxtimes) [499], (\blacktriangle) [35], (\ominus) [443].

b) $[C_6C_1im][NTf_2]$: (\blacksquare) [489], (\star) [35], (\triangle) [488], (\blacktriangle) [402], (\blacklozenge) [406], (\star) [401], (\blacksquare) [34], (\spadesuit) [516].

c) $[C_8C_1im][NTf_2]$: (\blacksquare) [34], (∇) [446], (\blacktriangle) [474].

d) $[C_4C_1C_1im][NTf_2]$: (\blacksquare) [497], (\bullet) [498], (\circ) [409], (\triangle) [506], (\blacktriangle) [507], (\blacktriangledown) [508], (∇) [509], (\star) [39], (\circ) [286], (\star) [501].

Poređenje sa literaturnim podacima za ispitivane jonske tečnosti prikazano je na Slici 4.31 [44,47,51,53,56,57,59]. U slučaju $[C_2C_1im][NTf_2]$ jonske tečnosti devijacija je 2% u poređenju sa radovima *Beigi* i saradnika [473] i *Tokuda* i saradnika [34] u celom opsegu temperatura, dok je u radu *Yao* i saradnika [475] i *Froba* i saradnika [479]. Najveće odstupanje je u radu *Jacquemin* i saradnika [412] gde odstupanje ide i do 8%. U slučaju jonske tečnosti $[C_3C_1im][NTf_2]$ u naučnoj literaturi nema podataka sa kojima bi se poredili eksperimentalno dobijeni podaci. Za jonsku tečnost $[C_6C_1im][NTf_2]$ viskoznost odstupa 2-6% u slučaju *Iguchi* i saradnika [489], *Seoane* i saradnika [402], *Salinas* i i saradnika [401] i *Diogo* i saradnika [488]. Viskoznosti se najbolje slažu sa rezultatima *Tokuda* i saradnika [34] i iznose 1,43% na 293,15 K. U slučaju jonske tečnosti $[C_6C_1im][NTf_2]$ viskoznost odstupa 2-6% u slučaju *Tokuda* i saradnika [35], *Andreatta* i saradnika [446], *Tariq* i saradnika [406] i *Diogo* i saradnika [488].

Odstupanja eksperimentalno određenih vrednosti viskoznosti za C2 metilovane jonske tečnosti su upoređene sa literaturno dostupnim podacima i predstavljena su na Slici 4.31. Odstupanja u odnosu na vrednosti viskoznosti $[C_4C_1C_1im][NTf_2]$ koje su poređene u ovom radu sa autorima *Taguri* i saradnika [497] su niže od 1% u celom opsegu ispitivanih temperatura. Najveće odstupanje je u poređenju sa podacima autora *Okoturo* i saradnika [39]. Za jonsku tečnost $[C_3C_1C_1im][NTf_2]$ viskoznost odstupa 2-5% u slučaju *Liao* i saradnika [503], *Van Valkenburg* i saradnika [504], dok je za vrednosti viskoznosti objavljene u radu *Fletcher* i saradnika [505] odstupanje 20%. U slučaju jonske tečnosti $[C_2C_1C_1im][NTf_2]$ viskoznost odstupa do 3% u slučaju *Bonhote* i saradnika [90].

Vrednosti dinamičke viskoznosti čistih komponenata su fitovane *Vogel-Fulcher-Tammann*-ovom (VFT) jednačinom (4.15) [452-454] sa parametrima VFT jednačine datim u Tabeli S28. Viskoznost jonskih tečnosti opada u nizu $[C_4C_1C_1im][NTf_2] > [C_3C_1C_1im][NTf_2] > [C_8C_1im][NTf_2] > [C_2C_1C_1im][NTf_2] > [C_6C_1im][NTf_2] > [C_3C_1im][NTf_2] > [C_2C_1im][NTf_2]$.

Jonske tečnosti sa trisupstituisanim katjonom (metilovanim katjonom na položaju C2 imidazolovog prstena) su viskoznije u odnosu na jonske tečnosti s disupstituisanim imidazolijum katjonom, usled smanjenja entropije zbog sterne zaklonjenosti, poteškoća u rotaciji i posledičnog smanjenja broja mogućnosti rotacije katjona (potvrđeno i teorijskim razmatranjima primenom DFT/B3LYP/6-31+G(d,p) nivoa teorije [518]).

Dinamička viskoznost binarnih smeša {[C_nC_{1im}][NTf₂] + GBL} merena je u opsegu temperatura $T = (293,15 - 323,15)$ K, a dobijene vrednosti prikazane su u Tabeli 4.14.

Tabela 4.14. Dinamička viskoznost, (η), binarnih smeša [C_nC_{1im}][NTf₂] + GBL pri različitim molskim udelima jonske tečnosti, (x_1), u temperaturnom intervalu $T = (293,15 - 323,15)$ K i na atmosferskom pritisku $p = 0,1$ MPa

x_1	T / K						
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15
$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$							
[C ₂ C _{1im}][NTf ₂] + GBL							
0,0000	1,86	1,71	1,58	1,47	1,37	1,28	1,20
0,0500	2,57	2,41	2,24	2,07	1,92	1,76	1,66
0,0995	3,12	2,94	2,71	2,48	2,32	2,12	2,02
0,1502	3,83	3,61	3,30	3,03	2,81	2,57	2,42
0,2006	4,63	4,35	3,97	3,66	3,37	3,07	2,89
0,3000	6,64	6,16	5,57	5,09	4,63	4,15	3,89
0,4000	9,20	8,37	7,49	6,72	6,09	5,46	4,97
0,4899	11,95	10,72	9,49	8,39	7,55	6,65	6,15
0,6103	16,41	14,47	12,66	11,08	9,84	8,60	7,81
0,6995	20,33	17,71	15,38	13,34	11,77	10,20	9,19
0,7927	24,88	21,48	18,53	15,98	13,93	12,07	10,76
0,8991	30,67	26,32	22,48	19,26	16,67	14,42	12,78
0,9532	34,26	29,01	24,66	21,15	18,26	15,79	13,93
1,0000	37,80	31,79	26,84	22,90	19,75	17,05	15,02
[C ₃ C _{1im}][NTf ₂] + GBL							
0,0000	1,86	1,71	1,58	1,47	1,37	1,28	1,20
0,1000	3,42	3,16	2,92	2,68	2,49	2,30	2,13
0,1500	4,30	3,94	3,60	3,30	3,06	2,80	2,59
0,1999	5,28	4,75	4,30	3,91	3,57	3,25	3,01
0,2996	8,10	7,17	6,31	5,67	5,10	4,60	4,21
0,4005	11,48	9,96	8,69	7,71	6,92	6,20	5,59
0,4986	15,90	13,62	11,81	10,31	9,13	8,06	7,24
0,6000	21,71	18,38	15,67	13,51	11,92	10,43	9,27
0,6997	28,23	23,68	19,81	17,13	14,78	12,80	11,31
0,7998	35,85	29,72	24,68	21,00	17,93	15,49	13,71
0,8818	43,07	35,46	28,84	24,51	20,73	17,84	15,72
1,0000	54,19	43,94	35,92	30,00	25,32	21,58	18,82
[C ₆ C _{1im}][NTf ₂] + GBL							
0,0000	1,86	1,71	1,58	1,47	1,37	1,28	1,20
0,0507	2,63	2,43	2,18	1,97	1,84	1,70	1,58
0,0999	3,68	3,32	3,00	2,74	2,52	2,31	2,14
0,1544	5,32	4,67	4,08	3,69	3,34	3,03	2,69
0,1999	6,49	5,73	5,07	4,55	4,11	3,70	3,38
0,3004	10,57	9,16	7,91	7,00	6,23	5,72	5,21
0,5044	23,96	19,96	16,88	14,47	12,29	10,74	9,36
0,7027	44,32	35,80	29,15	25,57	20,49	17,50	15,00
0,8924	70,24	55,40	44,29	36,71	30,20	25,41	21,39
1,0000	87,29	70,52	55,92	47,46	37,22	31,35	25,95

Nastavak **Tabele 4.14.**

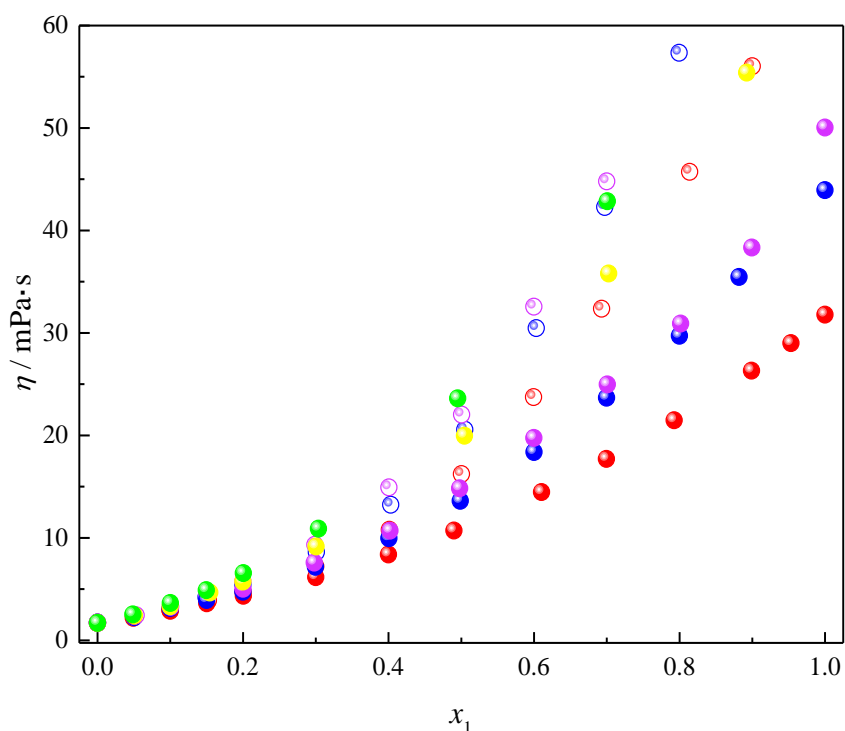
[C ₈ C ₁ im][NTf ₂] + GBL							
0,0000	1,86	1,71	1,58	1,47	1,37	1,28	1,20
0,0486	2,77	2,53	2,31	2,12	1,96	1,82	1,69
0,1001	4,00	3,64	3,26	2,96	2,72	2,49	2,29
0,1497	5,49	4,90	4,41	3,97	3,61	3,23	2,95
0,2006	7,48	6,56	5,80	5,15	4,62	4,17	3,78
0,3037	12,83	10,89	9,44	8,26	7,27	6,47	5,80
0,4952	29,29	23,62	19,30	16,57	13,95	12,00	10,50
0,7007	54,57	42,86	34,70	28,87	23,79	19,85	16,69
0,9003	87,86	68,00	53,86	43,53	35,68	29,79	25,43
1,0000	114,86	88,59	69,08	56,43	45,03	37,25	30,83
[C ₂ C ₁ C ₁ im][NTf ₂] + GBL							
0,0000	1,86	1,71	1,58	1,47	1,37	1,28	1,20
0,0493	2,39	2,20	2,02	1,87	1,74	1,62	1,52
0,1001	3,16	2,88	2,64	2,42	2,24	2,07	1,90
0,1526	4,27	3,89	3,55	3,23	2,97	2,72	2,50
0,2001	5,28	4,75	4,31	3,92	3,59	3,27	3,02
0,3001	8,11	7,21	6,49	5,84	5,24	4,70	4,29
0,4013	12,59	10,79	9,66	8,44	7,44	6,63	6,05
0,5004	19,41	16,23	13,87	11,97	10,46	9,21	8,19
0,5995	29,23	23,73	19,69	16,70	14,19	12,26	10,68
0,6929	40,61	32,36	26,32	21,94	18,31	15,70	13,74
0,8140	57,80	45,73	36,61	30,04	24,98	21,08	18,23
0,9001	71,36	56,03	45,12	36,72	30,30	25,54	21,94
1,0000	89,27	70,77	57,02	46,60	38,62	32,33	27,06
[C ₃ C ₁ C ₁ im][NTf ₂] + GBL							
0,0000	1,86	1,71	1,58	1,47	1,37	1,28	1,20
0,0505	2,47	2,26	2,10	1,96	1,82	1,68	1,58
0,1001	3,40	3,07	2,82	2,56	2,36	2,20	2,04
0,1492	4,72	4,21	3,78	3,45	3,18	2,97	2,73
0,1998	6,20	5,44	4,88	4,42	4,04	3,73	3,38
0,3008	9,95	8,61	7,60	6,83	6,09	5,50	4,93
0,4031	15,94	13,23	11,41	9,99	8,71	7,79	6,90
0,5048	25,66	20,56	17,18	14,57	12,55	10,94	9,56
0,6031	38,98	30,47	24,60	20,33	17,39	15,01	12,76
0,6973	54,53	42,29	33,28	27,25	22,52	19,07	16,40
0,7994	74,49	57,35	44,50	35,98	30,01	24,95	20,66
0,8711	89,77	69,78	54,92	44,23	36,05	29,91	24,69
1,0000	121,70	92,80	72,10	57,76	46,53	38,40	31,89
[C ₄ C ₁ C ₁ im][NTf ₂] + GBL							
0,0000	1,86	1,71	1,58	1,47	1,37	1,28	1,20
0,0532	2,62	2,43	2,23	2,05	1,90	1,74	1,63
0,1004	3,65	3,29	2,98	2,72	2,49	2,30	2,12
0,1504	4,95	4,48	4,01	3,65	3,28	3,06	2,72
0,1999	6,54	5,77	5,11	4,57	4,11	3,74	3,39

Nastavak **Tabele 4.14.**

0,2988	10,79	9,32	8,06	7,10	6,29	5,63	5,03
0,4006	17,78	14,92	12,72	10,83	9,40	8,18	7,22
0,5005	26,66	22,02	18,27	15,54	13,32	11,52	10,06
0,5999	40,38	32,56	26,34	21,90	18,32	15,42	13,17
0,7000	56,57	44,79	35,80	29,22	24,44	20,51	17,44
0,8013	79,17	60,93	48,32	39,19	32,14	26,78	22,39
0,8986	102,22	78,62	61,12	48,88	39,87	32,90	27,46
1,0000	133,59	101,34	77,86	61,73	49,77	40,70	33,69

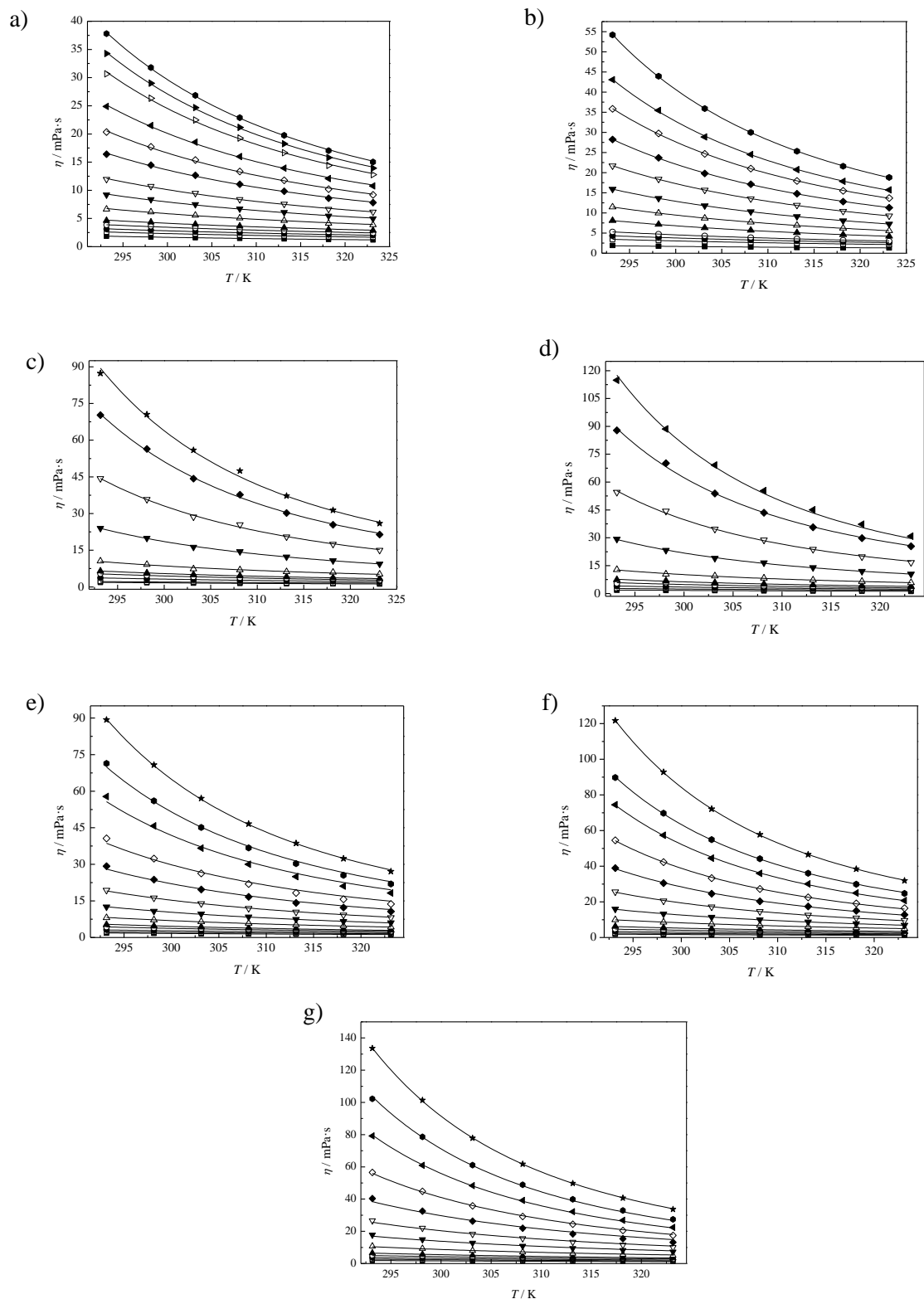
Relativna standardna nesigurnost: $u(\eta) = 1\%$, $RSD(p) = 1,5\%$ standardna nesigurnost: $u(T) = 0,015$ K, $u(x) = 7,5 \cdot 10^{-4}$

Vrednosti dinamičke viskoznosti binarnih smeša u zavisnosti od moljskih udela jonskih tečnosti su prikazane na Slici 4.32 za sve ispitivane sisteme na temperaturi $T = 298,15$ K.



Slika 4.32. Viskoznost, (η), binarnih smeša za $[C_nC_{1im}][NTf_2] + GBL$: (\odot) $[C_2C_1C_{1im}][NTf_2] + GBL$, (\ominus) $[C_3C_1C_{1im}][NTf_2] + GBL$, (\odot) $[C_4C_1C_{1im}][NTf_2] + GBL$, (\bullet) $[C_2C_{1im}][NTf_2] + GBL$, (\bullet) $[C_3C_{1im}][NTf_2] + GBL$, (\bullet) $[C_4C_{1im}][NTf_2] + GBL$, (\bullet) $[C_6C_{1im}][NTf_2] + GBL$ i (\bullet) $[C_8C_{1im}][NTf_2] + GBL$ u funkciji moljskog udela jonske tečnosti, (x_1), na $T = 298,15$ K.

Viskoznost u svim smešama sa GBL raste u celom opsegu koncentracija i viša je što je duži bočni niz na katjonu jonske tečnosti. Uvođenje dodatne metil grupe na položaj C2 utiče na povećanje viskoznosti. Vrednosti dinamičke viskoznosti binarnih smeša u celom temperaturnom opsegu su prikazane na Slici 4.33 i fitovane VFT jednačinom [452-454] (4.15). Parametri fitovanja su dati u Tabeli S29.



Slika 4.33. Viskoznost, (η), binarnih sistema $[C_nC_{1im}][NTf_2] + GBL$ u temperaturnom intervalu $T = (293,15 - 323,15) K$ za različite molske udele jonskih tečnosti, (x_1), za binarni sistem sa: a) $[C_2C_{1im}][NTf_2]$: (■) 0,0000, (□) 0,0500, (●) 0,0995, (○) 0,1502, (▲) 0,2006, (△) 0,3000, (▼) 0,4000, (▽) 0,4899, (◆) 0,6103, (◇) 0,6995, (◄) 0,7927, (▷) 0,8991, (►) 0,9532 i (●) 1,0000.

b) $[C_3C_1im][NTf_2]$: (■) 0,0000, (□) 0,1000, (●) 0,1500, (○) 0,1999, (▲) 0,2996, (△) 0,4005, (▼) 0,4986, (▽) 0,6000, (◆) 0,6997, (◇) 0,7998, (◀) 0,8818 i (●) 1,0000.

c) $[C_6C_1im][NTf_2]$: (■) 0,0000, (□) 0,0507, (●) 0,0999, (○) 0,1544, (▲) 0,1999, (△) 0,3004, (▼) 0,5004, (▽) 0,7027, (◆) 0,8924 i (★) 1,0000.

d) $[C_8C_1im][NTf_2]$: (■) 0,0000, (□) 0,0486, (●) 0,1001, (○) 0,1497, (▲) 0,2006, (△) 0,3037, (▼) 0,4952, (▽) 0,7007, (◆) 0,9003 i (◀) 1,0000.

e) $[C_2C_1C_1im][NTf_2]$: (■) 0,0000, (□) 0,0493, (●) 0,1001, (○) 0,1526, (▲) 0,2001, (△) 0,3001, (▼) 0,4013, (▽) 0,5004, (◆) 0,5995, (◇) 0,6929, (◀) 0,8140 (●) 0,9001 i (★) 1,0000.

f) $[C_3C_1C_1im][NTf_2]$: (■) 0,0000, (□) 0,0505, (●) 0,1001, (○) 0,1492, (▲) 0,1998, (△) 0,3008, (▼) 0,4031, (▽) 0,5048, (◆) 0,6031, (◇) 0,6973, (◀) 0,7994, (●) 0,8711 i (★) 1,0000.

g) $[C_4C_1C_1im][NTf_2]$: (■) 0,0000, (□) 0,0532, (●) 0,1004, (○) 0,1504, (▲) 0,1999, (△) 0,2988, (▼) 0,4006, (▽) 0,5005, (◆) 0,5999, (◇) 0,7000, (◀) 0,8013, (●) 0,8986 i (★) 1,0000

Uticaj temperature na viskoznost je grafički prikazana na Slici 4.33 u celom opsegu temperatura, odakle se može uočiti da viskoznost svih ispitivanih sistema opada s temperaturom. Na vrednost dinamičke viskoznosti utiču s jedne strane oblik i veličina molekula i jona, a s druge strane jačina međumolekulskih interakcija. Sa Slike 4.33 se zaključuje da dodatak GBL utiče na smanjenje viskoznosti. Dodatak molekulskog rastvarača sa niskom vrednosti viskoznosti (kao što je GBL), smanjuje viskoznost smeše [123].

Devijacija viskoznosti, ($\Delta\eta$), izračunata je pomoću jednačine (4.16), pri čemu su izračunate vrednosti date u Tabeli 4.15 i prikazane na Slici 4.34.

Tabela 4.15. Devijacija viskoznosti, ($\Delta\eta$), binarnih smeša $[C_nC_1im][NTf_2]$ + GBL pri različitim molskim udelima jonske tečnosti, (x_1), u temperaturnom intervalu $T = (293,15 - 323,15)$ K i na atmosferskom pritisku $p = 0,1$ MPa

x_1	T / K						
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15
$\Delta\eta / \text{mPa}\cdot\text{s}$							
$[C_2C_1im][NTf_2]$ + GBL							
0,0000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,0500	-1,15	-0,95	-0,77	-0,63	-0,52	-0,47	-0,42
0,0995	-2,37	-1,90	-1,54	-1,27	-1,02	-0,88	-0,73
0,1502	-3,48	-2,74	-2,22	-1,79	-1,46	-1,22	-1,02
0,2006	-4,49	-3,51	-2,81	-2,24	-1,82	-1,51	-1,23
0,3000	-6,04	-4,68	-3,71	-2,92	-2,37	-1,98	-1,59
0,4000	-7,07	-5,46	-4,30	-3,42	-2,73	-2,23	-1,87
0,4899	-7,55	-5,80	-4,55	-3,66	-2,90	-2,44	-1,92
0,6103	-7,41	-5,66	-4,40	-3,53	-2,81	-2,37	-1,90
0,6995	-6,68	-5,09	-3,92	-3,17	-2,50	-2,16	-1,73
0,7927	-5,48	-4,11	-3,10	-2,51	-2,04	-1,75	-1,43
0,8991	-3,51	-2,45	-1,83	-1,49	-1,24	-1,06	-0,86
0,9532	-1,87	-1,38	-1,01	-0,75	-0,64	-0,53	-0,45
1,0000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
$[C_3C_1im][NTf_2]$ + GBL							
0,0000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,1000	-3,73	-2,79	-2,14	-1,69	-1,32	-1,07	-0,92
0,1500	-5,46	-4,12	-3,17	-2,49	-1,94	-1,58	-1,34

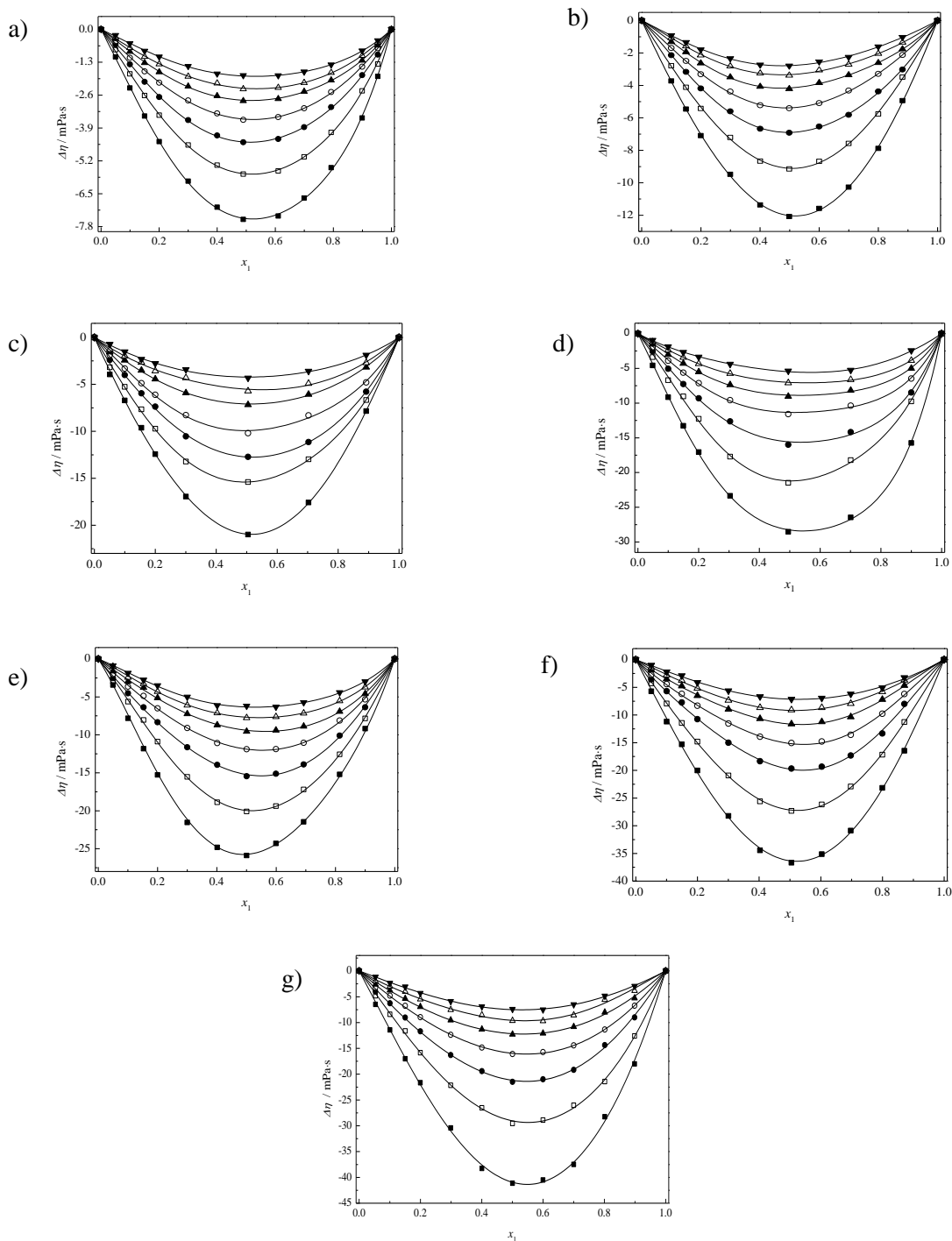
Nastavak **Tabele 4.15.**

0,1999	-7,09	-5,42	-4,19	-3,31	-2,63	-2,14	-1,79
0,2996	-9,48	-7,21	-5,60	-4,38	-3,49	-2,81	-2,34
0,4005	-11,37	-8,67	-6,67	-5,22	-4,07	-3,25	-2,73
0,4986	-12,08	-9,15	-6,92	-5,41	-4,21	-3,38	-2,79
0,6000	-11,58	-8,68	-6,53	-5,09	-3,84	-3,06	-2,54
0,6997	-10,27	-7,58	-5,81	-4,32	-3,36	-2,71	-2,25
0,7998	-7,88	-5,76	-4,37	-3,29	-2,61	-2,04	-1,61
0,8818	-4,94	-3,49	-3,02	-2,12	-1,76	-1,35	-1,03
1,0000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
[C ₆ C ₁ im][NTf ₂] + GBL							
0,0000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,0507	-3,56	-2,71	-2,16	-1,75	-1,35	-1,10	-0,87
0,0999	-6,71	-5,26	-4,00	-3,32	-2,43	-1,97	-1,53
0,1544	-9,63	-7,66	-5,96	-4,88	-3,57	-2,66	-2,33
0,1999	-12,44	-9,73	-7,37	-6,11	-4,43	-4,32	-2,77
0,3004	-16,95	-13,22	-10,00	-8,28	-5,91	-4,31	-3,42
0,5044	-20,99	-15,40	-12,12	-10,20	-7,17	-5,71	-4,32
0,7027	-17,58	-12,98	-10,61	-7,05	-6,07	-4,91	-3,59
0,8924	-7,85	-6,62	-5,78	-4,80	-3,17	-2,70	-1,89
1,0000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
[C ₈ C ₁ im][NTf ₂] + GBL							
0,0000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,0486	-4,58	-3,30	-2,55	-1,97	-1,53	-1,21	-0,95
0,1001	-9,17	-6,60	-5,07	-3,90	-3,02	-2,39	-1,87
0,1497	-13,28	-9,56	-7,27	-5,63	-4,29	-3,43	-2,68
0,2006	-17,05	-12,24	-9,32	-7,14	-5,51	-4,33	-3,36
0,3037	-23,35	-17,69	-12,64	-9,58	-7,36	-5,73	-4,40
0,4952	-28,53	-21,27	-16,00	-11,60	-9,04	-7,09	-5,37
0,7007	-26,47	-18,54	-14,17	-10,37	-8,17	-6,63	-5,27
0,9003	-15,73	-10,40	-8,49	-6,47	-5,00	-3,87	-2,44
1,0000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
[C ₂ C ₁ C ₁ im][NTf ₂] + GBL							
0,0000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,0493	-3,44	-2,94	-2,52	-2,02	-1,61	-1,00	-0,90
0,1001	-7,83	-5,63	-4,52	-3,64	-2,95	-2,44	-1,87
0,1526	-11,83	-8,05	-6,36	-4,87	-3,77	-3,26	-2,76
0,2001	-15,27	-10,89	-8,35	-6,51	-5,13	-4,30	-3,50
0,3001	-21,55	-15,54	-11,63	-9,10	-7,23	-6,09	-5,00
0,4013	-24,83	-18,89	-13,95	-11,08	-8,71	-7,12	-6,12
0,5004	-25,89	-20,10	-15,46	-11,89	-9,56	-7,75	-6,20
0,5995	-24,31	-19,38	-15,13	-11,87	-9,40	-7,61	-6,32
0,6929	-21,45	-17,20	-13,89	-11,05	-8,87	-7,15	-5,73
0,8140	-15,21	-12,57	-10,10	-8,12	-6,92	-5,52	-4,43
0,9001	-9,19	-7,84	-6,36	-5,34	-4,60	-3,71	-2,99

Nastavak **Tabele 4.15.**

1,0000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
[C ₃ C ₁ C ₁ im][NTf ₂] + GBL							
0,0000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,0505	-5,71	-4,29	-3,58	-2,72	-1,86	-1,44	-1,00
0,1001	-11,20	-7,94	-5,69	-4,42	-3,47	-2,77	-2,20
0,1492	-15,29	-11,45	-7,74	-6,17	-4,75	-3,76	-2,89
0,1998	-20,01	-14,81	-10,75	-8,33	-6,51	-5,17	-4,11
0,3008	-28,23	-20,92	-15,00	-11,53	-8,96	-7,33	-5,63
0,4031	-34,43	-25,60	-18,35	-13,93	-10,65	-8,66	-6,67
0,5048	-36,69	-27,31	-19,68	-15,07	-11,62	-9,08	-7,13
0,6031	-35,15	-26,17	-19,34	-14,79	-11,22	-8,66	-6,95
0,6973	-30,88	-22,93	-17,32	-13,59	-10,34	-7,93	-6,20
0,7994	-23,16	-17,17	-13,33	-9,78	-7,20	-5,78	-5,07
0,8711	-16,46	-11,27	-7,99	-6,20	-4,66	-3,70	-3,24
1,0000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
[C ₄ C ₁ C ₁ im][NTf ₂] + GBL							
0,0000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,0532	-6,49	-4,81	-4,02	-3,23	-2,59	-1,96	-1,17
0,1004	-11,44	-8,42	-6,26	-4,80	-3,74	-2,97	-2,34
0,1504	-17,02	-11,62	-9,04	-6,76	-5,37	-4,00	-3,06
0,1999	-21,65	-15,86	-11,71	-8,95	-6,93	-5,47	-4,31
0,2988	-30,42	-22,15	-16,31	-12,37	-9,54	-7,51	-5,87
0,4006	-38,26	-26,53	-19,42	-14,84	-11,31	-8,53	-6,92
0,5005	-41,14	-29,56	-21,49	-16,09	-12,27	-9,62	-7,41
0,5999	-40,50	-28,91	-21,00	-15,71	-12,08	-9,67	-7,52
0,7000	-37,49	-26,04	-19,17	-14,42	-10,81	-8,55	-6,51
0,8013	-28,25	-21,44	-14,38	-11,36	-8,01	-5,57	-4,85
0,8986	-18,01	-12,61	-9,00	-6,74	-5,25	-3,83	-2,94
1,0000	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

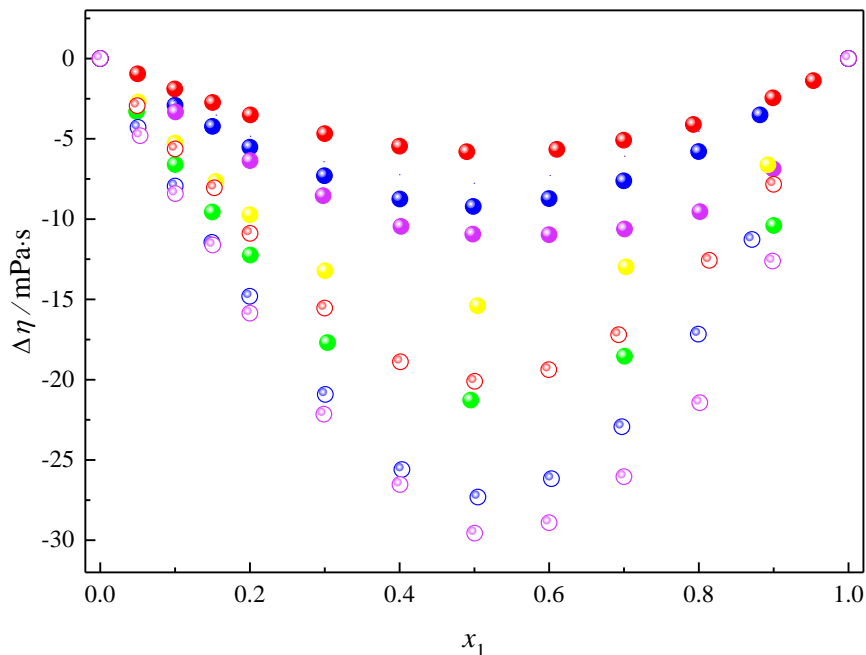
Zavisnost devijacije viskoznosti od molskog udela jonske tečnosti na različitim temperaturama je predstavljena korišćenjem *Redlich–Kister*-ove polinomne jednačine trećeg reda čiji su parametri dati u Tabeli S30, sa standardnom devijacijom fita.



Slika 4.34. Devijacija viskoznosti, ($\Delta\eta$), binarnih sistema $[C_nC_{iim}][NTf_2] + GBL$: a) $[C_2C_{iim}][NTf_2] + GBL$, b) $[C_3C_{iim}][NTf_2] + GBL$, c) $[C_6C_{iim}][NTf_2] + GBL$, d) $[C_8C_{iim}][NTf_2] + GBL$, e) $[C_2C_1C_{iim}][NTf_2] + GBL$, f) $[C_3C_1C_{iim}][NTf_2] + GBL$ i g) $[C_4C_1C_{iim}][NTf_2] + GBL$ u funkciji molskog udela jonske tečnosti, (x_1), na: $T = (\blacksquare) 293,15$, $(\square) 298,15$, $(\bullet) 303,15$, $(\circ) 308,15$, $(\blacktriangle) 313,15$, $(\triangle) 318,15$ i $(\blacktriangledown) 323,15$ K

Na Slici 4.34 se uočava da su vrednosti devijacije viskoznosti negativne za sve ispitivane sisteme u celom opsegu molskih udela sa minimumom na $x_1 \approx 0,5$. S druge strane vrednosti $\Delta\eta$ rastu sa povećanjem temperature za sve ispitivane sisteme, što se objašnjava slabljenjem jon-dipol interakcija pri povećanju temperature. Pozicija minimuma se ne menja

značajno s temperaturom. Na Slici 4.35 upoređene su vrednosti $\Delta\eta$ za sve ispitivane sisteme na $T = 298,15$ K.



Slika 4.35. Poređenje devijacija viskoznosti, ($\Delta\eta$), binarnih sistema $[C_nC_{1im}][NTf_2] + GBL$: (\odot) $[C_2C_1C_{1im}][NTf_2] + GBL$, (\ominus) $[C_3C_1C_{1im}][NTf_2] + GBL$, (\odot) $[C_4C_1C_{1im}][NTf_2] + GBL$, (\bullet) $[C_2C_{1im}][NTf_2] + GBL$, (\bullet) $[C_3C_{1im}][NTf_2] + GBL$, (\bullet) $[C_4C_{1im}][NTf_2] + GBL$, (\bullet) $[C_6C_{1im}][NTf_2] + GBL$ i (\bullet) $[C_8C_{1im}][NTf_2] + GBL$ u funkciji molskog udela jonske tečnosti, (x_1), na $T = 298,15$ K

Slika 4.35 i Tabela 4.15 pokazuju da su razlike u viskoznosti manje izražene u sistemima sa propil i butil bočnim nizom u poređenju sa etil i propil nizom. To ukazuje da slabi uticaj interakcije sa GBL sa povećanjem dužine alkil lanca, što je u saglasnosti sa diskusijom rezultata dobijenih volumetrijskim merenjima. Sa Slike 4.35 se vidi da devijacija viskoznosti za binarne smeše $\{[C_nC_{1im}][NTf_2] + GBL\}$ na $T = 298,15$ K opada sa povećanjem dužine alkil niza i još je izraženija sa povećanjem dužine alkil niza na C2 metilovanim katjonima jonskih tečnosti.

IV.2.3. Električna provodljivost binarnih sistema

IV.2.3.1. Električna provodljivost u celom opsegu molskih udela

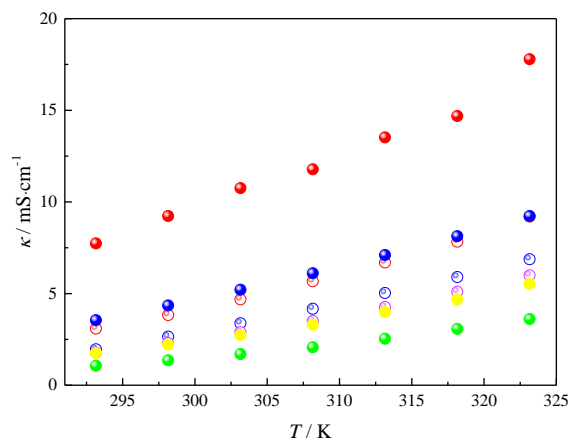
Električna provodljivost jonskih tečnosti merena je u temperaturnom opsegu $T = (293,15 - 323,15)$ K. U Tabeli 4.16 i na Slici 4.36 predstavljene su izmerene vrednosti u zavisnosti od temperature, a na Slici 4.37 zajedno sa upoređenim vrednostima električne provodljivosti dostupnim u literaturi za ispitivane jonske tečnosti.

Tabela 4.16. Eksperimentalne vrednosti električne provodljivosti, (κ), ispitivanih jonskih tečnosti $[C_nC_1im][NTf_2]$ u temperaturnom intervalu $T = (293,15 - 323,15)$ K i na atmosferskom pritisku $p = 0,1$ MPa

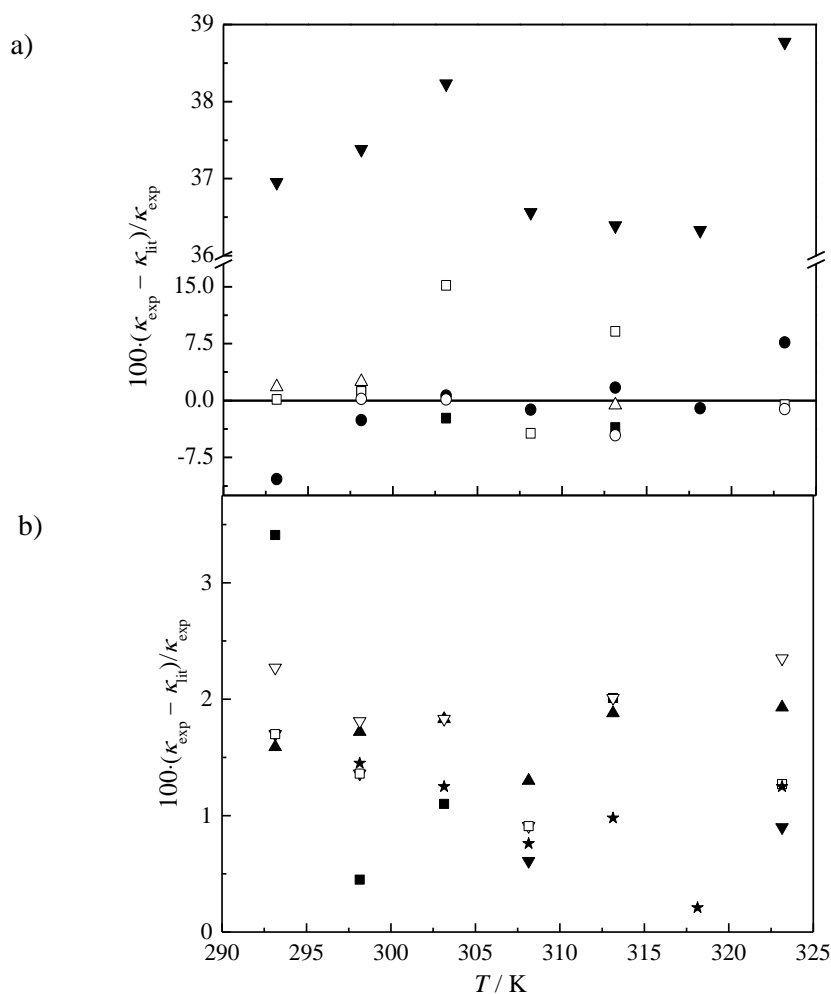
T / K	$\kappa / \text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$		
	$[C_2C_1C_1im][NTf_2]$	$[C_3C_1C_1im][NTf_2]$	$[C_4C_1C_1im][NTf_2]$
293,15	3,09	1,96	1,78
298,15	3,83	2,65	2,30
303,15	4,68	3,38	2,89
308,15	5,67	4,17	3,51
313,15	6,70	5,03	4,26
318,15	7,83	5,90	5,10
323,15	9,20	6,87	5,99

T / K	$[C_2C_1im][NTf_2]$	$[C_3C_1im][NTf_2]$	$[C_6C_1im][NTf_2]$	$[C_8C_1im][NTf_2]$
293,15	7,74	3,55	1,76	1,06
298,15	9,23	4,35	2,21	1,36
303,15	10,75	5,21	2,73	1,70
308,15	11,78	6,11	3,30	2,07
313,15	13,52	7,10	3,98	2,54
318,15	14,69	8,13	4,67	3,07
323,15	17,79	9,23	5,53	3,61

Relativna standardna nesigurnost: $u(\kappa) = 1,5\%$, $RSD(p) = 1,5\%$ standardna nesigurnost: $u(T) = 0,015$ K, $u(x) = 7,5 \cdot 10^{-4}$



Slika 4.36. Eksperimentalne vrednosti električne provodljivosti, (κ), za: (○) $[C_2C_1C_1im][NTf_2]$, (○) $[C_3C_1C_1im][NTf_2]$, (○) $[C_4C_1C_1im][NTf_2]$, (●) $[C_2C_1im][NTf_2]$, (●) $[C_3C_1im][NTf_2]$, (●) $[C_6C_1im][NTf_2]$ i (●) $[C_8C_1im][NTf_2]$ u temperaturnom intervalu $T = (293,15 - 323,15)$ K



Slika 4.37. Relativna devijacija električne provodljivosti, (κ), u zavisnosti od temperature između eksperimentalno dobijenih (–) i literaturnih vrednosti za:

- a) $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$: (■) [34], (□) [458], (●) [472], (○) [519], (▼) [520], (△) [465];
 b) $[\text{C}_6\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$: (■) [34], (□) [458], (▲) [521], (▽) [516], (▼) [458], (★) [522]

Vrednosti električne provodljivosti za čiste jonske tečnosti su upoređene sa vrednostima iz literature [34,458,465,472,516,519,520,521,522] i odstupanja eksperimentalno određenih vrednosti električne provodljivosti u ovom radu i u literaturi su predstavljene na Slici 4.37. Kao što se vidi, devijacije eksperimentalnih vrednosti električne provodljivosti dobijene za $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$ u poređenju sa literaturnim vrednostima objavljenim u radu *Hoffman-a* i saradnika [519] i *Schreiner* i saradnika [465] su manje od 2% u celom opsegu temperatura [465,519]. U radu *Noda* i saradnika [520] vrednosti električne provodljivosti su računane na osnovu parametara fita VFT (*Vogel-Fulcher-Tamman-ove*) jednačine. Dobijene vrednosti električne provodljivosti odstupaju od rezultata dobijenih u ovom radu u celom temperaturnom opsegu 36-39% (moguća je topološka greška prilikom predstavljanja parametara fita VFT jednačinom [520]). Najbolje slaganje sa literaturnim vrednostima električne provodljivosti za jonsku tečnost $[\text{C}_6\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$ je dobijeno sa podacima iz radova *Santos* i saradnika [521] gde je relativna devijacija u celom temperaturnom opsegu ispod 1,8% i u poređenju sa rezultatima *Nazet* i saradnika [522] odstupanje je manje od 1%.

Međutim, rezultati električne provodljivosti koji su objavljeni u radu *Fitchett* i saradnika [523] se značajno razlikuju od svih vrednosti koje su određene za $[C_6C_{1im}][NTf_2]$ jonsku tečnost (odstupanje 18%) jer nije termostatirano merenje (objavljeno je za temperaturu $T = 295,15 \pm 2$ K). Takođe, sintetska procedura jonskih tečnosti (prisustvo halogenida) i odsustvo termostatiranja su glavni razlog ovako velikih odstupanja. Za jonsku tečnost $[C_8C_{1im}][NTf_2]$ odstupanja su oko 39% u gore spomenutom radu *Fitchett* i saradnika [523]. Električna provodljivost objavljena u radu *Tokuda* i saradnika [35] odstupa 5-6% u celom opsegu temperatura $T = (293,15 - 313,15)$ K. Relativna devijacija između eksperimentalno određenih vrednosti u ovom radu za $[C_8C_{1im}][NTf_2]$ i rezultata objavljenih u radu *Nazet* i saradnika [522] je 3%.

Dostupno je vrlo malo literaturnih podataka o električnoj provodljivosti ispitivanih trisupstituisanih $[C_nC_1C_{1im}][NTf_2]$ ($n = 2, 3$ or 4) imidazolijumovih jonskih tečnosti. U radu *Liao* i saradnika [503], *McEwen* i saradnika [524] i *Koch* i saradnika [12] dostupni su podaci električne provodljivosti jonske tečnosti $[C_3C_1C_{1im}][NTf_2]$ za $T = 298,15$ K, koji odstupaju 3,5%. U slučaju jonske tečnosti $[C_2C_1C_{1im}][NTf_2]$ vrednosti električne provodljivosti su zanemarene u naučnoj literaturi, kao što se vidi na Slici 4.37 i za $[C_4C_1C_{1im}][NTf_2]$ se opaža odstupanje 6,5% za vrednosti na $T = 298,15$ K [525,526].

Prikaz poređenja vrednosti električne provodljivosti sa rezultatima dobijenim za jonsku tečnost $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ se nalazi u Tabeli 4.16, odakle se vidi da porast dužine alkil niza smanjuje električnu provodljivost čistih jonskih tečnosti u celom temperaturnom opsegu. Poredeći razlike električnih provodljivosti između ne-metilovanih i C2 metilovanih jonskih tečnosti $[C_2C_{1im}]^+/[C_2C_1C_{1im}]^+$, $[C_3C_{1im}]^+/[C_3C_1C_{1im}]^+$ i $[C_4C_{1im}]^+/[C_4C_1C_{1im}]^+$ može se zaključiti da dodatna metilacija na položaju C2 snižava vrednost električne provodljivosti jonskih tečnosti, kao posledica porasta viskoznosti sa dodatnom metilacijom [37].

Električna provodljivost binarnih smeša $\{[C_nC_{1im}][NTf_2] + GBL\}$ prikazana je u Tabeli 4.17 i na Slici 4.38.

Tabela 4.17. Električna provodljivost, (κ), binarnih sistema $[C_nC_{1im}][NTf_2] + GBL$ pri različitim molskim udelima jonske tečnosti, (x_1), u temperaturnom intervalu $T = (293,15 - 323,15)$ K i na atmosferskom pritisku ($p = 0,1$ MPa)

x_1	T / K						
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15	318,15	323,15
	$\kappa / mS \cdot cm^{-1}$						
	$[C_2C_{1im}][NTf_2] + GBL$						
0,0000	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*
0,0500	11,31	12,23	13,16	14,04	14,99	15,93	16,97
0,0995	15,76	17,15	18,46	19,76	21,17	22,50	24,02
0,1502	17,45	19,02	20,56	21,93	23,55	25,14	27,08
0,2006	17,73	19,37	20,92	22,50	24,21	25,92	27,89
0,3000	17,29	18,98	20,67	22,30	24,00	25,89	28,10
0,4000	16,00	17,60	19,25	20,87	22,48	24,52	26,90
0,4899	14,71	16,27	17,88	19,48	21,22	23,07	25,31
0,6103	12,92	14,53	16,07	17,56	19,20	21,09	23,40
0,6995	11,65	13,16	14,67	16,12	17,70	19,62	21,88
0,7927	10,48	11,94	13,41	14,81	16,47	18,24	20,45
0,8991	9,05	10,41	11,79	13,24	14,85	16,70	18,93

Nastavak **Tabele 4.17.**

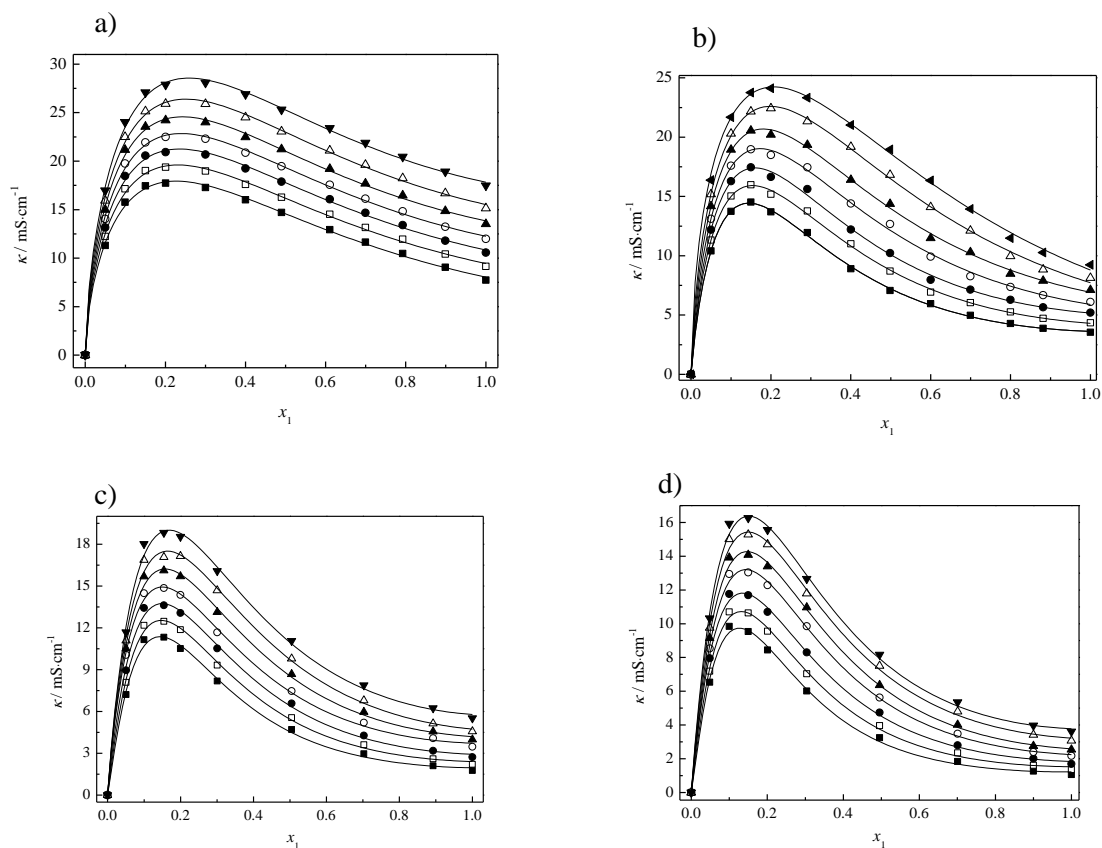
1,0000	7,74	9,15	10,57	11,98	13,52	15,14	17,49
[C ₃ C _{1im}][NTf ₂] + GBL							
0,0000	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*
0,0500	10,41	11,32	12,19	13,11	14,18	15,18	16,38
0,1000	13,74	15,03	16,29	17,60	18,95	20,30	21,68
0,1500	14,52	15,98	17,46	18,97	20,56	22,16	23,76
0,1999	13,70	15,19	16,65	18,49	20,20	22,44	24,11
0,2912	11,95	13,77	15,62	17,46	19,35	21,33	23,32
0,4005	8,90	11,00	12,20	14,40	16,41	19,18	21,02
0,4986	7,07	8,70	10,23	12,68	14,38	16,82	18,96
0,6000	5,95	6,92	7,96	9,92	11,49	14,10	16,35
0,6997	4,98	6,04	7,14	8,27	10,30	12,12	13,94
0,7998	4,28	5,26	6,29	7,37	8,49	9,97	11,49
0,8818	3,87	4,72	5,64	6,67	7,89	8,83	10,26
1,0000	3,55	4,35	5,21	6,11	7,10	8,13	9,23
[C ₆ C _{1im}][NTf ₂] + GBL							
0,0000	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*
0,0507	7,46	8,19	8,96	9,68	10,38	11,08	11,69
0,0999	11,15	12,27	13,36	14,48	15,68	16,87	18,03
0,1544	11,33	12,46	13,62	14,86	16,11	17,32	18,83
0,1999	10,67	11,87	13,07	14,36	15,69	17,14	18,54
0,3004	8,19	9,32	10,53	11,73	13,12	14,56	16,07
0,5044	4,70	5,56	6,57	7,51	8,63	9,79	11,07
0,7027	2,96	3,62	4,31	5,14	5,96	6,87	7,88
0,8924	2,10	2,61	3,19	3,87	4,59	5,39	6,24
1,0000	1,76	2,21	2,73	3,30	3,98	4,67	5,53
[C ₈ C _{1im}][NTf ₂] + GBL							
0,0000	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*
0,0486	6,53	7,18	7,96	8,53	9,15	9,76	10,32
0,1001	9,84	10,74	11,76	12,95	13,92	15,01	15,92
0,1497	9,53	10,64	11,69	12,92	14,08	15,29	16,44
0,2006	8,45	9,55	10,70	12,12	13,31	14,70	15,56
0,3037	6,01	7,03	8,30	9,40	10,60	11,88	13,27
0,4952	3,25	3,96	4,74	5,53	6,36	7,44	8,17
0,7007	1,84	2,35	2,80	3,42	4,01	4,80	5,34
0,9003	1,26	1,61	1,99	2,40	2,85	3,42	3,97
1,0000	1,06	1,36	1,70	2,07	2,54	3,07	3,61
[C ₂ C ₁ C _{1im}][NTf ₂] + GBL							
0,0000	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*
0,0493	9,25	10,00	10,80	11,55	12,41	13,17	13,97
0,1001	13,54	14,78	15,97	17,20	18,41	19,67	20,69
0,1526	14,29	15,79	17,27	18,63	20,09	21,55	23,00
0,2001	13,59	15,22	16,86	18,47	20,14	21,85	23,92
0,3001	12,43	14,15	15,73	17,38	19,05	20,84	22,05
0,4013	10,56	12,16	13,72	15,30	17,03	18,75	20,21
0,5004	8,81	10,15	11,73	13,38	15,09	16,91	18,15
0,5995	7,26	8,64	10,09	11,68	13,30	15,00	16,14
0,6929	6,28	7,42	8,68	10,09	11,57	13,10	14,47
0,8140	4,76	5,72	6,86	8,03	9,34	10,69	12,10
0,9001	3,83	4,72	5,74	6,84	8,05	9,38	10,72
1,0000	3,09	3,83	4,68	5,67	6,70	7,83	9,20
[C ₃ C ₁ C _{1im}][NTf ₂] + GBL							
0,0000	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*
0,0505	8,75	9,54	10,32	11,12	11,97	12,95	13,90
0,1001	12,01	13,16	14,39	15,55	16,81	18,07	19,38
0,1492	12,52	13,77	15,03	16,33	17,70	19,08	20,56
0,1998	11,91	13,10	14,47	15,94	17,33	19,05	20,72
0,3008	9,92	11,29	12,70	14,11	15,66	17,41	19,18

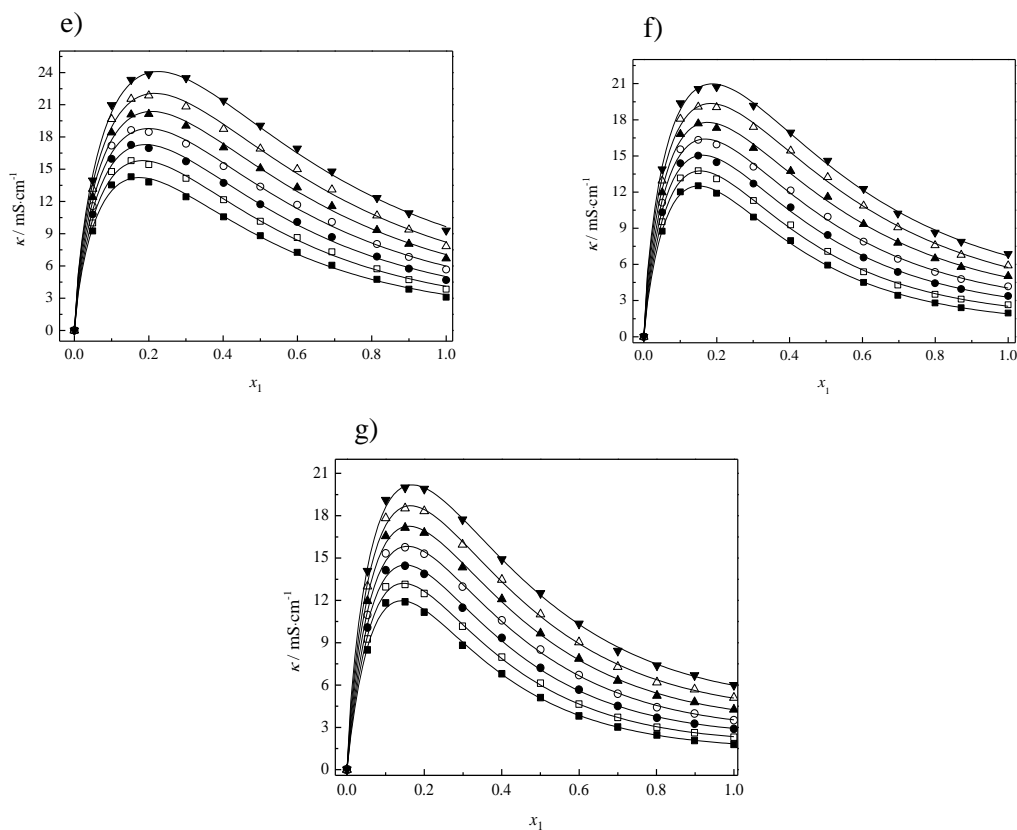
Nastavak **Tabele 4.17.**

0,4031	7,97	9,27	10,73	12,13	13,75	15,44	16,95
0,5048	5,93	7,08	8,44	9,95	11,59	13,24	14,61
0,6031	4,51	5,39	6,57	7,89	9,35	10,87	12,28
0,6973	3,43	4,28	5,37	6,46	7,79	9,07	10,22
0,7994	2,80	3,51	4,44	5,37	6,50	7,59	8,64
0,8711	2,40	3,12	3,95	4,79	5,78	6,78	7,88
1,0000	1,96	2,65	3,38	4,17	5,03	5,90	6,87
[C ₄ C ₁ C ₁ im][NTf ₂] + GBL							
0,0000	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*	0,00*
0,0532	8,49	9,27	10,07	10,96	11,96	12,99	14,08
0,1004	11,82	12,96	14,13	15,33	16,57	17,83	19,11
0,1504	11,89	13,13	14,45	15,76	17,15	18,53	19,99
0,1999	11,17	12,49	13,87	15,30	16,79	18,33	19,90
0,2988	8,82	10,07	11,39	12,78	14,25	15,77	17,36
0,4006	7,06	8,07	9,34	10,68	12,18	13,65	15,18
0,5005	5,11	6,13	7,22	8,61	9,76	11,01	12,69
0,5999	3,81	4,65	5,67	6,70	7,87	9,04	10,35
0,7000	3,02	3,70	4,51	5,38	6,31	7,29	8,42
0,8013	2,46	3,01	3,67	4,42	5,25	6,19	7,39
0,8986	2,07	2,62	3,25	3,98	4,79	5,69	6,69
1,0000	1,78	2,30	2,89	3,51	4,26	5,10	5,99

Relativna standardna nesigurnost: $u(\kappa) = 1,5\%$, RSD (p) = 1,5% standardna nesigurnost: $u(T) = 0,015$ K, $u(x) = 7,5 \cdot 10^{-4}$

*nije mereno

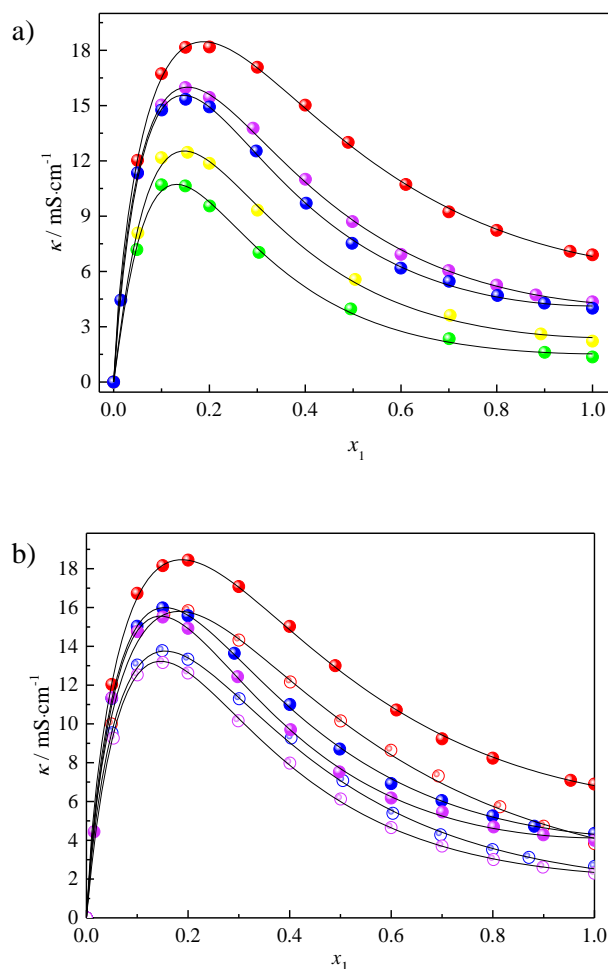




Slika 4.38. Električna provodljivost, (κ), binarnih sistema $[C_n C_1 im][NTf_2] + GBL$: a) $[C_2 C_1 im][NTf_2] + GBL$, b) $[C_3 C_1 im][NTf_2] + GBL$, c) $[C_6 C_1 im][NTf_2] + GBL$, d) $[C_8 C_1 im][NTf_2] + GBL$, e) $[C_2 C_1 C_1 im][NTf_2] + GBL$, f) $[C_3 C_1 C_1 im][NTf_2] + GBL$ i g) $[C_4 C_1 C_1 im][NTf_2] + GBL$ u funkciji molskog udela jonske tečnosti, (x_1), fitovana korišćenjem Casteel–Amis-ove jednačine na: $T = (\blacksquare) 293,15$, (\square) $298,15$, (\bullet) $303,15$, (\circ) $308,15$, (\blacktriangle) $313,15$, (\triangle) $318,15$ i (\blacktriangledown) $323,15$ K

Eksperimentalne vrednosti električne provodljivosti ispitivanih sistema su fitovane empirijskom Casteel–Amis-ovom jednačinom [461] (4.17), čiji su parametri fita prikazani u Tabeli S31. Sa Slike 4.38 može se videti da električna provodljivost binarnih sistema naglo raste dodatkom jonske tečnosti zbog povećanja broja nosilaca naelektrisanja u rastvoru i dostiže maksimum na oko $x_1 \approx 0,2$ u celom opsegu temperatura. Dalji dodatak jonske tečnosti dovodi da gotovo linearnog opadanja vrednosti električne provodljivosti što je posledica jon-jon interakcija i smanjene pokretljivosti jona jonske tečnosti.

Na Slici 4.39 upoređene su električne provodljivosti svih ispitivanih sistema na $T = 298,15$ K.



Slika 4.39. Poređenje električne provodljivosti, (κ), binarnih sistema $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2] + \text{GBL}$ na $T = 298,15 \text{ K}$:

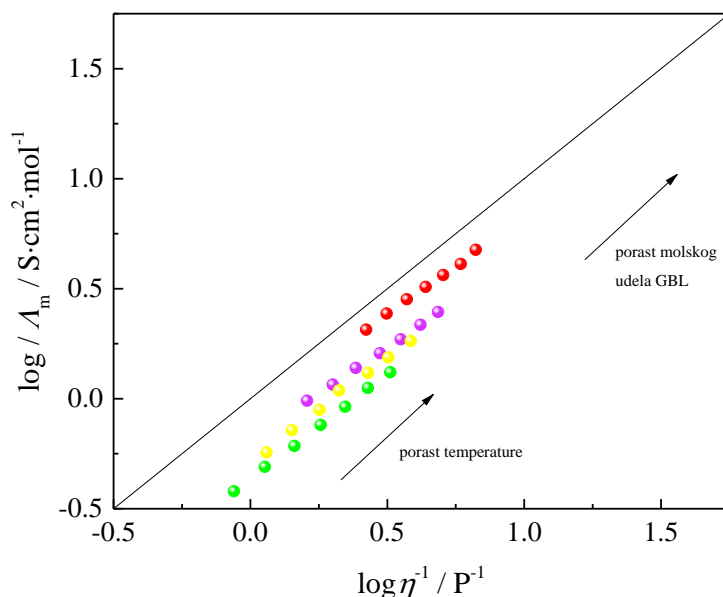
- a) (●) $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2] + \text{GBL}$, (●) $[\text{C}_3\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2] + \text{GBL}$, (●) $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2] + \text{GBL}$, (●) $[\text{C}_6\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2] + \text{GBL}$ i (●) $[\text{C}_8\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2] + \text{GBL}$;
 b) (●) $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2] + \text{GBL}$, (○) $[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2] + \text{GBL}$, (●) $[\text{C}_3\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2] + \text{GBL}$, (○) $[\text{C}_3\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2] + \text{GBL}$, (●) $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2] + \text{GBL}$ i (○) $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2] + \text{GBL}$

U cilju ispitivanja uticaja metilacije na položaju C2 imidazolijumovog katjona na ispitivane binarne smeše, iz Tabele 4.17 i Slike 4.39b se opaža da je električna provodljivost viša u sistemima sa $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}]^+$ ($n = 2, 3, 4$) u poređenju sa onim koji sadrže $[\text{C}_n\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]^+$ ($n = 2, 3, 4$) jonske tečnosti u celom opsegu molских udela. To je usled prisustva kiselog H atoma na poziciji C2 $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ jonskih tečnosti. Uvođenje metil grupe na položaju C2 imidazolijumovog jezgra raste viskoznost [37] i opada električna provodljivost binarnih smeša koje sadrže metilovane jonske tečnosti.

Na osnovu eksperimentalnih vrednosti električne provodljivosti i poznatih gustina binarnih smeša, može se izračunati molarna provodljivost, (A_m), ovih sistema. Vrednosti molarnih provodljivosti ispitivanih sistema date su u Tabeli S32 i prikazane na Slici S10. Vrednosti molarnih provodljivosti ispitivanih binarnih sistema fitovane su VFT jednačinom [452-454] čiji su parametri dati u Tabeli S33.

IV.2.3.2. Uticaj viskoznosti na električnu provodljivost

Zavisnost između molarne provodljivosti i viskoznosti čistih jonskih tečnosti, kao i binarnih smeša jonskih tečnosti sa GBL je prikazana *Walden*-ovim zakonom [464] definisanim kao jednačina (4.19) i predstavljena na Slici 4.40. Vrednosti nagiba α (jednačina (4.19)) za svaki *Walden*-ov plot za ispitivane binarne smeše se nalaze u Tabeli S34.



Slika 4.40. *Walden*-ov plot za: (●) $[C_2C_{1im}][NTf_2]$, (●) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$, (●) $[C_6C_{1im}][NTf_2]$, (●) $[C_8C_{1im}][NTf_2]$ na različitim temperaturama

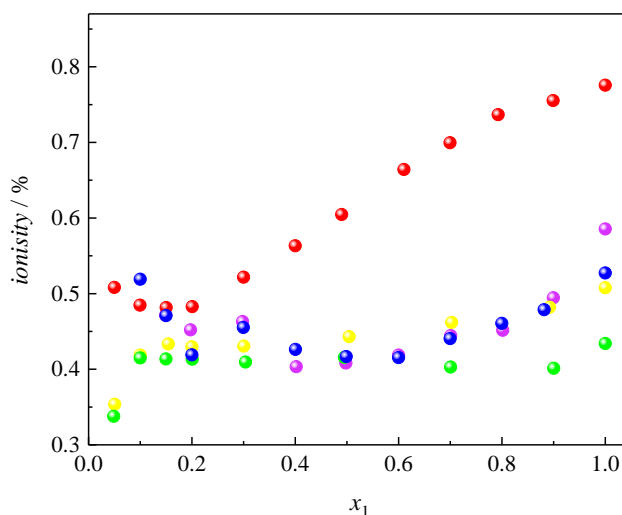
Devijacija od idealne *Walden*-ove linije je primećena kod mnogih jonskih tečnosti i predstavljena u vidu parcijanog *Walden*-ovog pravila [527]. Sa Slike 4.40 se vidi da je *Walden*-ov plot za jonsku tečnost $[C_2C_{1im}][NTf_2]$ najbliži idealnoj liniji. Sa porastom dužine bočnog niza na katjonu jonske tečnosti *Walden*-ov plot je na većoj distanci od idealne linije. To ukazuje da je niža jonizacija čistih jonskih tečnosti sa dužim bočnim nizom. Procenat jonizacije kao kvantitativni izraz za ionicity (I), računat je na osnovu jednačine (4.20) [448].

Ionicity za $[C_nC_{1im}]^+$ ($n = 2, 3, 6$ i 8) imidazolijumove jonske tečnosti je računat [527] na $T = 298,15$ K i predstavljen u Tabeli 4.18. Više vrednosti za *ionicity* se uočavaju kod jonskih tečnosti koje poseduju kraći bočni niz na katjonu [527].

U cilju ispitivanja dodatka GBL u jonsku tečnost i posledičnog efekta *ionicity* na binarne smeše, izračunat je *ionicity* za binarni sistem $\{[C_2C_{1im}][NTf_2] + GBL\}$. Na Slici 4.40 se vidi da porast molskog udela GBL dovodi do veće razlike *Walden*-ovog plota od idealne linije ukazujući na smanjenje disocijacije jonske tečnosti po dodatku GBL. *Ionicity* opada sa porastom molskog udela GBL. Tendencija opadanja *ionicity* je primećena u sistemima jonskih tečnosti sa drugim polarnim rastvaračima (voda, metanol, propilen karbonat, DMSO) [290,466,469,527]. Vrednosti *ionicity* za $\{[C_nC_{1im}][NTf_2] + GBL\}$ binarne smeše su računat za molski udeo jonske tečnosti gde je prisutan maksimum električne provodljivosti sistema [293,514]. Upravo taj molski udeo je odabran usled potencijalne elektrohemijske primene gde

je poželjno da svojstva budu predstavljena na maksimumu električne provodljivosti ($x_1=0,15-0,2$) [19,231,289]. Iz Tabele 4.18 se vidi da opada *ionicity* za svaku binarnu smešu u poređenju sa čistim jonskim tečnostima. Značajno veći uticaj na smanjenje *ionicity* po dodatku GBL je primećeno u slučaju jonskih tečnosti sa kraćim bočnim nizovima na katjonu. To ukazuje na veće vrednosti električne provodljivosti u binarnim smešama $\{[C_nC_{1im}][NTf_2] + GBL; n = 2 \text{ i } 3\}$ kao posledicu većeg uticaja viskoznosti na električnu provodljivost, a ne bolje disocijacije i solvatacije jona po dodatku GBL.

Na Slici 4.41 je predstavljena zavisnost *ionicity* računate za $\{[C_nC_{1im}][NTf_2] + GBL\}$ binarne smeše u celom opsegu moljskih udela jonskih tečnosti na temperaturi $T = 298,15$ K. Sa Slike 4.41 se vidi da binarna smeša pri niskim moljskim udelima jonske tečnosti ($x_1=0,15-0,2$) ima slične vrednosti *ionicity* i da $\{[C_2C_{1im}][NTf_2] + GBL\}$ binarna smeša ima značajan trend u promeni *ionicity*. Ovi rezultati treba da se uzmu u obzir pri izboru optimalnog sastava smeše jonska tečnost + organski rastvarač za litijum-jonske baterije, jer maksimalna električna provodljivost smeše ne mora da bude posledica najvećeg procenta disosovanih jedinjenja.



Slika 4.41. *Ionicity*, (I), binarnih smeša $[C_nC_{1im}][NTf_2] + GBL$: (●) $[C_2C_{1im}][NTf_2] + GBL$, (●) $[C_3C_{1im}][NTf_2] + GBL$, (●) $[C_4C_{1im}][NTf_2] + GBL$, (●) $[C_6C_{1im}][NTf_2] + GBL$ i (●) $[C_8C_{1im}][NTf_2] + GBL$ u funkciji moljskog udela jonske tečnosti, (x_1), na $T = 298,15$ K

Tabela 4.18. Vrednosti za *ionicity* dobijene iz jednačine (4.20) za različite jonske tečnosti i njihove binarne smeše sa GBL

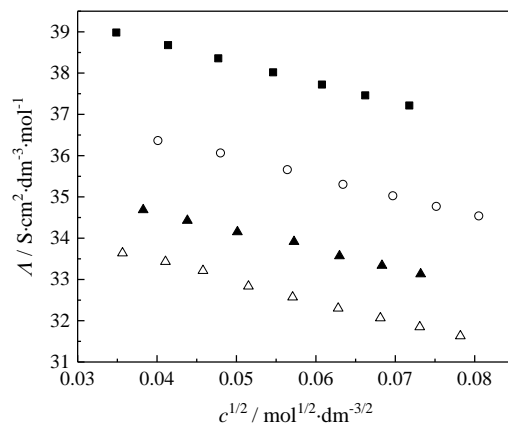
Jonska tečnost	<i>ionicity</i> / %	Binarna smeša	Molski udeo jonske tečnosti, x_1	<i>ionicity</i> / %
$[C_2C_{1im}][NTf_2]$	77,57	$[C_2C_{1im}][NTf_2](1) + GBL(2)^b$	0,2006	48,20
$[C_3C_{1im}][NTf_2]$	62,72	$[C_3C_{1im}][NTf_2](1) + GBL(2)^c$	0,1999	46,73
$[C_4C_{1im}][NTf_2]$	57,94	$[C_4C_{1im}][NTf_2](1) + GBL(2)^d$	0,2001	45,52
$[C_6C_{1im}][NTf_2]$	50,77	$[C_6C_{1im}][NTf_2](1) + GBL(2)^b$	0,1544	43,34
$[C_8C_{1im}][NTf_2]$	43,41	$[C_8C_{1im}][NTf_2](1) + GBL(2)^b$	0,1497	41,36

IV.2.3.3. Električna provodljivost razblaženih rastvora

Na osnovu prethodno izvedenih volumetrijskih, viskozimetrijskih, elektrohemijskih eksperimenata, kao i eksperimenata ispitivanja zapaljivosti binarnih sistema $\{[C_4C_{1im}][NTf_2] + \text{lakton}\}$, utvrđeno je da je GBL najoptimalniji molekularni rastvarač za potencijalno korišćenje u smešama sa jonskim tečnostima u vidu elektrolita litijum-jonskih baterija. Zbog toga je upravo u tom rastvaraču određena standardna konstanta asocijacije, (K_A^0), za različite jonske tečnosti $[C_nC_{1im}][NTf_2]$ (gde je $n = 2, 4, 6$ ili 8) primenom IcCM (podpoglavlje II.5).

Električna provodljivost razblaženih rastvora četiri jonske tečnosti molalitetu $m \leq 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ u GBL merena je u temperaturnom intervalu $T = (273,15 - 313,15) \text{ K}$, pri čemu je ispitan uticaj dužine bočnog niza katjona jonske tečnosti na njihovu konstantu asocijacije u GBL. Iako se razblaženi rastvori jonskih tečnosti ne primenjuju u litijum-jonskim baterijama, podaci dobijeni ovim merenjima mogu dati značajne informacije o interakcijama između molekularnog rastvarača i jona jonskih tečnosti [528]. Na osnovu izmerenih vrednosti gustina (Tabela S35 i Tabela S36) izračunate su koncentracije rastvora, dok su molarne provodljivosti rastvora date u Tabeli S37 i na Slici S11. Kao što se vidi sa Slike S11, vrednosti molarnih provodljivosti svih jonskih tečnosti u GBL monotono opadaju sa korenom iz koncentracije i rastu sa porastom temperature. U ovom opsegu molalitetu promena gustine je linearna, a nagib prave (gradijent gustine – b) dat je u Tabeli S37.

Na Slici 4.42 prikazane su molarne provodljivosti na $T = 298,15 \text{ K}$ u funkciji korena iz koncentracije jonske tečnosti, $c^{1/2}$.



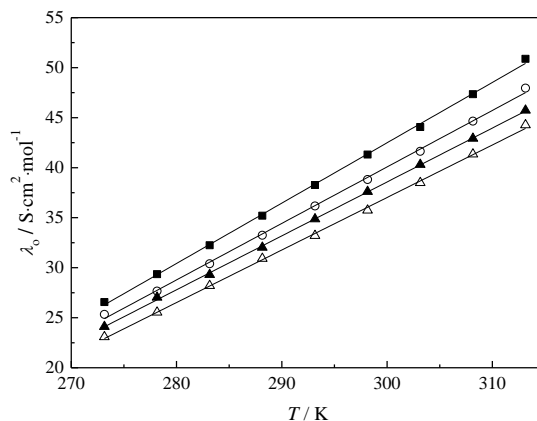
Slika 4.42. Poređenje vrednosti molarnih provodljivosti, (A), za: (\blacksquare) $[C_2C_{1im}][NTf_2]$, (\circ) $[C_4C_{1im}][NTf_2]$, (\blacktriangle) $[C_6C_{1im}][NTf_2]$ i (\triangle) $[C_8C_{1im}][NTf_2]$ u GBL, u funkciji korena iz koncentracije jonske tečnosti, ($c^{1/2}$), na $T = 298,15 \text{ K}$

U radovima koji se bave izračunavanjem konstante asocijacije na osnovu eksperimentalno određenih vrednosti molarne provodljivosti u razblaženim rastvorima je retko u slučaju aprotičnih rastvarača. Do sada su u potpunosti bile nepoznate vrednosti konstante asocijacije bilo koje jonske tečnosti u rastvaraču kao što je GBL. Na osnovu eksperimentalno određenih vrednosti molarnih provodljivosti i primenom lcCM modela (jednačine (2.23–2.28)), je računata molarna provodljivost pri beskonačnom razblaženju, (A_0), i standardna konstanta asocijacije, (K_A^0) ispitivanih jonskih tečnosti u GBL (Tabela 4.19).

Kao što je prikazano u Tabeli 4.19 i na Slici 4.43, može se primetiti da molarna provodljivost pri beskonačnom razblaženju raste sa porastom temperature. Takođe, uočava se da na vrednosti Λ_0 utiče promena dužine alkil niza koji se nalazi na katjonu jonske tečnosti, odnosno da vrednosti Λ_0 opadaju sa porastom dužine alkil niza.

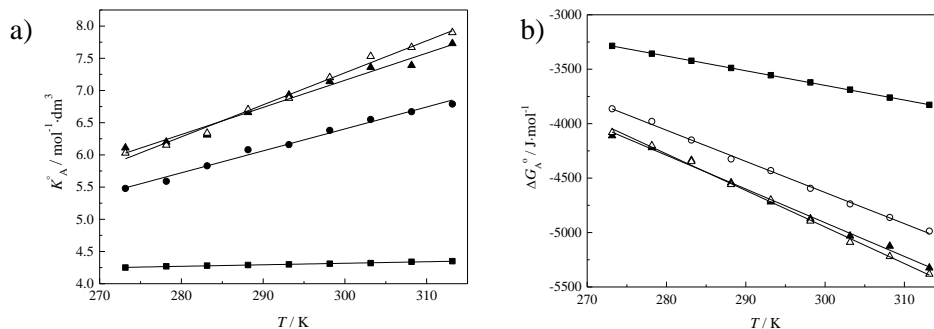
Tabela 4.19. Molarna provodljivost pri beskonačnom razblaženju, (Λ_0), konstanta asocijacije, (K_A°), i vrednosti parametra J_2 za smeše $[C_nC_1im][NTf_2] + GBL$

T / K	Λ_0 / S·cm ² ·mol ⁻¹	K_A° / mol ⁻¹ ·dm ³	$R(J_2)$ / Nm
GBL, $s / \text{nm}=0,67$, $R / \text{nm}=1,345$			
[C ₂ C ₁ im][NTf ₂]			
273,15	27,18 ± 0,05	4,25 ± 0,09	1,372
278,15	29,93 ± 0,05	4,27 ± 0,05	1,345
283,15	32,80 ± 0,05	4,28 ± 0,03	1,331
288,15	35,66 ± 0,06	4,29 ± 0,02	1,324
293,15	38,56 ± 0,07	4,30 ± 0,07	1,275
298,15	41,56 ± 0,07	4,31 ± 0,07	1,243
303,15	44,84 ± 0,08	4,32 ± 0,03	1,228
308,15	48,47 ± 0,05	4,34 ± 0,01	1,196
313,15	51,92 ± 0,05	4,35 ± 0,02	1,186
[C ₄ C ₁ im][NTf ₂]			
273,15	24,83 ± 0,02	5,48 ± 0,05	1,353
278,15	27,39 ± 0,03	5,59 ± 0,04	1,332
283,15	30,06 ± 0,04	5,83 ± 0,07	1,322
288,15	32,83 ± 0,03	6,08 ± 0,03	1,311
293,15	35,63 ± 0,07	6,16 ± 0,09	1,264
298,15	38,22 ± 0,04	6,38 ± 0,04	1,242
303,15	41,10 ± 0,03	6,55 ± 0,01	1,221
308,15	44,50 ± 0,02	6,67 ± 0,06	1,192
313,15	47,72 ± 0,05	6,79 ± 0,06	1,180
[C ₆ C ₁ im][NTf ₂]			
273,15	23,72 ± 0,03	6,11 ± 0,06	1,342
278,15	26,21 ± 0,01	6,20 ± 0,03	1,330
283,15	28,79 ± 0,01	6,31 ± 0,03	1,295
288,15	31,42 ± 0,01	6,66 ± 0,05	1,282
293,15	33,93 ± 0,08	6,93 ± 0,06	1,220
298,15	36,33 ± 0,09	7,14 ± 0,02	1,214
303,15	39,08 ± 0,05	7,36 ± 0,03	1,118
308,15	41,96 ± 0,03	7,39 ± 0,04	1,106
313,15	45,04 ± 0,04	7,73 ± 0,01	1,188
[C ₈ C ₁ im][NTf ₂]			
273,15	22,84 ± 0,03	6,03 ± 0,09	1,323
278,15	25,20 ± 0,04	6,15 ± 0,06	1,317
283,15	27,76 ± 0,04	6,34 ± 0,04	1,319
288,15	30,48 ± 0,04	6,71 ± 0,04	1,311
293,15	32,92 ± 0,06	6,88 ± 0,03	1,272
298,15	35,41 ± 0,06	7,20 ± 0,07	1,237
303,15	38,07 ± 0,09	7,53 ± 0,06	1,126
308,15	40,93 ± 0,06	7,67 ± 0,06	1,113
313,15	43,83 ± 0,03	7,90 ± 0,05	1,174



Slika 4.43. Molarna provodljivost pri beskonačnom razblaženju, (λ_0), u funkciji temperature, $T = (273,15 - 313,15) \text{ K}$ za sisteme: (\blacksquare) $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$, (\circ) $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$, (\blacktriangle) $[\text{C}_6\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$ i (\triangle) $[\text{C}_8\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$ u GBL

Kako vrednosti K_A° za iste ili strukturno slične jonske tečnosti još uvek nisu određene u GBL, upoređene su vrednosti dobijenih K_A° za iste jonske tečnosti u drugim rastvaračima [529-534]. Neznatni porast vrednosti K_A° za jonske tečnosti sa porastom temperature (Slika 4.44a) je u saglasnosti sa trendom porasta vrednosti K_A° za jonske tečnosti u aprotičnim rastvaračima (dimetilsulfoksid, acetonitril, dihlormetan) [529-534]. Sasvim suprotan trend je primećen u vodi i u drugim protičnim rastvaračima [529,531,535,536]. Vrednosti K_A° rastu sa porastom dužine bočnog niza na katjonu jonske tečnosti (Tabela 4.19 i Slika 4.44a), što je u saglasnosti sa objavljenim podacima u literaturi, gde su određene konstante asocijacije jonskih tečnosti u acetonitrilu i vodi [530,537,538].



Slika 4.44. Standardna a) konstanta asocijacije, (K_A°), i b) Gibbs-ova energija, (ΔG_A°), formiranja jonskog para u funkciji temperature, $T = (273,15 - 313,15) \text{ K}$ za binarne sisteme: (\blacksquare) $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$, (\circ) $[\text{C}_4\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$, (\blacktriangle) $[\text{C}_6\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$ i (\triangle) $[\text{C}_8\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$ u GBL

Kao što se vidi iz Tabele 4.19 i Slike 4.44a vrednosti konstante asocijacije su približno iste za sve sisteme osim u slučaju smeše $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2] + \text{GBL}$. U tom sistemu se konstanta asocijacije znatno sporije menja sa porastom temperature (Slika 4.44a) ukazujući da je upravo taj sistem najoptimalniji za primenu u široko-temperaturnim radnim opsezima.

Na osnovu poznatih vrednosti K_A° i njihovih temperaturnih zavisnosti može se izračunati standardna Gibbs-ova energija asocijacije, (ΔG_A°), koristeći jednačinu:

$$\Delta G_A^\circ(T) = -RT \ln K_A^\circ(T) \quad (4.21)$$

i na osnovu jednačine:

$$\Delta G_A^\circ(T) = \Delta H_A^\circ - T\Delta S_A^\circ \quad (4.22)$$

može se izračunati odgovarajuća standardna entropija, (ΔS_A°) i standardna entalpija, (ΔH_A°), asocijacije jona (Tabela 4.20).

Vrednosti ΔG_A° u zavisnosti od temperature za ispitivane sisteme prikazane su na Slici 4.44b i predstavljene u Tabeli S38. Može se uočiti da su vrednosti ΔG_A° negativne u celom opsegu koncentracija i temperatura ukazujući da je formiranje jonskih parova spontan proces.

U Tabeli 4.20 date su vrednosti ΔH_A° i ΔS_A° za ispitivane sisteme {[C_nC₁im][NTf₂] + GBL}, odakle se vidi da su vrednosti ΔH_A° i ΔS_A° pozitivne i naglašenije u slučaju jonskih tečnosti koje imaju katjon sa dužim bočnim nizom. Pozitivne vrednosti ΔS_A° potvrđuju da je prelazak sa slobodnih solvatisanih jona u jonske parove razlog zbog kojeg sistem postaje manje uređen zbog parcijalne desolvatacije jona usled formiranja jonskih parova. Porast ΔS_A° sa dužinom bočnog niza katjona jonske tečnosti je u saglasnosti sa volumetrijskim i viskozimetrijskim merenjima koja ukazuju na značajne interakcije između molekula GBL i katjona jonske tečnosti sa dužim bočnim nizovima katjona [514]. Zbog toga je asocijacija jona više endoterman proces za jonske tečnosti sa dužim bočnim nizovima na katjonu jer je potrebno dovesti veću količinu toplote (Tabela 4.20) za desolvataciju jona. Na osnovu ovih rezultata može se reći da je entropija vučna sila za proces asocijacije jona u ispitivanim sistemima.

Tabela 4.20. Vrednosti standardne entropije, (ΔS_A°), i standardne entalpije, (ΔH_A°), za ispitivane jonske tečnosti u GBL, dobijene na osnovu jednačine (4.22)

Sistem	ΔS_A°	ΔH_A°
	/ J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	/ kJ·mol ⁻¹
[C ₂ C ₁ im][NTf ₂]	13,47	0,392
[C ₂ C ₁ im][NTf ₂]	28,61	3,951
[C ₂ C ₁ im][NTf ₂]	30,97	4,380
[C ₂ C ₁ im][NTf ₂]	33,58	5,126

Vrednosti konstanti asocijacije koje su najniže u slučaju jonske tečnosti [C₂C₁im][NTf₂] u GBL ukazuju da se ta jonska tečnost izdvaja kao najoptimalnija za dalja ispitivanja i pravljenje elektrolita za primenu u litijum-jonskim baterijama.

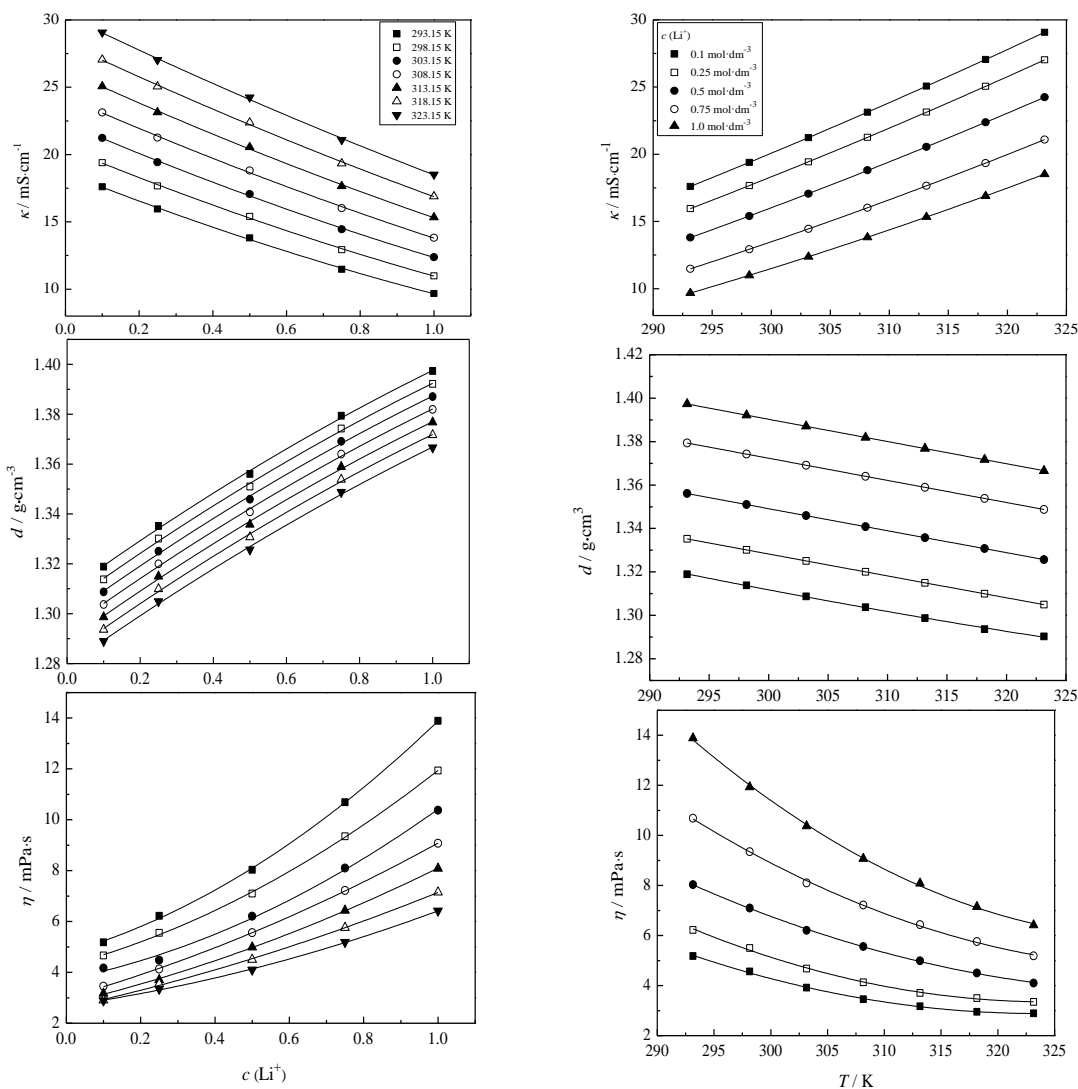
IV.3. Fizičko-hemijska karakterizacija ternarnih sistema

Na osnovu ispitivanja opisanih u podpoglavlju IV.1 utvrđeno je da binarne smeše sa GBL imaju znatno veću električnu provodljivost, elektrohemijisku i termičku stabilnost u odnosu na smeše koje sadrže druge laktone. S druge strane, na osnovu fizičko-hemijskih ispitivanja opisanih u podpoglavlju IV.2 utvrđeno je da postoji značajna razlika u vrednostima električne provodljivosti i viskoznosti imidazolijumovih jonskih tečnosti sa različitom dužinom bočnog niza katjona. Jonska tečnost $[C_2C_{1im}][NTf_2]$ koja poseduje najveće vrednosti električne provodljivosti, najbolje je i disosovana u GBL (podpoglavlje IV.2.3.3). Zbog navedenih pogodnih svojstava, jonska tečnost $[C_2C_{1im}][NTf_2]$ i lakton GBL su odabrani za pravljenje binarne smeše $\{[C_2C_{1im}][NTf_2] + GBL\}$ pri sastavu na kojem je prisutna najveća vrednost električne provodljivosti i najmanja viskoznost. U binarnu smešu $\{[C_2C_{1im}][NTf_2] + GBL\}$ optimizovanog sastava (molski udeo jonske tečnosti $[C_2C_{1im}][NTf_2]$ je $x_1 = 0,2006$ [301]) je dodata so litijuma. Tako pripremljen ternarni sistem $LiNTf_2/[C_2C_{1im}][NTf_2]/GBL$ je korišćen za dalja elektrohemijiska ispitivanja. Da bi se uporedio uticaj dodatne metil grupe na položaju C2 imidazolovog jezgra, pored navedenog sistema, urađena su paralelna elektrohemijiska ispitivanja sa ternarnim sistemom $LiNTf_2/[C_2C_1C_{1im}][NTf_2]/GBL$.

Promene gustine, viskoznosti i električne provodljivosti sa temperaturom (293,25 – 323,15 K) ispitane su za sistem $LiNTf_2/[C_2C_{1im}][NTf_2]/GBL$, kao i zavisnost ovih fizičko-hemijskih svojstava od koncentracije dodate soli $LiNTf_2$ (Tabela 4.21 i Slika 4.45).

Tabela 4.21. Gustine, viskoznost i provodljivost ispitivanih ternarnih sistema na različitim temperaturama

$c (Li^+)$ / $mol \cdot dm^{-3}$	T / K				
	293,15	298,15	303,15	313,15	323,15
$LiNTf_2/[C_2C_{1im}][NTf_2]/GBL$					
$d / g \cdot cm^{-3}$					
0,10	1,249756	1,244675	1,240072	1,231230	1,221125
0,25	1,266762	1,261966	1,257160	1,247588	1,238040
0,50	1,292243	1,287409	1,282571	1,272941	1,263328
0,75	1,318841	1,314279	1,309181	1,299685	1,290132
1,00	1,336764	1,331853	1,326946	1,317170	1,307419
$\eta / mPa \cdot s$					
0,10	5,10	4,54	4,07	3,35	2,81
0,25	5,91	5,26	4,67	3,87	3,21
0,50	7,93	6,95	6,13	4,94	4,05
0,78	11,20	9,68	8,47	6,69	5,36
1,00	13,93	11,99	10,39	8,03	6,35
$\kappa / mS \cdot cm^{-1}$					
0,10	12,731	14,042	15,387	18,207	21,161
0,25	11,876	13,158	14,477	17,253	20,171
0,50	10,280	11,486	12,734	15,378	18,184
0,78	8,505	9,605	10,750	13,204	15,835
1,00	7,310	8,322	9,385	11,675	14,150



Slika 4.45. Fizičko-hemijska svojstva elektrolita $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ ispitana na različitim temperaturama i različitim koncentracijama soli LiNTf_2

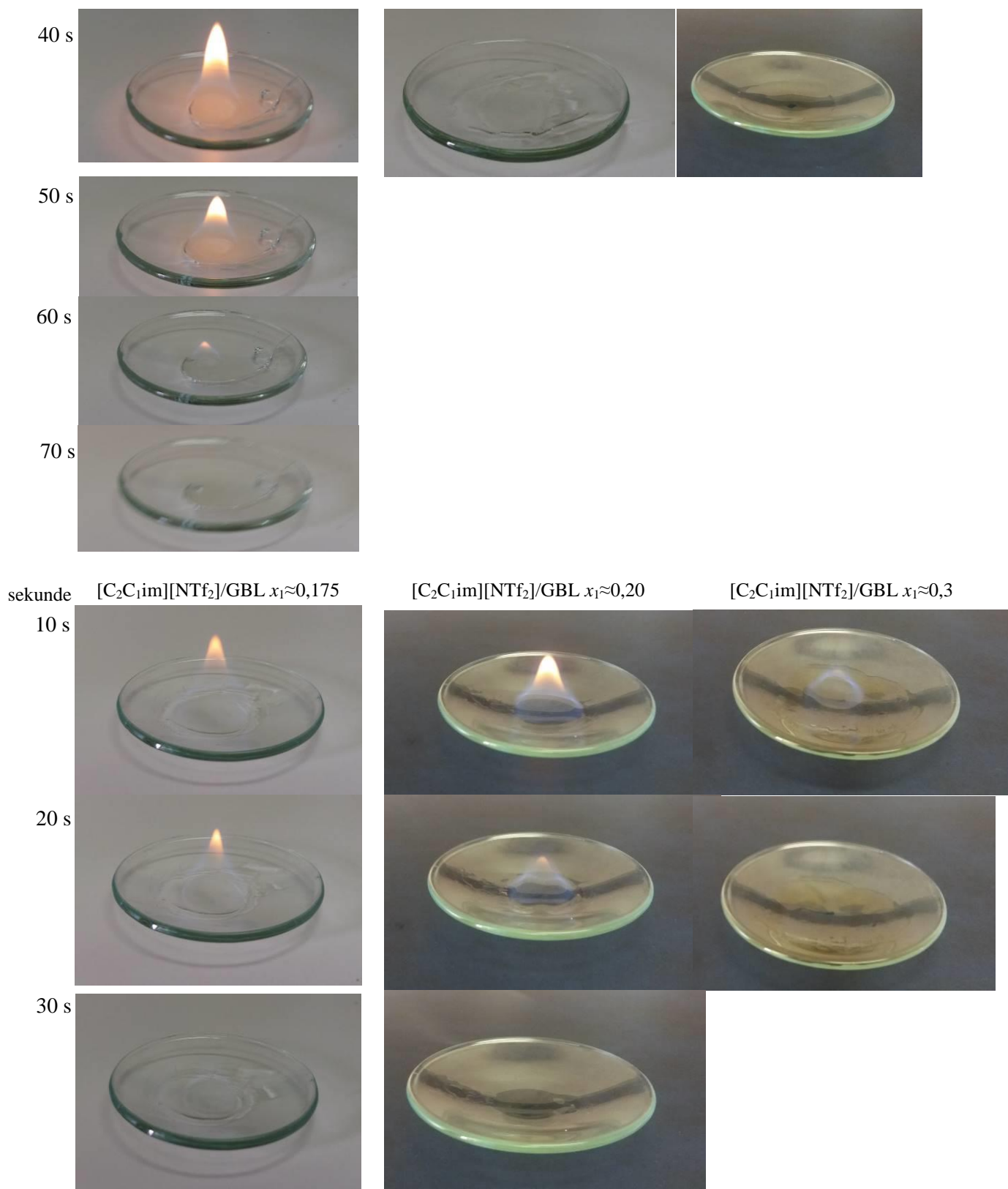
Sa Slike 4.45 se može videti da gustina ternarnih sistema raste sa porastom koncentracije soli LiNTf_2 , a opada linearno sa porastom temperature. Dodavanje LiNTf_2 u binarnu smešu optimizovanog sastava [301] dovodi do porasta viskoznosti elektrolita. Viskoznost se menja suprotno od temperature, odnosno kako temperatura raste, vrednosti viskoznosti elektrolita opadaju. Viskoznost opada više od dva puta prilikom porasta temperature u intervalu $T = (293,15 - 323,15)$ K za sistem $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ pri različitim koncentracijama soli LiNTf_2 .

Sa Slike 4.45 se uočava da električna provodljivost za elektrolit $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ raste sa temperaturom, a opada kako se povećava koncentracija soli LiNTf_2 . Sličan trend se uočava i u drugim radovima [531,534,536-538]. Za elektrolite koji sadrže $c(\text{Li}^+) = 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, vidi se da električna provodljivost raste sa $\kappa = 9,6 - 18,5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ u temperaturnom intervalu $T = (293,15 - 323,15)$ K. Električna provodljivost za $c(\text{Li}^+) = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ u $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ na $T = 293,15$ K je $19,4 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ i opada za oko 40% kada je u pitanju $c(\text{Li}^+) = 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ elektrolit.

Smanjenje električne provodljivosti je povezano sa interakcijama koje se obrazuju između jona Li^+ i anjona jonske tečnosti, usled kojih dolazi do povećanja viskoznosti i rezultuje sa formiranjem kompleksa slabije pokretljivosti [541-543]. Električna provodljivost rastvora $\text{LiNTf}_2/\text{GBL}$ koji sadrži $c(\text{Li}^+)=1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ [544,545] je $\kappa = 9,2 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (odnosno $\kappa = 8,9 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ [546]) i rastvora $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ koji sadrži $c(\text{Li}^+)=1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ [288] je $\kappa = 5,5 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (svi rezultati su poređeni na $T = 298,15 \text{ K}$). Vrednost električne provodljivosti rastvora $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ koji sadrži $c(\text{Li}^+)=1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ iznosi $\kappa = 10,99 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ (Slika 4.45). Ta vrednost je viša od vrednosti električne provodljivosti drugih elektrolita, $\text{LiNTf}_2/\text{GBL}$ i $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$, koji sadrže istu koncentraciju litijumovih jona. Dodatak jonske tečnosti u GBL [288,547] je poželjan sa elektrohemijske tačke gledišta jer dovodi do povećanja električne provodljivosti, kao i poboljšanja termičke stabilnosti usled prisustva jonskih tečnosti u elektrolitu.

U cilju određivanja bezbednosnih svojstava od velikog je značaja ispitivanje zapaljivosti binarnih smeša sa jonskom tečnošću (Slika 4.46). Zapaljivost čistog GBL, kao i binarnih smeša sa jonskom tečnošću su određeni na osnovu vrednosti vremena samogašenja (SET), koji su za sve uzorke prikazani u Tabeli 4.22. Na Slici 4.47 je prikazano smanjenje vremena samogašenja sa porastom molskog udela jonske tečnosti u binarnim smešama, pri čemu se vidi značajno poboljšanje bezbednosnih svojstava binarne smeše po dodatku jonske tečnosti.



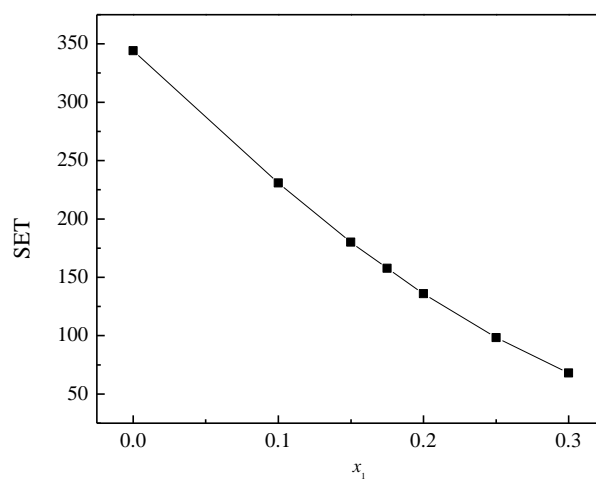


Slika 4.46. Test zapaljivosti GBL i $[C_4C_{1im}][NTf_2]$ + GBL binarnih sistema na različitim vremenima, na sastavima gde je x_1 molski udeo jonske tečnosti u binarnoj smeši

Tabela 4.22. Ispitivanje zapaljivosti: masa uzorka, vreme izlaganja uzorka plamenu, vreme gašenja plamena za GBL i $[C_2C_{1im}][NTf_2]/GBL$

Uzorak	Odmerena masa uzorka / g	Vreme izlaganja plamenu / s	Vreme trajanja plamena / s	Vreme samogašenja / $s \cdot g^{-1}$
GBL	0,2034	5	70	344,15
0,1*	0,1950	10	45	230,77
0,15	0,1944	10	35	180,04
0,175	0,1965	15	31	157,76
0,2	0,1985	15	27	136,02
0,25	0,1974	15	19,42	98,38
0,3	0,1914	15	13	67,92
0,4	0,1909	15	-	-

*molski udeo jonske tečnosti u binarnoj smeši $[C_4C_{1im}][NTf_2] + GBL$, (x_1)

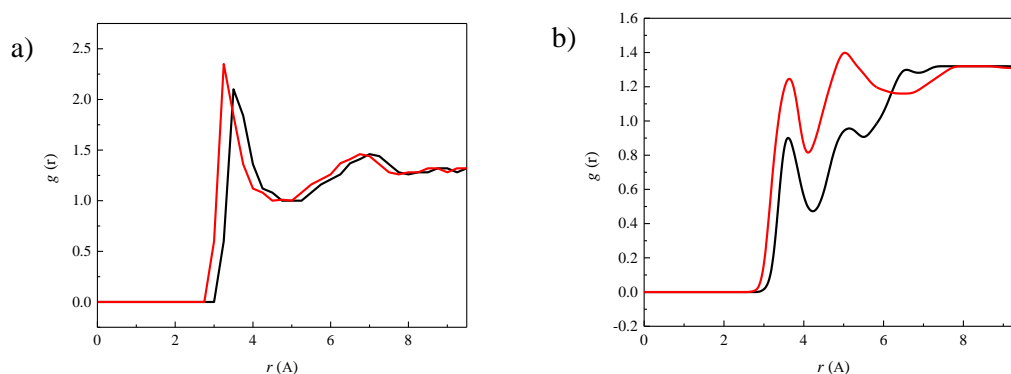
**Slika 4.47.** Promena SET vrednosti sa porastom molskog udela jonske tečnosti, (x_1)

IV.3.1. Strukturna organizovanost oko litijuma u rastvoru elektrolita

Računarske simulacije su primenjene u cilju ispitivanja promene u organizaciji molekuskog rastvarača oko Li^+ jona u prisustvu i odsustvu jonske tečnosti. Zbog toga su ispitivani sistemi:

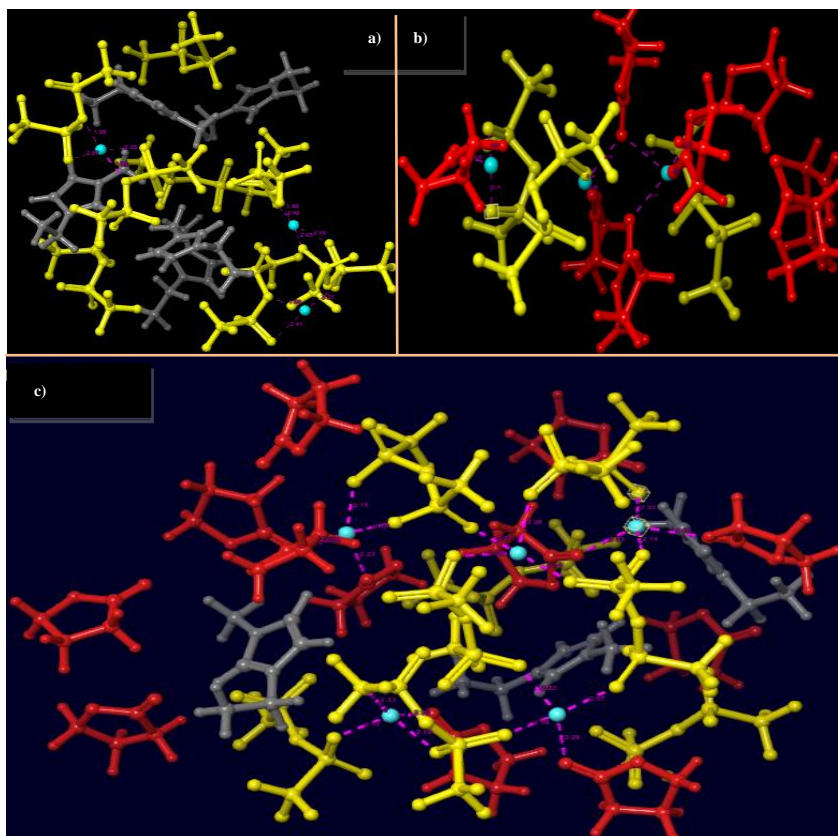
- $\text{LiNTf}_2/\text{GBL}$,
- $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$ i
- $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$.

Na osnovu rezultata molekulske dinamike i radijalne funkcije raspodele (RDF) za Li^+ -GBL i Li^+ - $[\text{NTf}_2]^-$ se mogu dobiti značajni rezultati o interakcijama između GBL i jona Li^+ i $[\text{NTf}_2]^-$ anjona koji potiče iz jonske tečnosti. Za proračune koji su izvedeni (podpoglavlje III.10) je posmatran centar mase i rezultati su prikazani na Slici 4.48a i Slici 4.48b.



Slika 4.48. RDF za: a) Li^+ -GBL centar mase u odsustvu (crvena linija) i u prisustvu (crna linija) jonske tečnosti $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$ i b) Li^+ - $[\text{NTf}_2]^-$ centar mase u odsustvu (red line) i u prisustvu (crna linija) GBL

Poredeći rezultate za Li^+ -GBL centar mase (Slika 4.48a) za sisteme $\text{LiNTf}_2/\text{GBL}$ i $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ vidi se da je prvi pik na većoj udaljenosti nakon dodatka Li^+ . Ovakvi rezultati ukazuju da jon Li^+ postaje dodatno solvatisan sa $[\text{NTf}_2]^-$ anjonima koji potiču iz jonske tečnosti. Vizualizacija solvacionog okruženja oko Li^+ u $\text{LiNTf}_2/\text{GBL}$, $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$ i $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ je predstavljena na Slici 4.49.



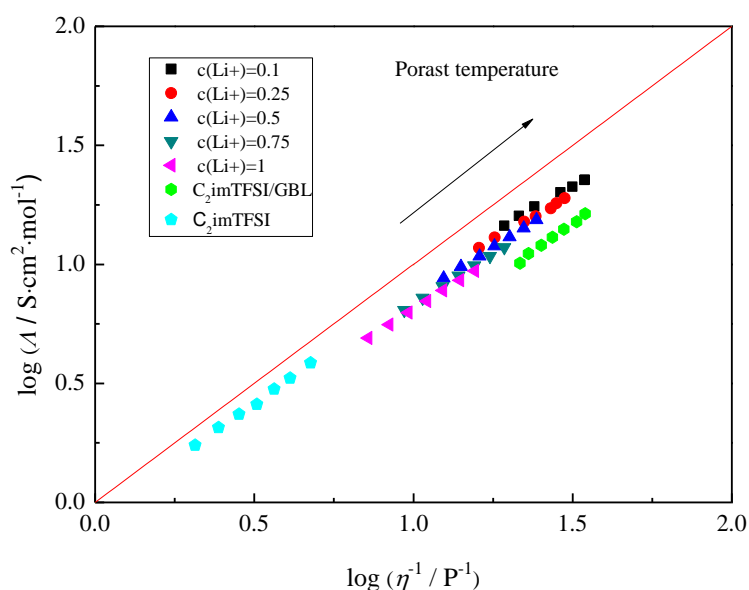
Slika 4.49. Solvaciono okruženje oko jona Li^+ u: a) $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$, b) GBL i c) $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ (crvena - GBL; žuta - $[\text{NTf}_2]^-$ anjon, siva - $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}]^+$ katjon i plava - jon Li^+), dobijeno na osnovu MD simulacija

U ispitivanom $\text{LiNTf}_2/\text{GBL}$ elektrolitu, svaki jon Li^+ je koordinisan sa kiseonikovim atomima iz $[\text{NTf}_2]^-$ anjona koji ga okružuju, kao i karbonilnim kiseonikovim atomima koji potiču iz molekula GBL (Slika 4.49a). Usled dodatka $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$ (samim tim i više $[\text{NTf}_2]^-$ anjona), molekuli GBL bivaju istisnuti iz Li^+ solvacione sfere (Slika 4.49c), što se jasno vidi na Slici 4.49a u vidu pomeraja prvog pika ka većim udaljenostima u RDF-ovima.

U slučaju $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$ elektrolita, sa Slike 4.48b se može uočiti da je okruženje oko Li^+ jona u prvoj solvacionoj sferi gotovo jednako (pozicija $r(\text{Å})$ je potpuno identična) u čistoj jonskoj tečnosti $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$ i usled dodatka GBL (okruženje oko $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$, Slika 4.49c). Međutim, dodatak GBL utiče na drugu solvacionu sferu oko jona Li^+ i taj uticaj je izraženiji kroz pomeraj maksimuma ka višim $r(\text{Å})$ vrednostima. Joni Li^+ su koordinisani u proseku sa četiri kiseonikova atoma koji potiču iz $[\text{NTf}_2]^-$ anjona [539]. Gore diskutovani pomeraji potvrđuju da jon Li^+ poseduje znatno manju tendenciju da bude solvatisan GBL-om u poređenju sa $[\text{NTf}_2]^-$ anjonom iz jonske tečnosti $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$.

IV.3.2. Walden-ov zakon za ternarne elektrolite

Walden-ov zakon pruža važne informacije o disocijaciji elektrolita [409], povezujući molarnu provodljivost sistema sa njenom viskoznošću jednačinama (4.18) i (4.19). U navedenim jednačinama Λ_m je molarna provodljivost (izračunata na osnovu eksperimentalnih vrednosti električne provodljivosti i koncentracije elektrolita sa litijumovom soli, LiNTf_2), η je viskoznost, a K je temperaturno zavisna konstanta. Zavisnost $\log \Lambda$ od $\log \eta^{-1}$ za ispitivane elektrolite je predstavljena na Slici 4.50. Ukoliko se izračunata vrednost nalazi ispod funkcije zavisnosti molarne provodljivosti od fluidnosti sistema za rastvor KCl koncentracije $c(\text{KCl})=1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, što je slučaj sa sistemom $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$, može se zaključiti da jonska tečnost slabije disosuje od referentnog elektrolita i da se jednim delom nalazi u obliku jonskih parova [465].



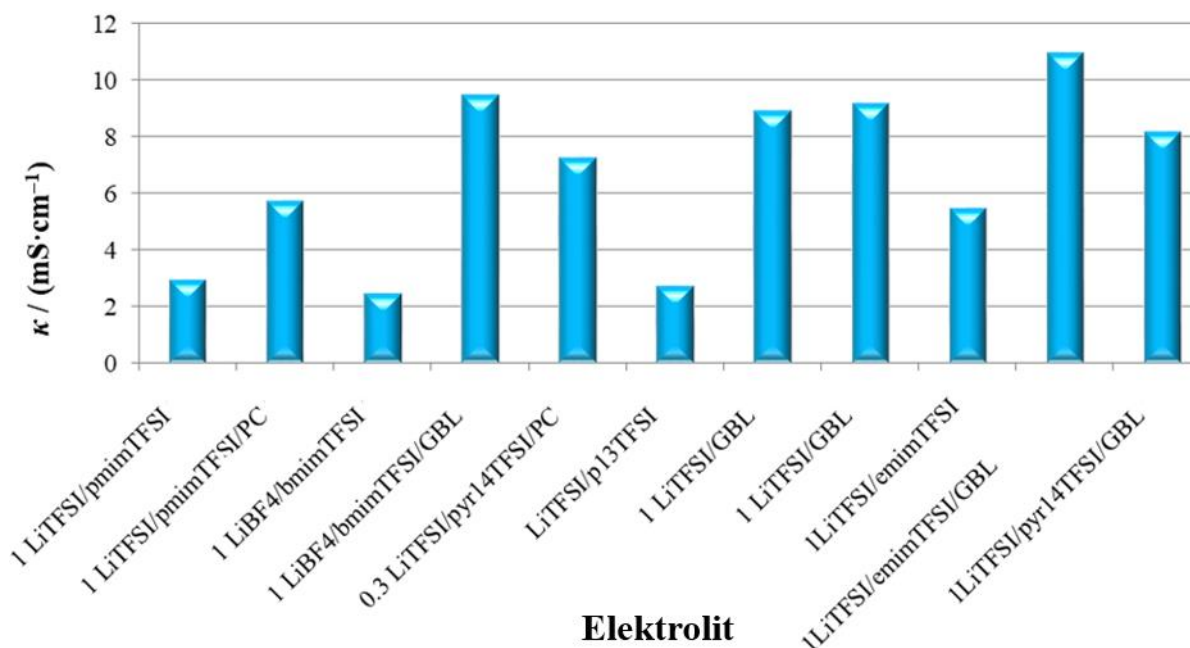
Slika 4.50. Walden-ov plot za $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ elektrolit

Na Slici 4.51 predstavljen je Walden-ov plot u temperaturnom intervalu $T = (293,15 - 323,15) \text{ K}$ za:

- čistu jonsku tečnost $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$
- $[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ (na molskom udelu jonske tečnosti gde je prisutan maksimum električne provodljivosti tog binarnog sistema)
- $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ elektrolit.

Vrednosti nagiba α za svaki Walden-ov plot za ispitivane $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ ternarne elektrolite rastu sa porastom koncentracije litijumovih jona u elektrolitu (predstavljeno u Tabeli S39). Porast koncentracije litijumovih jona smanjuje *ionicity* usled visoke gustine naelektrisanja litijumovog jona i *Coulomb*-ove interakcije su favorizovane i doprinose formiranju jonskih parova [465].

Vrednosti električne provodljivosti dobijene za $c(\text{Li}^+) = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ u elektrolitu $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ su kvalitativno upoređene na Slici 4.51 sa vrednostima različitih elektrolita na bazi jonskih tečnosti za koje je eksperimentalno pokazano da poseduju optimalan sastav za primenu u litijum-jonskim baterijama [13,288,295,299,300,544-547]. Sa Slike 4.51 se vidi da elektroliti na bazi jonskih tečnosti, uključujući i ispitivane elektrolite u ovom doktoratu imaju električnu provodljivost u opsegu $\kappa = 5 - 10 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$ na $T = 298,15 \text{ K}$.



Slika 4.51. Vrednosti električne provodljivosti ispitivanog elektrolita na $T = 298,15 \text{ K}$ i literaturni podaci za različite elektrolite pri optimalnom sastavu za primenu u litijum-jonskim baterijama [13,288,295,299,300,544-547]

IV.4. Elektrohemijska ispitivanja

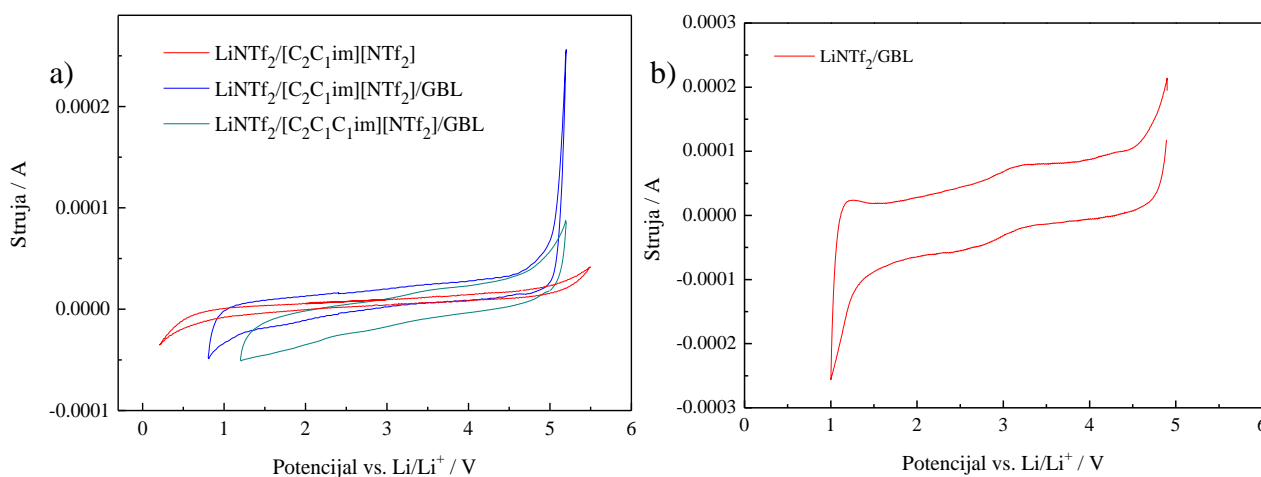
IV.4.1. Elektrohemijska stabilnost elektrolita

Elektrohemijska stabilnost elektrolita:

- $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$,
- $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ i
- $\text{LiNTf}_2/\text{GBL}$

ispitana je primenom ciklične voltametrije (Slika 4.52). Katodna stabilnost određena je potencijalom na kojem dolazi do redukcije katjona jonske tečnosti, dok je anodna stabilnost određena potencijalom pri kom dolazi do oksidacije anjona jonske tečnosti. Svi ciklovoltamogrami snimljeni su na $T = 298,15 \text{ K}$.

Na Slici 4.52b prikazan je ciklični voltamogram na radnoj elektrodi od staklastog ugljenika u prisustvu referentne elektrode od litijuma i radne elektrode od litijuma pri brzini cikliranja $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ za elektrolit u kome je samo so rastvorena u GBL-u.

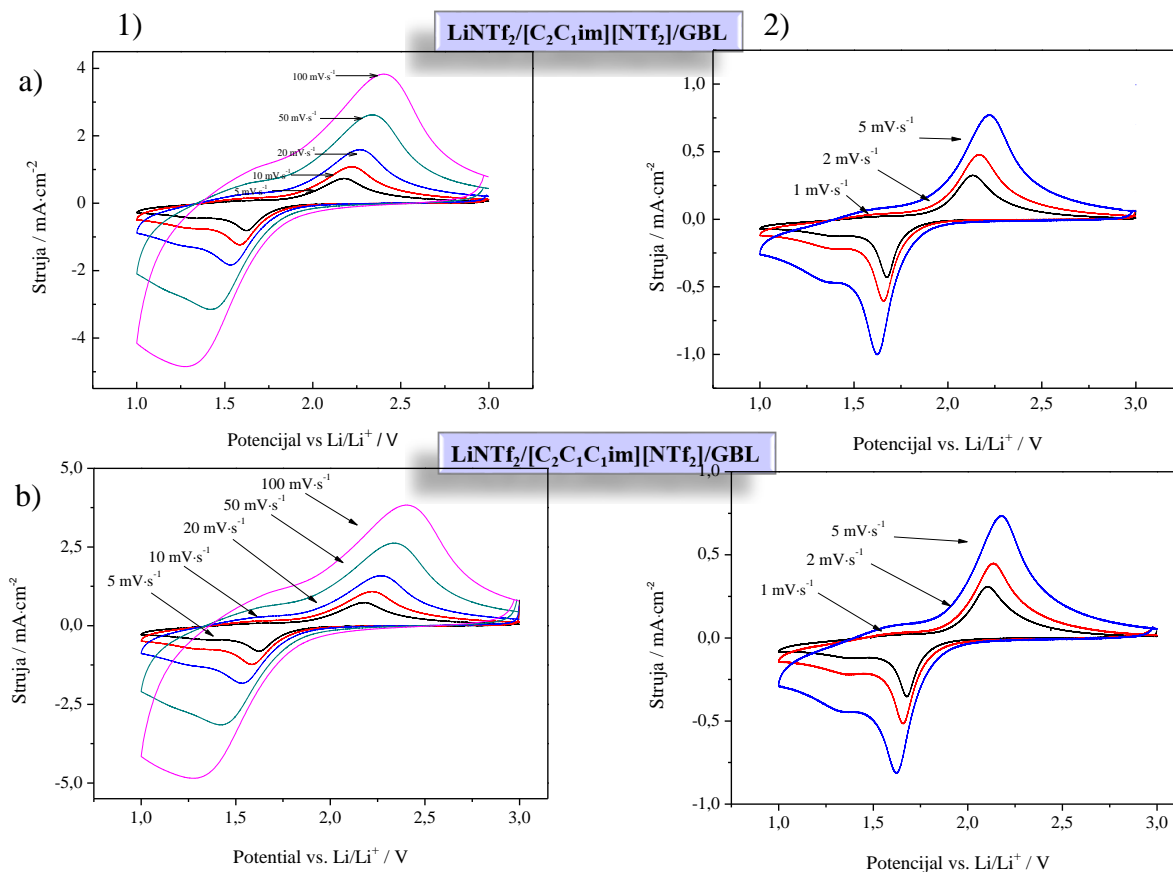


Slika 4.52. *Određivanje elektrohemijske stabilnosti: a) elektrolita na bazi jonskih tečnosti i b) elektrolita na bazi čistog GBL*

Kao što se vidi na Slici 4.52a, dodatkom GBL u jonsku tečnost $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ smanjuje se širina elektrohemijskog prozora. Širina elektrohemijskog prozora za $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ elektrolit je veća za $\sim 0.3 \text{ V}$ u odnosu na $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ elektrolit. Elektrolit $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ pokazuje veću redukcionu stabilnost.

IV.4.2. Elektrohemijska interkalacija/deinterkalacija

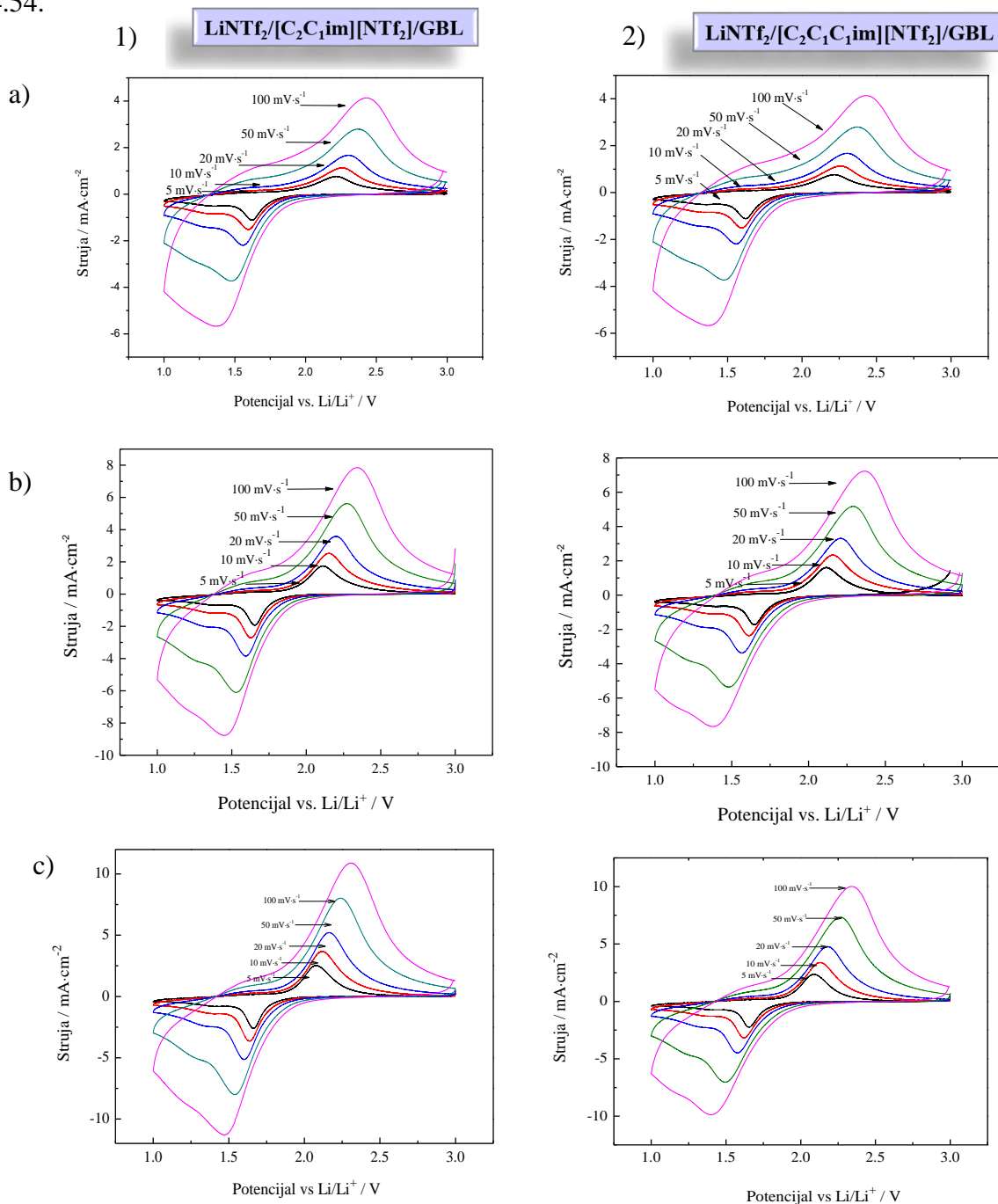
Ciklovoltamogrami anatas TiO_2 nanocevi ($\text{TiO}_2\text{-NC}$) u elektrolitima $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ i $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ na $T = 298,15$ K su snimljeni brzinama promene potencijala $1 - 100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ i u rasponu potencijala $3 - 1$ V, pri čemu su potencijali mereni u odnosu na elektrodu od metalnog litijuma (folija metalnog Li), Slika 4.52. Pri svim brzinama promene potencijala, uključujući i najveće brzine, pojavljuju se $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ redoks pikovi koji ukazuju na veoma brzu litijaciju/delitijaciju anatas TiO_2 nanocevi.



Slika 4.53. Ciklični voltamogrami TiO_2 nanocevi u: a) $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ i b) $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ elektrolitu, snimane na: 1) 5, 10, 20, 50 i $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, 2) 1, 2 i $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ na $T = 298,15$ K

Dobijanje CV odgovora sistema pri najvećim brzinama promene potencijala, koje su ovde korišćene, obično je karakteristično za vodene elektrolite, ali nije tipično za organske [548]. Pri najnižim brzinama promene potencijala (pri $1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$) rastojanje između pikova je $\sim 0,453$ V pri korišćenju elektrolita $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$, dok je za elektrolit $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ ta razlika potencijala $\sim 0,425$ V. Navedeno rastojanje između pikova je manje nego u slučaju TiO_2 nanocevi i Ag/TiO_2 kompozitnih nanocevi, ispitivanih u $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ $\text{LiPF}_6/\text{EC-DMC}$ elektrolitu [549]. Ovo ukazuje na moguću bolju reverzibilnost $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-NC}$ elektrode u elektrolitima na bazi ovih jonskih tečnosti, mada na rastojanje između pikova može uticati i morfologija nanocevi.

U cilju ispitivanja uticaja temperature na interkalaciju jona litijuma u anatas TiO_2 nanocevi, ciklovoltometrijska ispitivanja su izvedena u temperaturnom intervalu $T = (298,15 - 328,15)$ K, a ciklovoltamogrami za $T = 308,15, 318,15$ i $328,15$ K su predstavljeni na Slici 4.54.



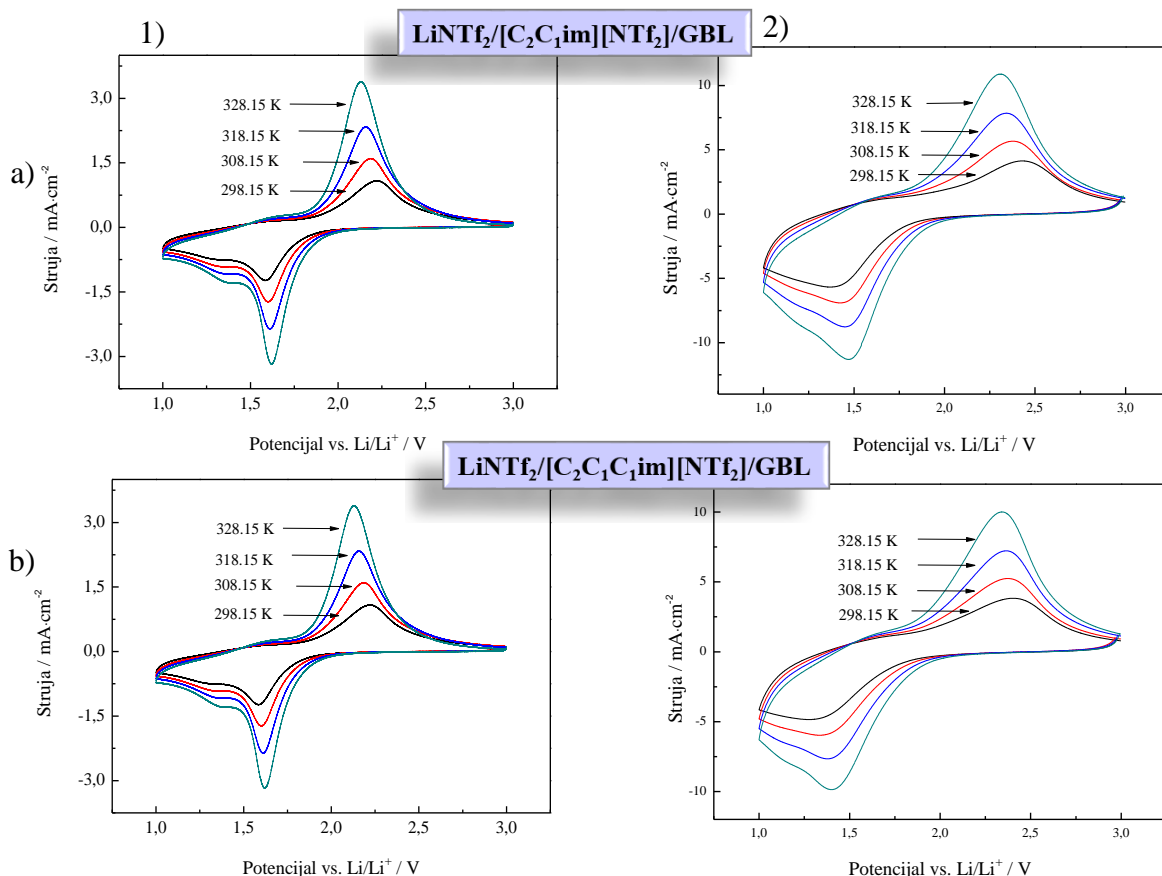
Slika 4.54. Ciklovoltamogrami titan dioksidnih nanocevi u: 1) $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ i 2) $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ elektrolitu, snimane pri različitim brzinama promene potencijala ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) na temperaturama $T =$: a) 308,15, b) 318,15 i c) 328,15 K

Ciklovoltamogrami dobijeni na četiri različite temperature za $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ i $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ snimani su brzinom od $5\text{-}100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ i prikazani na Slici 4.54 i Slici S12. Sa Slike 4.54 može se uočiti da povećanje temperature značajno utiče na visinu redoks pikova pri istoj brzini polarizacije, što ukazuje na poboljšanu sposobnost

interkalacije/deinterkalacije litijuma u anatas TiO_2 nanocevi. Istovremeno rastojanje između pikova opada, što ukazuje na porast reverzibilnosti $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-NC}$ elektrode, Tabela 4.25.

Tabela 4.23. Rastojanje između pikova ΔE_p na različitim temperaturama i različitim brzinama promene potencijala

T / K	$\Delta E_p / \text{V}$				
	$5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	$10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	$20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	$50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$	$100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$
LiNTf₂/[C₂C₁im][NTf₂]/GBL					
298,15	0,59	0,66	0,75	0,88	1,06
308,15	0,51	0,58	0,67	0,80	0,93
318,15	0,46	0,52	0,60	0,74	0,87
328,15	0,41	0,48	0,56	0,70	0,83
LiNTf₂/[C₂C₁C₁im][NTf₂]/GBL					
298,15	0,54	0,63	0,74	0,91	1,12
308,15	0,51	0,58	0,68	0,85	1,03
318,15	0,46	0,55	0,64	0,81	0,98
328,15	0,43	0,51	0,61	0,77	0,94



Slika 4.55. Ciklovoltamogrami titan dioksidnih nanocevi u: a) $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ i b) $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ elektrolitu, snimane pri različitim temperaturama na potencijalima ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$): 1) 10 i 2) 100 ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)

Ipak i u najboljem slučaju, pri najmanjim brzinama polarizacije koje su ovde korišćene, rastojanje između strujnih maksimuma pri redukciji i oksidaciji je daleko veće od vrednosti koja odgovara reverzibilnim procesima. Jedan od glavnih razloga može biti mala provodljivost poluprovodničkih TiO_2 nanocevi, uprkos činjenici da interkalacija litijuma smanjuje energetski procep TiO_2 poluprovodnika [550]. Manji redoks pikovi se mogu zapaziti

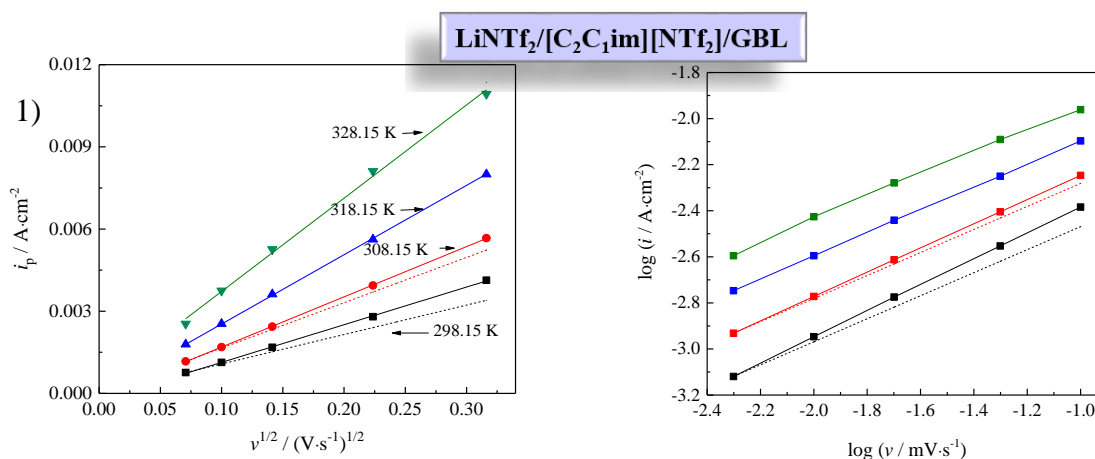
pri različitim brzinama polarizacije na istoj temperaturi, Slika 4.55, ali i pri istoj brzini polarizacije ($10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$), na različitim temperaturama, Slika 4.55, pri čemu je anodni pik vrlo širok i nešto se teže zapaža. Najverovatnije ovi pikovi ukazuju na postojanje dodatnih pozicija u koje se smeštaju joni litijuma u strukturi TiO_2 i to višestrukih pozicija unutar kiseoničnih oktaedara [551].

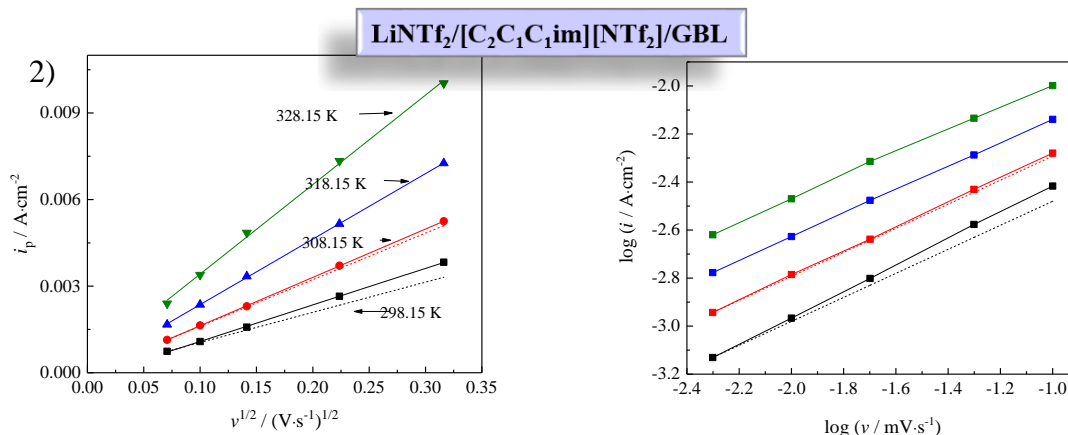
IV.4.3. Određivanje difuzionog koeficijenta

Na osnovu jednačina za reverzibilne i ireverzibilne elektrohemijske reakcije (jednačina (4.24), dole u tekstu) nagib $\log i_p$ sa $\log v$ bi trebalo da iznosi 0,5 (Slika 4.56). Na $T = 298,15 \text{ K}$ vrednost ovog nagiba je 0,58 i opada do 0,52 na povišenim temperaturama; gde je $\log i_p$ logaritam korigovanog strujnog pika, a $\log v$ je logaritam brzine skeniranja (Slika 4.56). Vrednosti nagiba iznad 0,5 mogu biti povezane sa uticajem kapacitivne struje koja je linearno zavisna od brzine skeniranja [552]. Primenom jednačine (4.23) dobijaju se linearne zavisnosti kapacitivne struje od brzine skeniranja:

$$|i_{\text{cap}}| = A \cdot C_{\phi} \cdot v \quad (4.23)$$

gde je i_{cap} kapacitivna struja, A je površina izložena elektrolitu u cm^2 , C_{ϕ} je kapacitet uključujući kapacitet dvostrukog sloja i kvazi-kapacitivnost u F, v je vrednost brzine cikliranja u $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$. U cilju računanja koeficijenta difuzije (D), struje anodnih pikova su korigovane za kapacitivni doprinos, dok su katodni pikovi izostavljeni zbog preklapanja maksimuma pikova.





Slika 4.56. Zavisnost gustine struje pikova i korena brzine cikliranja Li/TiO₂ nanocevi testiranih u: 1) LiNTf₂/[C₂C₁C₁im][NTf₂]/GBL i 2) LiNTf₂/[C₂C₁C₁im][NTf₂]/GBL elektrolitu pre (isprekidana linija) i posle (puna linija) korekcije za kapacitivni doprinos

A i $C\phi$ bi trebalo razmatrati više kao parametre fita nego kao realne vrednosti kapaciteta i površine jer kvašenje TiO₂ nanocevi elektrolitom zavisi od temperature. Međutim, ako se uzme površina od 62,4 cm², koja odgovara specifičnoj površini TiO₂ nanocevi od 30 m²·g⁻¹ [553], korišćenjem vrednosti kapaciteta u opsegu od 247 do 108 μF podaci mogu biti naitovani na nagib 0,5 za sve temperature. Ove vrednosti su slične kapacitetima od 90 do 120 μF, koje su Lindström i saradnici [554] koristili za TiO₂ elektrode sa anatas nanoporoznim filmom. Originalne i korigovane struje anodnog pika prikazane se u funkciji korena brzine cikliranja (Slika 4.56).

Dobija se linearna zavisnost za sve temperature na kojima su elektrohemijski eksperimenti izvedeni. Izračunat je hemijski koeficijent difuzije prilikom deinterkalacije litijumovog jona od titan dioksidnih nanocevi, korišćenjem jednačine za ireverzibilni elektrohemijski proces [555]:

$$i_p = 0.4958nFACD^{1/2} \left(\frac{\alpha n_a F}{RT} \right)^{1/2} v^{1/2} \quad (4.24)$$

gde je i_p korigovana struja anodnog pika u amperima, n i n_a su uzeti kao jedinice; $c = c_{Li^+} = 0,0236 \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-3}$; D je hemijski koeficijent difuzije za litijumov jon u cm²·s⁻¹ i vrednost za α je 0,5. Za sve temperature vrednost A iznosi 60,4 cm² (LiNTf₂/[C₂C₁im][NTf₂]/GBL) i 62,4 cm² (LiNTf₂/[C₂C₁C₁im][NTf₂]/GBL). Vrednosti difuzionih koeficijenata dobijaju se korišćenjem jednačine (4.24) i predstavljeni su u Tabeli 4.23. Potrebno je naglasiti da su ove vrednosti aproksimativno 1,5 puta niže nego je predviđeno Randles-Sevcik-ovom jednačinom za reverzibilnu kinetiku koja se često koristi u literaturi [554].

Tabela 4.24. Vrednosti koeficijenta difuzije Li^+ na različitim temperaturama, izračunatih primenom jednačine (4.24)

T / K	$D / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	
	$\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$	$\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$
298,15	$1,06 \cdot 10^{-15}$	$8,96 \cdot 10^{-16}$
308,15	$1,94 \cdot 10^{-15}$	$1,62 \cdot 10^{-15}$
318,15	$3,79 \cdot 10^{-15}$	$3,08 \cdot 10^{-15}$
328,15	$7,14 \cdot 10^{-15}$	$5,92 \cdot 10^{-15}$

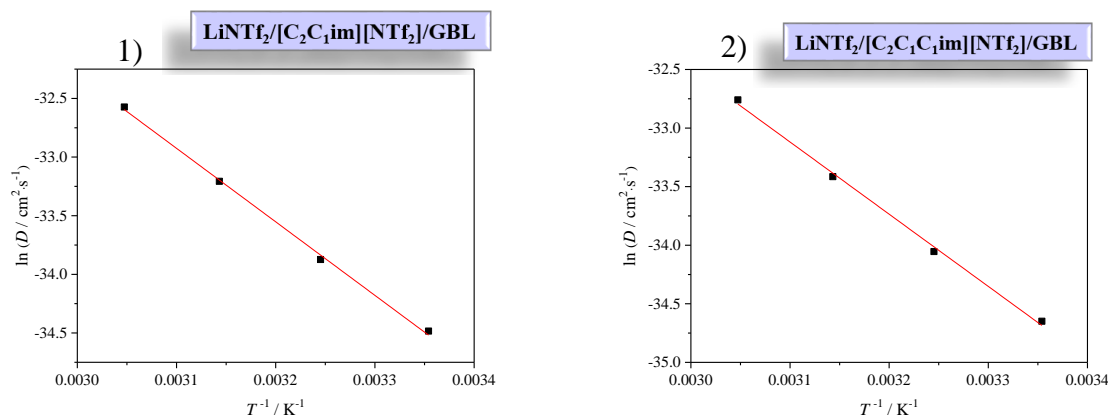
Dobijene vrednosti difuzionih koeficijenata na $T = 298,15 \text{ K}$ su za oko red veličine veće od vrednosti dobijenih po *Lindströmu* i saradnicima [554], za $0,11 \text{ }\mu\text{m}$ i $4,2 \text{ }\mu\text{m}$ nanoporozne TiO_2 anatas elektrode, a slična je vrednosti koju su dobili *van de Krol* i saradnici [556] za difuziju u nanočestice anatasa veličine 20 i 135 nm .

Na osnovu izračunatih vrednosti koeficijenata difuzije na četiri različite temperature, energija aktivacije deinterkalacije litijumovog jona od TiO_2 nanocevi je određena pomoću jednačine (4.25):

$$D = D_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4.25)$$

gde je D_0 pre-eksponencijalni faktor, E_a je energija aktivacije, R je univerzalna gasna konstanta ($R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), a T je apsolutna temperatura. Zavisnost $\ln D$ od recipročne temperature, T^{-1} , prikazane su na Slici 4.57. Odatle je izračunata E_a za izdvajanje litijumovog jona, koja iznosi $52,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($0,54 \text{ eV}$) i $51,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($0,53 \text{ eV}$) za elektrolite $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ i $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$, respektivno. Ove vrednosti E_a su veće u odnosu na $0,47 \text{ eV}$ i $0,54 \text{ eV}$, koje se dobijaju za $0,13$ i $4,2 \text{ }\mu\text{m}$ debljine nanoporoznog filma korišćenjem iste metode [554, 557].

Nedostatak informacija o tačnoj površini nanocevi u dodiru sa elektrolitima na različitim temperaturama može biti razlog za veću vrednost E_a koja se dobija u eksperimentima izvedenim u ovom doktoratu. Površina nanocevi izložena elektrolitu raste sa porastom temperature u prvom redu zbog smanjene viskoznosti elektrolita, što najverovatnije omogućava bolje kvašenje nanocevi sa porastom temperature. To znači da bi na nižoj temperature površina nanocevi bila niža od ovde deklarisanе. To bi dovelo do većeg difuzionog koeficijenta na nižoj temperature što bi rezultovalo manjim nagibom pravih na Slici 4.57, tj. nešto manjom energijom aktivacije.

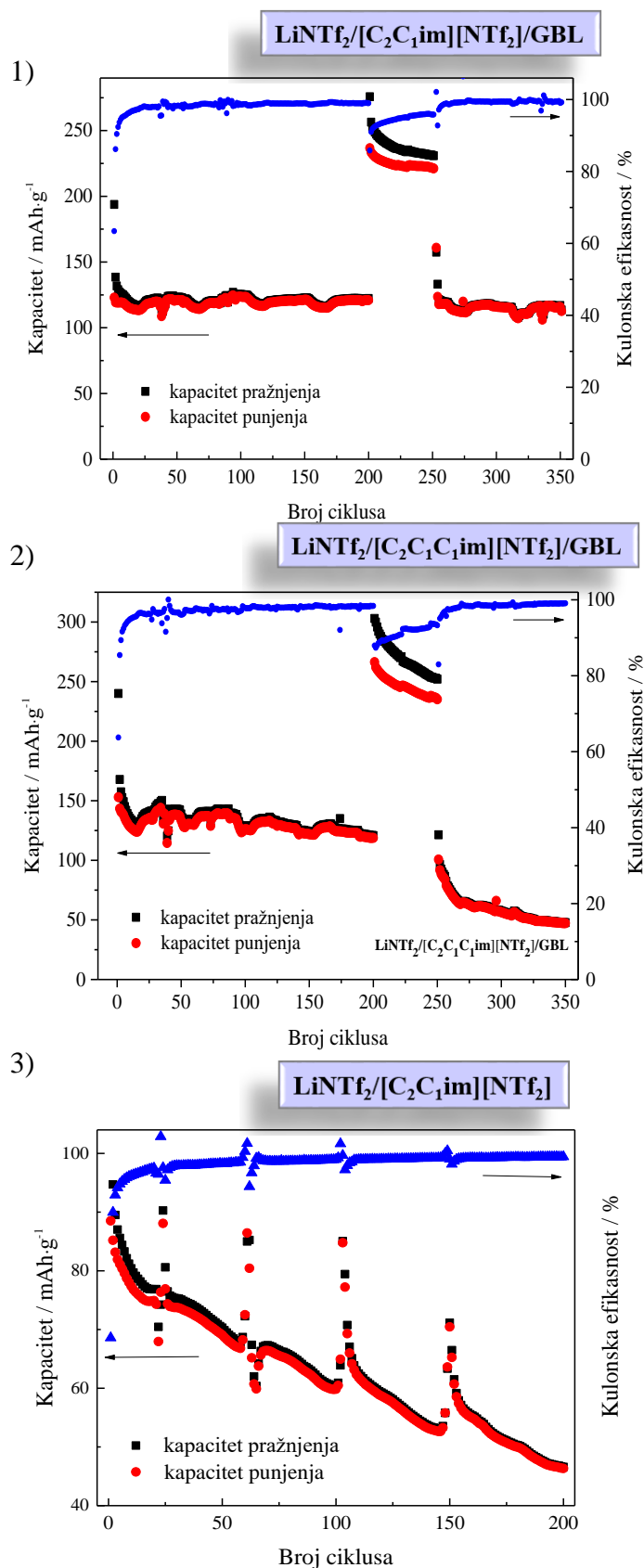


Slika 4.57. Logaritam koeficijenta difuzije u zavisnosti od recipročne temperature, T^{-1} , za elektrolite: 1) $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ i 2) $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$

IV.4.4. Galvanostatski eksperimenti

Galvanostatsko cikliranje je izvedeno korišćenjem gustine struje od $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Kapaciteti galvanostatskog punjenja/pražnjenja (deinterkalacija litijuma/interkalacija litijuma) i Kulonska efikasnost za oba elektrolita su prikazani za 350 ciklusa na Slici 4.58. Nakon 200 ciklusa je podignuta temperatura na $T = 328,15$ i na toj temperaturi urađeno 50 ciklusa i ponovo vraćena temperatura na sobnu, pri čemu je izvedeno još 100 ciklusa. Periodične, ali i nagle, promene kapaciteta koje se mogu primetiti na galvanostatskim krivama na sobnoj temperaturi, u oblastima gde bi one trebalo da budu glatke, Slika 4.58, potiču od promene temperature u laboratoriji tokom eksperimenata.

Na osnovu rezultata prikazanih na Slici 4.58 može se zaključiti da je elektroda na bazi TiO_2 nanocevi stabilnija sa elektrolitom koji sadrži jonsku tečnost $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$, jer ne pokazuje, ili pokazuje zanemarljiv pad kapaciteta na sobnoj temperaturi, pre i posle galvanostatskog cikliranja na $T = 328,15$ K, dok na $T = 328,15$ K pokazuje i bržu stabilizaciju kapaciteta u odnosu na $[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ elektrolit. Nakon 200 ciklusa kapacitet $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-NC}$ elektrode iznosi $122,2/121,0 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ u $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ elektrolitu, dok je za $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ elektrolit taj kapacitet $120,8/118,8 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Kod ovog drugog elektrolita dešava se konstantni pad kapaciteta iako je njegova vrednost dosta veća na početku u odnosu na $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ elektrolit. Sa povišenjem temperature do $T = 328,15$ K kapacitet punjenja/pražnjenja se značajno povećava (Slika 4.58). U slučaju $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ elektrolita kapacitet se stabilizuje nakon 30 ciklusa i posle 50-og ciklusa iznosi $230,8/221,2 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Vraćanjem temperature na sobnu kapacitet ovog ostaje veoma stabilan i na istom nivou kao i pre podizanja temperature. Za elektrolit $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ kapacitet je veći, ali opada tokom svih 50 ciklusa na povišenoj temperaturi pri čemu dostiže vrednost od $252,0/235,1 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ na kraju 50-tog ciklusa. Kapacitet punjenja/pražnjenja u elektrolitu na bazi $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ nastavlja da opada nakon vraćanja ćelije na sobnu temperaturu i to u narednih 20 ciklusa, dok se na kraju cikliranja vrednost stabilizuje, ali je vrlo niska i iznosi $\sim 48 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (Slika 4.58).

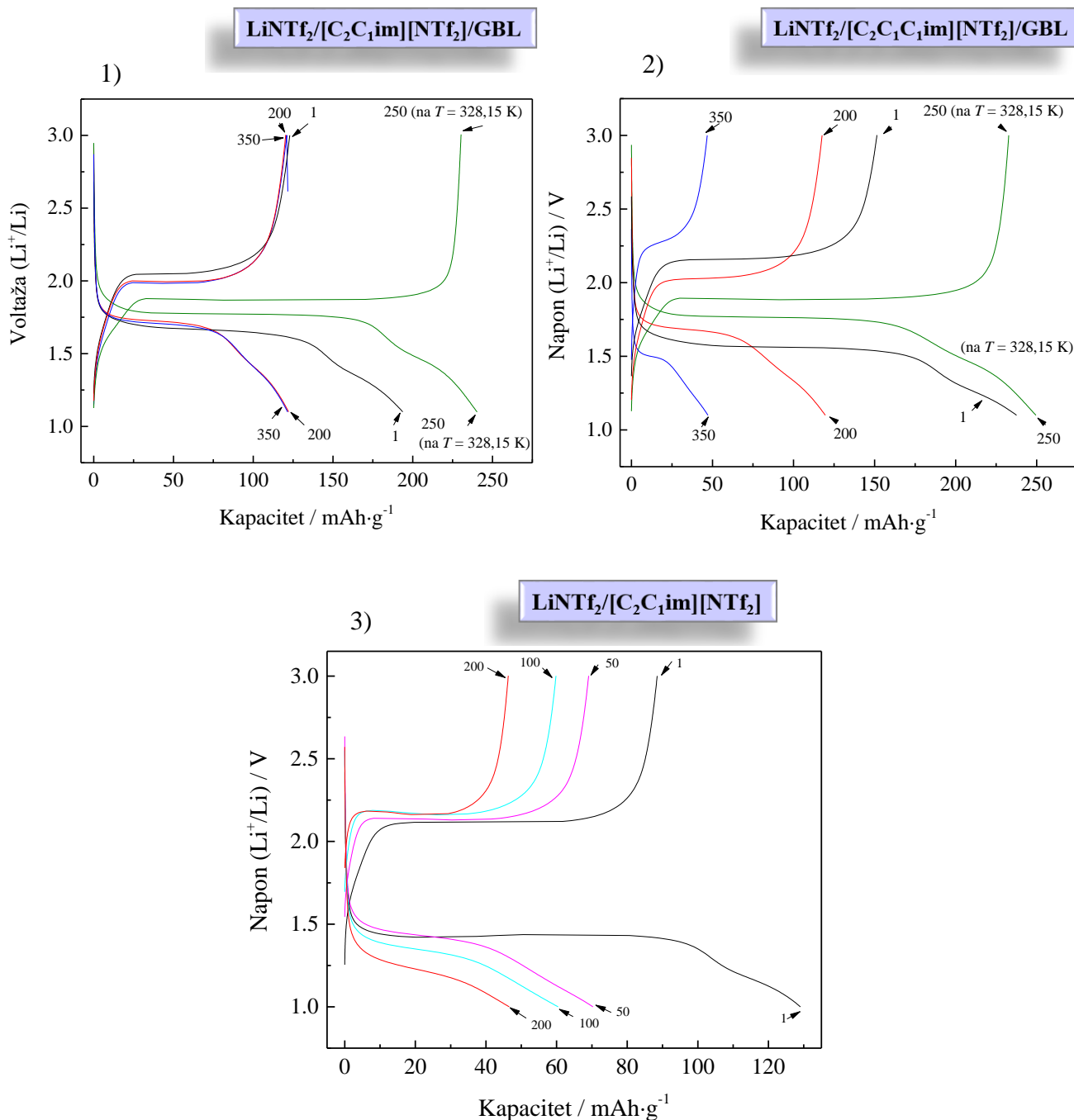


Slika 4.58. Kapacitet punjenja/pražnjenja i Kulonska efikasnost ispitivane ćelije sa:
 1) LiNTf₂/[C₂C₁im][NTf₂]/GBL, 2) LiNTf₂/[C₂C₁C₁im][NTf₂]/GBL i 3) LiNTf₂/[C₂C₁im][NTf₂]
 elektrolitom pri brzini od 3C za 1) i 2) i 1,5C za 3)

Kulonska efikasnost posle 200 ciklusa za elektrolit $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ iznosi $\sim 99\%$, dok na $T = 328,15 \text{ K}$ opada na $\sim 96\%$ posle 50 ciklusa. Posle dodatnih 100 ciklusa na sobnoj temperaturi raste do $\sim 99,4\%$. Za elektrolit $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ Kulonska efikasnost iznosi $98,3\%$, $93,2\%$ i $99,1\%$ posle 200, 250 i 350 ciklusa, respektivno. Kao što se vidi sa Slike 4.58 i navedenih podataka, porast Kulonske efikasnosti na kraju cikliranja najverovatnije ukazuje na formiranje filma u poslednjih 100 ciklusa na elektrodama, koje sprečava dalje razlaganje elektrolita. Razlaganje elektrolita je mnogo izraženije u slučaju $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ i prisustvo je i na sobnoj temperaturi. To pokazuje manju Kulonsku efikasnost na početku, na $T = 328,15 \text{ K}$ i pad kapaciteta na sobnoj temperaturi.

U cilju poređenja sa $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$, urađeno je galvanostatsko cikliranje $\text{TiO}_2 \text{ NC}$ u čistoj jonskoj tečnosti (elektrolit $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$). Iako se očekivalo da će ponašanje $\text{TiO}_2 \text{ NC}$ elektroda biti vrlo stabilno (Slika 4.52a), ovaj sistem je pokazao konstantan pad kapaciteta tokom cikliranja (sve do vrednosti $47,1 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$). Iako je brzina galvanostatskog cikliranja bila dva puta niža, sistem je pokazao mnogo manju stabilnost i konstantan pad kapaciteta. Za $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_{1\text{im}}][\text{NTf}_2]$ Kulonska efikasnost iznosi $95,8\%$ na samom početku cikliranja i potom se povećava dostižući vrednost $\sim 99,7\%$ posle 200-og ciklusa.

Na Slici 4.59 prikazani su voltažni profili galvanostatski testiranih $\text{Li}_{0,52}\text{TiO}_2$ -nih elektrolita. Prilikom litiranja elektrode mogu se zapaziti tri (ili četiri) karakteristične oblasti na voltažnom profilu. U prvoj oblasti dolazi do naglog pada napona počevši od 3 V . Ova oblast se može pripisati kapacitetu dvostrukog sloja (Engl. *Electrolytic double layer capacity*, EDLC). Druga oblast u kojoj je napon konstantan označava istovremeno postojanje dve faze: litijumom siromašan $\text{Li}_{0,026}\text{TiO}_2$ i litijumom bogat $\text{Li}_{0,52}\text{TiO}_2$. Treću oblast čini deo voltažnog profila pod nagibom, koji se završava na 1 V , a može se pripisati postojanju mehanizma površinskog skladištenja naelektrisanja koje dovodi do kvazi-kapacitivnog ponašanja [558,559]. Četvrta oblast se nalazi unutar treće oblasti i može se bolje zapaziti kod 1-og ciklusa i na temperaturi od $T = 328,15 \text{ K}$ kao prevoj na krivi na naponima malo iznad ili ispod $1,5 \text{ V}$. Ovaj prevoj bi se mogao protumačiti kao pokušaj uspostavljanja još jedne oblasti u kojoj je napon konstantan, a odgovarao bi istovremenom postojanju dve faze: $\text{Li}_{0,052}\text{TiO}_2$ i litijumom bogat Li_1TiO_2 . [560].



Slika 4.59. Voltažni profili punjenja/pražnjenja TiO₂ nanocevi u:
 1) LiNTf₂/[C₂C₁im][NTf₂]/GBL, 2) LiNTf₂/[C₂C₁C₁im][NTf₂]/GBL i 3) LiNTf₂/[C₂C₁im][NTf₂]
 elektrolitu

Uprkos činjenici da je brzina dva puta niža u poređenju sa elektrolitima koji sadrže još i GBL (1,5 C), razlika u voltažnim profilima između kriva punjenja/pražnjenja je mnogo viša u poređenju sa LiNTf₂/[C₂C₁im][NTf₂]/GBL i ta razlika raste tokom cikliranja. To ukazuje na mnogo veći otpor ćelije koji sadrži elektrolit LiNTf₂/[C₂C₁im][NTf₂], što može biti posledica izdvajanja filma na TiO₂-NC.

Voltažni profili u pražnjenju, za sve ispitivane elektrolite, označavaju poboljšanje kapaciteta anatas TiO_2 nanocevi sa porastom temperature (Slika 4.59). Usled bolje kvašljivosti na $T = 328,15 \text{ K}$, površina nanocevi izloženih elektrolitu postaje veća, što povećava broj mesta za interkalaciju Li^+ jona i površinsko skladištenje Li^+ jona. Porast koeficijenta difuzije (Tabela 4.24) dodatno utiče na povećanje interkalatnog kapaciteta anatas TiO_2 nanocevi pri povišenoj temperaturi.

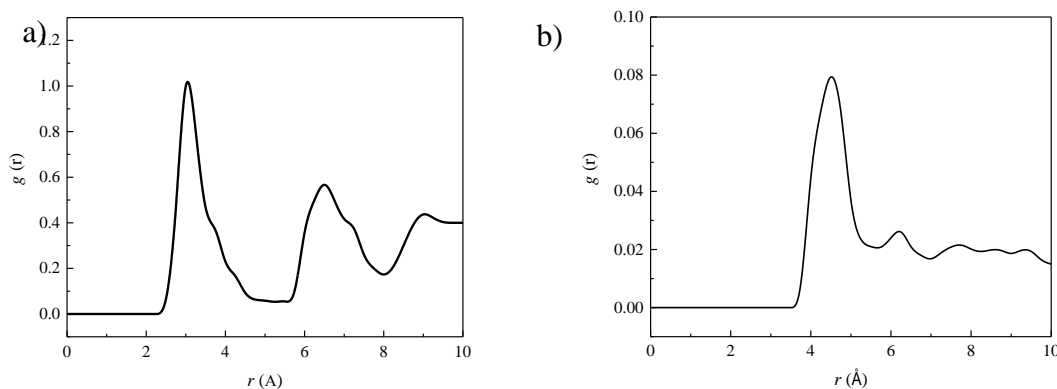
Imajući u vidu da je teorijski kapacitet anatasa $167,5 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ (odgovara sastavu $\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$), dobijeni kapaciteti TiO_2 nanocevi, pri brzini galvanostatskog cikliranja od 3 C su veoma visoki. Dobijene vrednosti kapaciteta su za isti napon anodizacije nešto više u odnosu na kapacitete za amorfni TiO_2 na 10 puta manjoj brzini cikliranja od $1/3 \text{ C}$ [557]. To se može pripisati velikom doprinosu površinskog skladištenja Li^+ jona koji ne zavisi od difuzije. Doprinos površinskog skladištenja ukupnom kapacitetu još je veći, procentualno, na sobnoj temperaturi.

Poređenje voltažnih profila za 200 -ti i 350 -ti ciklus, za oba korišćena elektrolita na bazi jonskih tečnosti i GBL, pokazuje dodatno veliku stabilnost elektrolita $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ kod koga dolazi do potpunog njihovog poklapanja (Slika 4.59). Opadanje ukupnog kapaciteta $\text{Ti}/\text{TiO}_2\text{-NC}$ elektrode u $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ elektrolitu može se pripisati parcijanom blokiranju pora nanocevi produktom(ima) razlaganja ovog elektrolita, što smanjuje površinu nanocevi izloženih elektrolitu.

Na osnovu GS cikliranja mogu se dobiti informacije o makroskopskim svojstvima elektrolita, dok je na molekulskom nivou važno upoređivanje molekulske dinamike komponenata koje čine elektrolit. Kako je pokazano elektrohemijским eksperimentima, elektrolit na bazi čiste jonske tečnosti, $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$, nije pokazao dobre performanse (Slika 4.58). U ispitivanim elektrolitima su predstavljene slabe tačke, poput reduktivnog razlaganja molekuskog rastvarača GBL na površini negativne elektrode. *Aurbach* [305] i *Kinoshita* i saradnici [561] pokazali su da su produkti reduktivne dekompozicije GBL litijum-butilat i ciklični alkoksi- β -keto estar litijumove soli. Smatra se da formiranje ovih jedinjenja uzrokuje dodatni otpor elektrohemijških ćelija. Štaviše, pregled literature pokazuje da je prisustvo kiselog protona na položaju C2 imidazolijumovog katjona reaktivan prema litijumu [553,554,556]. Zbog takvih svojstava, elektroliti na bazi imidazolijumovih jonskih tečnosti, sa uvođenjem elektrodonirajućeg supstituenta na C2 poziciji katjona postižu veću stabilnost redukcije imidazolijumovih jonskih tečnosti [12,14,15]. Rezultati dobijeni u ovom radu ukazuju na to da uvođenje metil grupe na C2 položaju imidazolijumovog katjona jonske tečnosti ne dovodi do povećanja elektrohemijske stabilnosti u $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ elektrolitu. Sa ciljem dokazivanja eksperimentalnih rezultata i boljeg razumevanja više elektrohemijske stabilnosti $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ elektrolita (Slika 4.58), izvedene su simulacije molekulske dinamike.

Postavljena je hipoteza da katjon $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]^+$ stabilizuje molekul GBL više nego što ga može stabilizovati katjon $[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]^+$. U slučaju $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ elektrolita razlog za značajno nižu stabilnost može biti lakše formiranje GBL kompleksa sa Li^+ , što dovodi do reduktivnog raspada elektrolita [305,561]. Da bi se dokazala hipoteza stabilizacije

molekula GBL od strane katjona, radijalne funkcije raspodele su izračunate iz MD simulacija. Najistaknutiji region za nalaženje molekula GBL (tačnije karbonilnog kiseonika molekula GBL) je oko najkiselijeg H atoma koji se nalazi na C2 atomu imidazolijumovog katjona jonske tečnosti. Kao što se vidi sa Slike 4.60a, postoje interakcije koje čine i jon-dipol interakcije ili slaba vodonična veza između H–C2 iz $[C_2C_1im]^+$ katjona i karbonilni kiseonik iz GBL (rastojanje je 3 Å, Slika 4.60a). Relativna energija vezivanja iznosi $-14,62 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($3,5 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Usled ove interakcije, gustina elektrona na karbonilnom kiseoniku iz GBL se smanjuje, onemogućavajući formiranje kompleksa između GBL i Li^+ , koje bi moglo dovesti do reduktivnog raspada GBL iz elektrolita [561]. Na osnovu rezultata simulacije elektrolita $LiNTf_2/[C_2C_1C_1im][NTf_2]/GBL$ (Slika 4.60b) ne primećuje se značajna interakcija između karbonilnog kiseonika iz GBL i metil grupe na C2 položaju imidazolovog katjona. GBL utiče na smanjenje potencijala za redukciju protona u slučaju elektrolita $LiNTf_2/[C_2C_1C_1im][NTf_2]/GBL$ (poželjno je zbog smanjenja stabilnosti elektrolita na bazi imidazolijumove jonske tečnosti), dok je H sa C2 položaja na $[C_2C_1im]^+$ stabilisan molekulom GBL (interakcijom sa karbonilnim kiseonikom). Na taj način sprečava formiranje kompleksa između GBL sa Li^+ , što nije slučaj sa elektrolitom $LiNTf_2/[C_2C_1C_1im][NTf_2]/GBL$, što rezultira padom kapaciteta i znatno nižom stabilnošću elektrolita na bazi $[C_2C_1C_1im][NTf_2]$ (Slika 4.58).



Slika 4.60. RDF za: a) H–C2 sa $[C_2C_1im]^+$ katjona i karbonilnog kiseonika sa GBL, i b) CH_3 –C2 sa $[C_2C_1C_1im]^+$ katjona i karbonilnog kiseonika sa GBL

Kao što je već pomenuto, elektrohemijske performanse TiO_2 nanocevi u $LiNTf_2/[C_2C_1C_1im][NTf_2]/GBL$ elektrolitu značajno su niže nego u slučaju $LiNTf_2/[C_2C_1im][NTf_2]/GBL$ elektrolita, Slika 4.58. Niža Kulonska efikasnost na povišenoj temperaturi (Slika 4.58) i primećeni talog u elektrohemijskoj ćeliji nakon GS cikliranja (Slika 4.61) ukazuje da je razlaganje elektrolita na bazi $[C_2C_1C_1im][NTf_2]$ mnogo izraženije. Voltažni profil 350-tog ciklusa u pražnjenju pokazuje značajno smanjenje kapaciteta za interkalaciju litijuma i kapaciteta površinskog skladištenja. Značajno smanjenje kapaciteta površinskog skladištenja je najverovatnije zbog delimičnog blokiranja pora TiO_2 nanocevi produkto(ima) razlaganja elektrolita, koji otežava(ju) kontakt sa elektrolitom. Formirani produkt(i) razlaganja elektrolita smanjuje broj mesta na površini nanocevi za interkalaciju Li^+ jona i samim tim smanjuje i ukupni kapacitet. Velika razlika u platoima između punjenja i pražnjenja ukazuje na mogućnost formiranja filma na elektrodi, povećanje otpora prenosa naelektrisanja i povećanje otpornosti elektrolita (pre i nakon cikliranja). Individualni uticaj

svakog od ovih faktora nije obrađivan u ovoj doktorskoj disertaciji i ostaje da bude određen kako elektrohemijskim metodama (elektrohemijska impedensna spektroskopija) tako i spektroskopskim metodama (IC spektroskopija, ramanska spektroskopija).



Slika 4.61. Izgled elektrohemijske ćelije: a) pre i b) posle elektrohemijskih eksperimenata

V. IZVOD

U ovoj doktorskoj disertaciji ispitivani su elektroliti za litijum jonske baterije na bazi jonskih tečnosti i laktone. Prvi deo rada posvećen je fizičko-hemijskoj karakterizaciji binarnih smeša jonske tečnosti (JT) i laktone:

- 1-butil-3-metilimidazolijum *bis*(trifluorometilsulfonil)imid [C₄C₁im][NTf₂] + γ -butirolakton (GBL)
- 1-butil-3-metilimidazolijum *bis*(trifluorometilsulfonil)imid [C₄C₁im][NTf₂] + γ -valerolakton (GVL)
- 1-butil-3-metilimidazolijum *bis*(trifluorometilsulfonil)imid [C₄C₁im][NTf₂] + δ -valerolakton (DVL)
- 1-butil-3-metilimidazolijum *bis*(trifluorometilsulfonil)imid [C₄C₁im][NTf₂] + β -butirolakton (BBL)
- 1-butil-3-metilimidazolijum *bis*(trifluorometilsulfonil)imid [C₄C₁im][NTf₂] + ε -kapolakton (EKL)

radi pronalazjenja optimalnog laktone u cilju pronalazjenja optimalnog organskog rastvarača za primenu u litijum-jonskim baterijama.

Fizičko-hemijska karakterizacija urađena je merenjem gustina, viskoznosti, električne provodljivosti binarnih smeša u celom opsegu molskih udela i na različitim temperaturama. Poređenjem vrednosti gustina, viskoznosti i električne provodljivosti čistih komponenata utvrđeno je odlično slaganje sa vrednostima dostupnim u literaturi.

Gustine binarnih smeša JT i β -butirolaktone, γ -butirolaktone, γ -valerolaktone, δ -valerolaktone i ε -kapolaktone (BBL, GBL, GVL, DVL, EKL, respektivno) opadaju sa porastom molskog udela jonske tečnosti, x_1 . Korišćenjem eksperimentalnih vrednosti gustina izračunati su različiti volumetrijski parametri. Zaključeno je da:

- Dodatne molarne zapremine (V^E) su negativne u celom opsegu molskih udela za sve ispitivane sisteme, pri čemu se minimumi u svim ispitivanim sistemima nalaze pri x_1 od 0,35 - 0,50. Ovo ukazuje na to da su interakcije između komponenata u binarnoj smeši jače nego u slučaju čistih komponenata, odnosno da dolazi do narušavanja jon-jon interakcija između jona JT i dipol-dipol interakcija u laktoneima. Takođe, da dolazi do ugradnje relativno malih molekula laktone u međujonske šupljine JT.
- Negativne vrednosti V^E postaju manje negativne sa porastom broja ugljenikovih (C) atoma u prstenu laktone, koje mogu da budu posledica lošijeg pakovanja odnosno uklapanja molekula laktone većih dimenzija u šupljine JT.
- Vrednosti V^E najnegativnije su u slučaju binarnih smeša sa BBL i GBL. Laktoni koji poseduju manje *van der Waals*-ove zapremine (BBL i GBL) u smeši sa JT poseduju niže vrednosti V^E .
- S porastom temperature vrednosti V^E opadaju u slučaju svih ispitivanih binarnih smeša.

Na osnovu izmerenih vrednosti viskoznosti čistih komponenti i binarnih smeša može se uočiti da viskoznost svih ispitivanih tečnosti opada s temperaturom. U slučaju smeša sa laktoneima viskoznost opada u nizu EKL > DVL > GVL > GBL > BBL. Vrednosti devijacije viskoznosti ($\Delta\eta$) su negativne za sve ispitivane sisteme u celom opsegu molskih udela sa minimumom na $x_1 \approx 0,5$. Vrednosti $\Delta\eta$ rastu sa povećanjem temperature za sve ispitivane sisteme, dok se pozicija minimuma ne menja s temperaturom.

Električna provodljivost binarnih sistema je veća u slučaju binarnih smeša koje sadrže laktone sa manjim brojem C atoma. Maksimalna električna provodljivost je na $x_1 \approx 0,2$ u celom opsegu temperatura u svim ispitivanim sistemima. Uticaj viskoznosti na električnu provodljivost i *Walden*-ov zakon ukazuju da prisustvo laktone nema značajan uticaj na disocijaciju JT gde je najveći stepen jonizacije. Najveći stepen disocijacije je u smeši sa GBL.

Dodatak JT u laktone značajno smanjuje zapaljivost. Vreme samogašenja plamena svake binarne smeše JT + lakton raste sa porastom broja C atoma u prstenu laktona.

Uticao prisustva različitih laktona na određivanje elektrohemijske stabilnosti binarnih smeša primenom ciklične voltometrije ukazuje da je najstabilnija binarna smeša JT + GBL. Ciklovoltamogrami binarnih smeša JT + lakton, koje sadrže DVL i EKL ukazuju da postoji nepovratan oksidacioni proces. Ciklovoltamogrami binarnih smeša koje sadrže BBL i GVL ukazuju da se javlja reverzni proces, kao što je otvaranje i zatvaranje laktonskog prstena. Zaključuje se da je GBL u kombinaciji sa JT optimalan izbor za dalja ispitivanja.

U cilju ispitivanja uticaja dužine bočnog niza katjona JT na performanse binarnih smeša, odabrani molekularni rastvarač (GBL) kombinovan je sa 1,3-dialkilimidazolijumovim JT:

- 1-etil-3-metilimidazolijum *bis*(trifluorometilsulfonil)imid [C₂C₁im][NTf₂]
- 1-metil-3-propilimidazolijum *bis*(trifluorometilsulfonil)imid [C₃C₁im][NTf₂]
- 1-heksil-3-metilimidazolijum *bis*(trifluorometilsulfonil)imid [C₆C₁im][NTf₂]
- 1-metil-3-oktilimidazolijum *bis*(trifluorometilsulfonil)imid [C₈C₁im][NTf₂].

U cilju ispitivanja uticaja dodatne metilacije na položaju C2-imidazolijumovog katjona JT, izmerene su fizičko-hemijske karakteristike binarnih sistema sa GBL i 1,2,3-trialkilimidazolijumovim JT:

- 1-etil-2,3-dimetilimidazolijum *bis*(trifluorometilsulfonil)imid [C₂C₁C₁im][NTf₂]
- 1,2-dimetil-3-propilimidazolijum *bis*(trifluorometilsulfonil)imid [C₃C₁C₁im][NTf₂]
- 1-butil-2,3-dimetilimidazolijum *bis*(trifluorometilsulfonil)imid [C₄C₁C₁im][NTf₂]

U slučaju binarnih smeša sa 1,3-dialkilimidazolijumovim JT vrednosti V^E su negativne što ukazuje na to da su interakcije između komponenata u binarnoj smeši jače nego u slučaju čistih komponenata. Vrednosti V^E su pozitivne u slučaju binarnih smeša sa 1,2,3-trialkilimidazolijumovim JT što ukazuje na odsustvo interakcija među komponentama smeše. Na osnovu volumetrijskih ispitivanja binarnih smeša sa 1,3-dialkilimidazolijumovim JT pokazano je da se obrazuju veće međujonske šupljine u slučaju JT sa dužim bočnim nizovima usled slabijeg efekta pakovanja između katjona i anjona i time omogućavaju ugradnju molekula GBL u međujonske šupljine.

Pokazan je značajan uticaj dužine bočnog niza katjona i dodatne metilacije položaja C2-katjona jonskih tečnosti na transportna svojstva binarnih sistema. Iz navedenih ispitivanja se zaključuje da su JT sa kraćim bočnim nizom bolji kandidati za primenu u litijum jonskim baterijama zbog niže viskoznosti i više električne provodljivosti koju poseduju.

Vrednosti standardne konstante asocijacije (K_A°) su približno iste za sve sisteme osim u slučaju binarne smeše [C₂C₁im][NTf₂]/GBL u kojoj se K_A° znatno sporije menja sa temperaturom ukazujući da je taj sistem najoptimalniji za primenu u visoko-temperaturnim radnim opsezima.

Na osnovu izmerenih vrednosti električne provodljivosti i viskoznosti odabrane su dve binarne smeše: [C₂C₁im][NTf₂] + GBL i [C₂C₁C₁im][NTf₂] + GBL optimizovanog sastava za pripremu elektrolita za litijum-jonske baterije.

U binarnim smešama optimizovanog sastava je rastvorena so litijuma ($c(\text{Li}^+) = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) i dobijeni su elektroliti LiNTf₂/[C₂C₁im][NTf₂]/GBL, LiNTf₂/[C₂C₁C₁im][NTf₂]/GBL i LiNTf₂/[C₂C₁im][NTf₂]. Ovi elektroliti su testirani u kombinaciji sa anatas TiO₂ nanocevima u cilju ispitivanja performansi litijum-jonskih ćelija. Ciklovoltamogrami (CV) anatas TiO₂ nanocevi sa navedenim elektrolitima su snimljeni brzinama od (1 do 100) mV·s⁻¹

i u opsegu potencijala od (3 do 1) V u odnosu na Li/Li⁺ na sobnoj temperaturi. Pri svim brzinama skeniranja, uključujući i najveće brzine Ti⁴⁺/Ti³⁺ pojavljuju se redoks pikovi koji opisuju izuzetno brze procese interkalacije/deinterkalacije jona litijuma u TiO₂ nanocevi. Da bi se ispitaio uticaj temperature na interkalaciju litijuma u TiO₂, CV ispitivanja urađena su u opsegu temperatura od $T = (298,15 - 328,15)$ K.

Hemijski difuzioni koeficijent deinterkalacije Li⁺ iz TiO₂ nanocevi je izračunat korišćenjem jednačine ireverzibilnog elektrohemijskog procesa. Na osnovu izračunatih vrednosti difuzionih koeficijenata na $T = (298,15 - 328,15)$ K, izračunata energija aktivacije deinterkalacije Li⁺ jona iznosi 52,2 i 51,2 kJ·mol⁻¹ za LiNTf₂/[C₂C₁im][NTf₂]/GBL i LiNTf₂/[C₂C₁C₁im][NTf₂]/GBL elektrolite.

Na kraju 200-og ciklusa galvanostatskog cikliranja kapacitet interkalacije/deinterkalacije je bio 122,2/121,0 mAh·g⁻¹ u LiNTf₂/[C₂C₁im][NTf₂]/GBL elektrolitu, dok je za LiNTf₂/[C₂C₁C₁im][NTf₂]/GBL kapacitet iznosio 120,8/118,8 mAh·g⁻¹. Zaključuje se da su ovi kapaciteti vrlo visoki, uzimajući u obzir brzinu cikliranja od 3 C i teorijski kapacitet od 167,5 mAh·g⁻¹ za sastav Li_{0,5}TiO₂. U slučaju LiNTf₂/[C₂C₁im][NTf₂] kapacitet dostiže vrednost 85,2/81,0 mAh·g⁻¹ na početku galvanostatskog cikliranja, dok sve do 200-og ciklusa kapacitet opada do vrednosti 47,1 mAh·g⁻¹. Zato je na $T = 328,15$ rađeno samo sa elektrolitima koji su na bazi GBL, kod kojih se kapacitet na $T = 328,15$ značajno povećao. U slučaju LiNTf₂/[C₂C₁im][NTf₂]/GBL kapacitet je stabilizovan nakon 30 ciklusa i posle 50-og ciklusa je iznosio 230,8/221,2 mAh·g⁻¹, dok je kapacitet za LiNTf₂/[C₂C₁C₁im][NTf₂]/GBL iznosio 252,0/235,1 mAh·g⁻¹ na kraju cikliranja na $T = 328,15$ K. Nakon vraćanja na sobnu temperaturu (posle 350-og ciklusa), kapacitet je iznosio 116,9/115,8 mAh·g⁻¹ u slučaju LiNTf₂/[C₂C₁im][NTf₂]/GBL, dok je u slučaju LiNTf₂/[C₂C₁C₁im][NTf₂]/GBL kapacitet naglo opadao dok nije dostigao vrednost 48 mAh·g⁻¹. Kulonska efikasnost raste u slučaju LiNTf₂/[C₂C₁C₁im][NTf₂]/GBL i LiNTf₂/[C₂C₁im][NTf₂]. Zaključuje se da se konstantno stvara film u slučaju LiNTf₂/[C₂C₁C₁im][NTf₂]/GBL nakon vraćanja na sobnu temperaturu posle zagrevanja na $T = 328,15$ K i da se tokom daljeg cikliranja sve više elektrolit razlaže formirajući film koji sprečava dalje razlaganje elektrolita.

Pokazano je da katjon [C₂C₁im]⁺ u većoj meri stabilizuje molekul GBL u odnosu na katjon [C₂C₁C₁im]⁺. Elektrohemijским eksperimentima i simulacijama molekulske dinamike pokazano je da se u slučaju elektrolita LiNTf₂/[C₂C₁im][NTf₂]/GBL elektronska gustina na karbonilnom kiseoniku GBL smanjuje, onemogućavajući formiranje kompleksa između GBL i jona litijuma (koji bi mogao dovesti do raspada elektrolita). Zaključuje se da GBL utiče na smanjenje potencijala za redukciju protona u slučaju LiNTf₂/[C₂C₁im][NTf₂]/GBL elektrolita, dok je [C₂C₁im]⁺ katjon stabilizovan molekulom GBL.

Na osnovu svega navedenog, zaključuje se da se kombinacijom jonskih tečnosti i laktone dobijaju elektroliti smanjene viskoznosti, povećane električne provodljivosti, povećane termičke stabilnosti usled međusobnog stabilizacionog efekta laktone na imidazolijumove jonske tečnosti. Kao krajnji zaključak ove teze proizilazi da binarne smeše jonske tečnosti i laktone imaju perspektivnu primenu u vidu elektrolita litijum-jonskih baterija.

VI. SUMMARY

In this doctoral thesis, electrolytes from lithium ion batteries based on ionic liquids (ILs) and lactones were investigated. The first part deals with the physico-chemical characterization of binary mixtures containing ionic liquid and different lactones:

- 1-butyl-3-methylimidazolium *bis*(trifluoromethylsulfonyl)imide [C₄C₁im][NTf₂] + γ -butyrolactone (GBL)
- 1-butyl-3-methylimidazolium *bis*(trifluoromethylsulfonyl)imide [C₄C₁im][NTf₂] + γ -valerolactone (GVL)
- 1-butyl-3-methylimidazolium *bis*(trifluoromethylsulfonyl)imide [C₄C₁im][NTf₂] + δ -valerolactone (DVL)
- 1-butyl-3-methylimidazolium *bis*(trifluoromethylsulfonyl)imide [C₄C₁im][NTf₂] + β -butyrolactone (BBL)
- 1-butyl-3-methylimidazolium *bis*(trifluoromethylsulfonyl)imide [C₄C₁im][NTf₂] + ϵ -caprolactone (EKL)

to find the optimal molecular solvent for application in lithium-ion batteries.

Physico-chemical characterization was performed by measuring the density, viscosity and electrical conductivity of binary mixtures in the entire range of mole fractions and at different temperatures. By comparing the density, viscosity and conductivity of pure components, excellent agreement with the values available in the literature was found.

Densities of binary mixtures based on IL and β -butyrolactone, γ -butyrolactone, γ -valerolactone, δ -valerolactone and ϵ -caprolactone (BBL, GBL, GVL, DVL, EKL, respectively) decrease with IL mole fraction increase, x_1 . Using the experimental values of density, different volumetric parameters were calculated. From these results is concluded that:

- Excess molar volumes (V^E) are negative in the whole composition range for all investigated binary systems, with minimum around IL mole fraction x_1 from 0.35 – 0.50. This indicates that the interactions between the components in the binary mixture are stronger than in the case of pure components, with a breakdown of ion-ion interactions between ions of IL and dipole-dipole interactions in lactones. As well, it leads to incorporation of relatively small lactone molecules in holes between ions of IL.
- The negative values of V^E become less negative with increasing number of carbon (C) atoms in lactone ring, which could be the consequence of the worst packing effect of larger lactone molecules into holes of IL.
- Values of V^E are the most negative in the case of the binary mixtures with BBL and GBL. Lactones which has lower *van der Waals* volumes (BBL and GBL) in mixture with IL has lower V^E values.
- By temperature increase values of V^E decrease in the case of all investigated binary mixtures.

Based on obtained viscosity values of pure components and binary mixtures, could be noticed that the viscosity of all measured liquids decreases with temperature. In binary mixtures, viscosity decrease following the trend: EKL > DVL > GVL > GBL > BBL. Viscosity deviation ($\Delta\eta$) is negative for all investigated systems in the whole composition range with a minimum at $x_1 \approx 0,5$. Values of $\Delta\eta$ increase with temperature for all systems, while the position of the minimum does not change significantly with the temperature.

The electrical conductivity of binary mixtures is higher in case of those containing lactones with the lower number of C atoms. The electrical conductivity maximum is at $x_1 \approx 0,2$ in the whole investigated temperature range in every binary system. Influence of viscosity on electrical conductivity and *Walden* law indicate that presence of lactones does not have a significant effect on IL dissociation, where is the highest ionicity. The highest degree of dissociation is presented in mixture with GBL.

Addition of IL into lactone significantly reduces the flammability of every investigated binary mixture. Time of self-extinguishing for every binary mixture increases with an increase of C atoms in lactones ring.

Influence of different lactones presence was investigated through a determination of binary mixtures electrochemical stability with cyclic voltammetry, indicating that the most stable binary mixture is IL + GBL. Cyclic voltammograms for binary mixtures IL + lactone, which contains DVL and EKL indicate that exists the irreversible oxidation process. Cyclic voltammograms for binary mixtures with BBL or GVL indicate that exists the reversible process, like opening and closing of the lactone ring. It can be concluded that lactone GBL in combination with IL is the optimal choice for further investigations.

In order to investigate the influence of alkyl side length which is on IL cation on binary mixture performances, selected lactone (GBL) was combined with 1,3-dialkylimidazolium ILs:

- 1-ethyl-3-methylimidazolium *bis*(trifluoromethylsulfonyl)imide [C₂C₁im][NTf₂]
- 1-methyl-3-propylimidazolium *bis*(trifluoromethylsulfonyl)imide [C₃C₁im][NTf₂]
- 1-hexyl-3-methylimidazolium *bis*(trifluoromethylsulfonyl)imide [C₆C₁im][NTf₂]
- 1-methyl-3-octylimidazolium *bis*(trifluoromethylsulfonyl)imide [C₈C₁im][NTf₂].

In order to investigate the influence of additional methylation on C2-position of imidazolium IL, the physico-chemical properties of binary mixtures were determined with GBL and 1,2,3-trialkylimidazolium ILs:

- 1-ethyl-2,3-dimethylimidazolium *bis*(trifluoromethylsulfonyl)imide [C₂C₁C₁im][NTf₂]
- 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium *bis*(trifluoromethylsulfonyl)imide [C₃C₁C₁im][NTf₂]
- 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium *bis*(trifluoromethylsulfonyl)imide [C₄C₁C₁im][NTf₂]

In the case of binary mixtures with 1,3-dialkylimidazolium ILs values for V^E are negative indicating that interactions between components in the binary mixture are stronger than in the pure compound. Values for V^E are positive in the case of binary mixtures with 1,2,3-trialkylimidazolium ILs indicating that in these binary mixtures is a present absence of interactions between components of the mixture. Based on the volumetric investigations of binary mixtures with 1,3-dialkylimidazolium ILs, it is shown that bigger holes between ions are formed in case of ILs with longer alkyl chain length. It is due to weaker packing effect between cation and anion, allowing the incorporation of GBL molecule into ionic holes.

It is presented significant effect of alkyl chain length as well the influence of additional methylation C2-position of imidazolium IL on transport properties of binary mixtures. From the above mentioned investigations, it is concluded that ILs with shorter alkyl chains are more appropriate candidates for application in lithium-ion batteries due to their lower viscosity and higher electrical conductivity.

Values of the standard constant of association (K_A°) are almost the same for all investigated ILs, except in the case for binary mixture [C₂C₁im][NTf₂]/GBL in which K_A° significantly slower changes with temperature, indicating that this system is suitable and optimal for applications in extended high-temperature working range.

Based on electrical conductivity and viscosity measurements, the two binary mixtures were selected: [C₂C₁im][NTf₂] + GBL and [C₂C₁C₁im][NTf₂] + GBL with optimized composition for preparation of electrolyte for lithium-ion batteries.

In binary mixtures with optimized composition is dissolved lithium salt ($c(\text{Li}^+) = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) and electrolytes LiNTf₂/[C₂C₁im][NTf₂]/GBL, LiNTf₂/[C₂C₁C₁im][NTf₂]/GBL

and $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ were obtained. These electrolytes are tested in combination with anatase TiO_2 nanotubes in order to investigate performances of lithium-ion cells. Cyclo voltammograms for anatase TiO_2 nanotubes with mentioned electrolytes were recorded at rates of (1 to 100) $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ and in the potential range of (3 to 1) V versus Li/Li^+ at room temperature. At all scan rates, including the highest, $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ redox peaks appear designating extremely fast intercalation/deintercalation processes of lithium ion into TiO_2 nanotubes. In order to examine the influence of the temperature on the lithium intercalation in TiO_2 , the cyclovoltametric tests were performed at a temperature range of $T = (298.15 - 328.15)$ K.

The chemical diffusion coefficients of Li^+ deintercalation from TiO_2 nanotubes were calculated using the equation of an irreversible electrochemical process. Based on the calculated values of the diffusion coefficients at four different temperatures, the activation energy of the extraction of the lithium ions can be calculated and the calculated activation energy are 52.2 and 51.2 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ and $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ electrolytes.

At the end of 200th cycle of galvanostatic cycling, the intercalation/deintercalation capacity was 122.2/121.0 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ in $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ electrolyte, while for $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ capacity amounted 120.8/118.8 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. It could be concluded that these capacities are very high, considering the 3C rate and the theoretical capacity of 167.5 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ for the composition $\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_2$. In the case of $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ capacity reaches the value 85.2/81.0 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at the beginning of galvanostatic cycling, while to 200th cycle capacity decreased to value 47.1 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Because of that are done only measurements for GBL based electrolytes at a higher temperature, $T = 328.15$, where the capacity at $T = 328.15$ significantly increased. In the case of $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ capacity was stabilised after 30 cycles and after 50th cycle amounted 230.8/221.2 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$, while capacity for $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ amounted 252.0/235.1 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ at the end of the cycling at $T = 328.15$ K. After returning back to the room temperature (after 350th cycle), capacity amounted 116.9/115.8 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ in case $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$, while in the $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ electrolyte capacity rapidly declining until it reached value 48 $\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$. Coulombic efficiency increase for $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ and $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$. It can be concluded that the film is constantly forming in the case of $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ electrolyte, after returning to room temperature from an elevated temperature, $T = 328.15$ K. Also, could be concluded that electrolyte is decomposed during cycling, forming the film which sve više elektrolit razlaže formirajući film which prevents further degradation of electrolyte.

It is shown that cation $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]^+$ in greater amount stabilize GBL molecule in comparison with cation $[\text{C}_2\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]^+$. Electrochemical experiments as well molecular dynamics simulations show that in the case for $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$ electronic density decreases at carbonile oxygen GBL, disabling formation of complex between GBL and lithium ion (which could lead to degradation of electrolyte). It could be concluded that GBL presence influence decrease of potential for proton reduction in electrolyte $\text{LiNTf}_2/[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]/\text{GBL}$, while is $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]^+$ cation stabilized with GBL molecule.

Based on all of the above mentioned, it is concluded that a combination of ionic liquid and lactone could be obtained electrolytes with lower viscosity, higher electrical conductivity, improved thermal stability due to stabilization effect of lactone on imidazolium based ionic liquids. As a resulting conclusion from this thesis arises that binary mixtures based on ionic liquids and lactones have a promising application as electrolytes for lithium-ion batteries.

VII. LITERATURA

- [1] M. Winter, R. J. Brodd, What are batteries, fuel cells and supercapacitors? *Chem. Rev.* 104 (2004) 4245–4270.
- [2] R. Dell, D. A. J. Rand, Understanding batteries, Royal Society of Chemistry, *Cambridge*, (2001).
- [3] C. Glaize, Lithium batteries and other electrochemical storage systems, ISTE Ltd/John Wiley and Sons Inc, Hoboken, *New York, USA*, (2013).
- [4] D. A. J. Rand, Ronald Dell, Understanding Batteries, prva edicija, The Royal Society of Chemistry (2001).
- [5] V. Srinivasan, D. Hafemeister, B. Levi, M. Levine, P. Schwartz, Batteries for Vehicular Applications: AIP (2008) 283–296.
- [6] J. Xu, H. R. Thomas, R. W. Francis, K. R. Lum, J. Wang, B. Liang, A review of processes and technologies for the recycling of lithium-ion secondary batteries, *J. Power Sources*, 177 (2008) 512–527.
- [7] N. Takami, M. Sekino, T. Ohsaki, M. Kanda, M. Yamamoto, New thin lithium-ion batteries using a liquid electrolyte with thermal stability, *J. Power Sources*, 97–98 (2001) 677–680.
- [8] X. Wang, G. Gaustad, C. W. Babbitt, K. Richa, Economies of scale for future lithium-ion battery recycling infrastructure, *Resour. Conserv. Recy.* 83 (2014) 53–62.
- [9] H. Srour, N. Giroud, H. Rouault, C. C. Santini, Ionic liquids: Potential electrolytes for lithium ion batteries, *ECS Trans.* 41 (2012) 23–28.
- [10] T. Tsuda, C. L. Hussey, Electrochemical Applications of Room-Temperature Ionic Liquids, *Electrochem. Soc. Interf.* 16 (2007) 42–49.
- [11] Z. -B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, Cyclic quaternary ammonium ionic liquids with perfluoroalkyltrifluoroborates: synthesis, characterization, and properties, *Chem. Eur. J.* 12 (2006) 2196–2212.
- [12] V. R. Koch, C. Nanjundiah, G. B. Appetecchi, B. Scrosati, The interfacial stability of Li with two new solvent-free ionic liquids: 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium imide and methide, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 116–118.
- [13] S. Seki, Y. Mita, H. Tokuda, Y. Ohno, Y. Kobayashi, A. Usami, M. Watanabe, N. Terada, H. Miyashiro, Effects of alkyl chain in imidazolium-type room-temperature ionic liquids as lithium secondary battery electrolytes, *Electrochem. Solid State Lett.* 10 (2007) 237–240.

- [14] S. Seki, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, Y. Ohno, A. Usami, Y. Mita, N. Kihira, M. Watanabe, N. Terada, Lithium secondary batteries using modified-imidazolium room-temperature ionic liquid, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 10228–10230.
- [15] H. Srour, L. Chancelier, E. Bolimowska, T. Gutel, S. Mailley, H. Rouault, C. C. Santini, Ionic liquid-based electrolytes for lithium-ion batteries: review of performances of various electrode systems, *J. Appl. Electrochem.* 46 (2016) 149–155.
- [16] C. Yan, L. Zaijun, Z. Hailang, F. Yinjun, F. Xu, L. Junkang, 1-alkyl-2,3-dimethylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquids as highly safe electrolyte for Li/LiFePO₄ battery, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 4728–4733.
- [17] S. Seki, N. Serizawa, K. Takei, S. Tsuzuki, Y. Umebayashi, Y. Katayama, T. Miura, K. Dokkoe, M. Watanabee, Effects of non-equimolar lithium salt glyme solvate ionic liquid on the control of interfacial degradation in lithium secondary batteries, *RSC. Adv.* 4 (2016) 1–3.
- [18] M. J. Earle, K. R. Seddon, Ionic liquids: Green solvents for the future, American Chemical Society, DC, *Washington*, (2002).
- [19] J. Kalhoff, G. G. Eshetu, D. Bresser, S. Passerini, Safer electrolytes for lithium-ion batteries: State of the art and perspectives, *Chem. Sus. Chem.* 8 (2015) 2154–2175.
- [20] J. S. Wilkes, A short history of ionic liquids-molten salts to neoteric solvents, *Green Chem.* 4 (2002) 73–76.
- [21] J. F. Brennecke, R. D. Rogers, K. R. Seddon, Ionic liquids, četvrta edicija, ACS Symposium series, American chemical society, *Washington*, (2007) 13–15.
- [22] A. V. Blokhin, Y. U. Paulechka, A. A. Strechan, G. J. Kabo, Physicochemical Properties, Structure, and Conformations of 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide [C₄mim]NTf₂ Ionic Liquid, *J. Phys. Chem. B*, 112 (2008) 4357–4364.
- [23] F. Endres, S. Z. El Abedinw, Air and water stable ionic liquids in physical chemistry, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 2101–2116.
- [24] S. V. Dzyuba, R. A. Bartsch, Influence of Structural Variations in 1-Alkyl(aralkyl)-3-Methylimidazolium Hexafluorophosphates and Bis(trifluoromethylsulfonyl) imides on Physical Properties of the Ionic Liquids, *Chem. Phys. Chem.* 3 (2002) 161–166.
- [25] K. J. Baranyai, G. B. Deacon, D. R. MacFarlane, J. M. Pringle, J. L. Scott, Thermal degradation of ionic liquids at elevated temperatures, *Aust. J. Chem.* 57 (2004) 145–147.
- [26] M. J. Earle, J. Esperanca, M. A. Gilea, J. N. C. Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, The distillation and volatility of ionic liquids, *Nature*, 439 (2006) 831–834.

- [27] M. A. A. Rocha, M. Bastos, J. A. P. Coutinho, L. M. N. B. F. Santos, Heat capacities at 298.15 K of the extended $[C_nC_{1im}][NTf_2]$ ionic liquid series, *J. Chem. Thermodyn.* 53 (2012) 140–143.
- [28] S. Chun, S. V. Dzyuba, R. A. Bartsch, Influence of structural variations in room-temperature ionic liquids on the selectivity and efficiency of competitive alkali metal salt extraction by a crown ether, *Anal. Chem.* 73 (2001) 3737–3741.
- [29] M. Koel, Ionic liquids in Chemical Analysis. Taylor & Francis Group, CRC, New York, USA, (2009).
- [30] C. Han, G. Yu, L. Wen, D. Zhao, C. Asumana, X. Chen, Data and QSPR study for viscosity of imidazolium-based ionic liquids, *Fluid Phase Equilib.* 300 (2011) 95–104.
- [31] L. Weiwe, C. Ligayan, Z. Yumei, W. Huaping, Y. Mingfang, The physical properties of aqueous solution of room temperature ionic liquids basen on imidazolium: Database and evaluation, *J. Mol. Liq.* 140 (2008) 68–72.
- [32] M. Shamsipur, M. A. A. Beigi, M. Teymouri, S. M. Pourmortazavi, M. Irandoust, Physical and electrochemical properties of ionic liquids 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate and 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide, *J. Mol. Liq.* 157 (2010) 43–50.
- [33] S. Feng, G. A. Voth, Molecular dynamics simulations of imidazolium-based ionic liquid/water mixtures: Alkyl side chain length and anion effects, *Fluid Phase Equilib.* 294 (2010) 148–156.
- [34] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, M. Watanabe, Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 1. Variation of anionic species, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 16593–16600.
- [35] H. Tokuda, K. Hayamizu, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, M. Watanabe, Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 2. Variation of alkyl chain length in imidazolium cation, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 6103–6110.
- [36] H. Tokuda, K. Ishii, M. A. B. H. Susan, S. Tsuzuki, K. Hayamizu, M. Watanabe, Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 3. Variation of cationic structures, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 2833–2839.
- [37] K. R. Seddon, A. Stark, M. J. Torres, Influence of chloride water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 2275–2287.
- [38] C. Shen, X. Li, Y. Lu, C. Li, Effect of ionic liquid 1-methylimidazolium chloride on the vapour liquid equilibrium of water, methanol, ethanol, and (water + ethanol) mixture, *J. Chem. Thermodyn.* 43 (2011) 1748–1753.

- [39] O. O. Okoturo, T. J. Vander Noot, Temperature dependence of viscosity for room temperature ionic liquids, *J. Electroanal. Chem.* 568 (2004) 167–181.
- [40] A. Berthod, B. S. Carda, Use of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate in countercurrent chromatography, *Anal. Bioanal. Chem.* 380 (2004) 168–177.
- [41] M. Vraneš, N. Zec, A. Tot, S. Papović, S. Dožić, S. Gadžurić, Density, electrical conductivity, viscosity and excess properties of 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide + propylene carbonate binary mixtures, *J. Chem. Thermodyn.* 68 (2014) 98–108.
- [42] E. I. Rogers, B. Šljukić, C. Hardacre, R. G. Compton, Electrochemistry in room-temperature ionic liquids: potential windows at mercury electrodes, *J. Chem. Eng. Data*, 54 (2009) 2049–2053.
- [43] P. A. Z. Suarez, C. S. Consorti, R. F. de Souza, J. Dupont, R. S. Gonçalves, Electrochemical behavior of vitreous glass carbon and platinum electrodes in the ionic liquid 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium trifluoroacetate, *J. Braz. Chem. Soc.* 13 (2002) 106–109.
- [44] P. C. Howlett, E. I. Izgorodina, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, Electrochemistry at negative potentials in bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ionic liquids, *Z. Phys. Chem.* 220 (2006) 1483–1498.
- [45] C. Zhao, G. Burrell, A. A. J. Torriero, F. Separovic, N. F. Dunlop, D. R. MacFarlane, A. M. Bond, Electrochemistry of room temperature protic ionic liquids, *J. Phys. Chem. B*, 112 (2008) 6923–6936.
- [46] T. Sato, G. Masuda, K. Takagi, Electrochemical Properties of Novel Ionic Liquids for Electric Double Layer Capacitor Applications, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 3603–3611.
- [47] A. M. O'Mahony, D. S. Silvester, L. Aldous, C. Hardacre, R. G. Compton, Effect of water on the electrochemical window and potential limits of room-temperature ionic liquids, *J. Chem. Eng. Data*, 53 (2008) 2884–2891.
- [48] M. Vraneš, N. Cvjetičanin, S. Papović, B. Šarac, I. Prislán, P. Megušar, S. Gadžurić, M. Bešter-Rogač, Electrical, electrochemical and thermal properties of the ionic liquid + lactone binary mixtures as the potential electrolytes for lithium-ion batteries, *J. Mol. Liq.* 243 (2017) 52–60.
- [49] M. Hayyan, F. S. Mjalli, M. A. Hashim, I. M. Al Nashef, T. X. Mei, Investigating the electrochemical windows of ionic liquids, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 106–112.
- [50] J. D. Holbrey, K. R. Seddon, The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals, *Dalton Trans.* 13 (1999) 2133–2140.

- [51] A. E. Visser, J. D. Holbrey, R. D. Rogers, Hydrophobic ionic liquids incorporating *N*-alkylisoquinolinium cations and their utilization in liquid–liquid separations, *Chem. Commun.* 23 (2001) 2484–2485.
- [52] S. V. Dzyuba, R. A. Bartsch, New room-temperature ionic liquids with C₂-symmetrical imidazolium cations, *Chem. Commun.* 16 (2001) 1466–1467.
- [53] R. Hayes, G. G. Warr, R. Atkin, Structure and nanostructure in ionic liquids, *Chem. Rev.* 115 (2015) 6357–6426.
- [54] A. R. Katritzky, A. Lomaka, R. Petrukhin, R. Jain, M. Karelson, A. E. Visser, R. D. Rogers, The Present Utility and Future Potential for Medicinal Chemistry of QSAR/QSPR with Whole Molecule Descriptors, *J. Comp. Info. Comp. Sci.* 41 (2002) 71–74.
- [55] S. M. Murray, R. A. O’Brien, K. M. Mattson, C. Ceccarelli, R. E. Sykora, K. N. West, J. H. Davis, The Fluid-Mosaic Model, Homeoviscous Adaptation, and Ionic Liquids: Dramatic lowering of the melting point by side-chain unsaturation, *Angew. Chem. Int. Ed.* 49 (2010) 2755–2758.
- [56] M. Sinensky, Homeoviscous adaptation - a homeostatic process that regulates the viscosity of membrane lipids in *Escherichia coli*, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 71 (1974) 522–525.
- [57] I. Lopez-Martin, E. Burello, P. N. Davey, K. R. Seddon, G. Rothenberg, Anion and cation effects on imidazolium salt melting points: A descriptor modelling study, *Chem. Phys. Chem.* 8 (2007) 690–695.
- [58] A. E. Bradley, C. Hardacre, J. D. Holbrey, S. E. J. Johnston, M. McMath, M. Nieuwenhuyzen, Small-Angle X-ray scattering studies of liquid crystalline 1-Alkyl-3-methylimidazolium salts, *Chem. Mater.* 14 (2002) 629–635.
- [59] C. M. Gordon, J. D. Holbrey, A. R. Kennedy, K. R. J. Seddon, Ionic liquid crystals: hexafluorophosphate salts, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 2627–2636.
- [60] L. C. Branco, J. N. Rosa, J. J. Moura Ramos, C. A. M. Alfonso, Preparation and characterization of new room temperature ionic liquids, *Chem. Eur. J.* 8 (2002) 3671–3677.
- [61] C. Cho, T. P. T. Pham, Y. Jeon, Y. Yun, Influence of anions on the toxic effects of ionic liquids to a phytoplankton *Selenastrum capricornutum*, *Green Chem.* 10 (2008) 67–72.
- [62] M. Matzke, S. Stolte, K. Thiele, T. Juffernholz, J. Arning, J. Ranke, U. Welz-Biermann, B. Jastorff, The influence of anion species on the toxicity of 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids observed in an (eco)toxicological test battery, *Green Chem.* 9 (2007) 1198–1207.
- [63] K. Radošević, M. Cvjetko, N. Kopjar, R. Novak, J. Dumić, V. Gaurina-Srček, In vitro cytotoxicity assessment of imidazolium ionic liquids: biological effects in fish Channel Cat fish Ovary (CCO) cell line, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 92 (2013) 112–118.

- [64] J. Ranke, K. Molter, F. Stock, U. Bottin-Weber, J. Poczobutt, J. Hoffmann, B. Ondruschka, J. Filser, B. Jastorff, Biological effects of imidazolium ionic liquids with varying chain lengths in acute *Vibrio fischeri* and WST-1 cell viability assays, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 58 (2004) 396–404.
- [65] J. Ranke, A. Müller, U. Bottin-Weber, F. Stock, S. Stolte, J. Arning, R. Störman, B. Jastroff, Lipophilicity parameters for ionic liquid cations and their correlation to *in vitro* cytotoxicity, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 67 (2007) 430–438.
- [66] D. J. Couling, R. J. Bernot, K. M. Docherty, J. K. Dixon, E. J. Maginn, Assessing the factors responsible for ionic liquid toxicity to aquatic organisms via quantitative structure property relationship modeling, *Green Chem.* 8 (2006) 82–90.
- [67] S. Stolte, J. Arning, U. Bottin-Weber, A. Müller, W. R. Pitner, U. Welz-Biermann, B. Jastroff, J. Ranke, Effects of different head groups and functionalised side chains on the cytotoxicity of ionic liquids, *Green Chem.* 9 (2007) 760–767.
- [68] S. Stolte, J. Arning, U. Bottin-Weber, A. Müller, W. R. Pitner, U. Welz-Biermann, B. Jastroff, J. Ranke, Effects of different head groups and functionalised side chains on the cytotoxicity of ionic liquids, *Green Chem.* 9 (2007) 760–767.
- [69] P. Luis, I. Ortiz, R. Aldaco, A. Irabien, A novel group contribution method in the development of a QSAR for predicting the toxicity (*Vibrio fischeri* EC50) of ionic liquids, *Ecotox Environ. Safe.* 67 (2007) 423–429.
- [70] P. A. Hunt, B. Kirchner, T. Welton, Characterising the electronic structure of ionic liquids: An examination of the 1-butyl-3-methylimidazolium chloride ion pair, *Chem. Europ. J.* 12 (2006) 6762–6775.
- [71] A. Aggarwal, N. L. Lancaster, A. R. Sethi, T. Welton, The role of hydrogen bonding in controlling the selectivity of *Diels-Alder* reactions in room temperature ionic liquids, *Green Chem.* 4 (2002) 517–520.
- [72] V. Znamenskiy, M. N. Kobrak, Molecular Dynamics Study of Polarity in Room-Temperature Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 1075–1079.
- [73] P. A. Hunt, C. R. Ashworth, P. P. Matthews, Hydrogen bonding in ionic liquids, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 1257–1288.
- [74] S. G. Raju, S. Balasubramanian, Role of cation symmetry in intermolecular structure and dynamics of room temperature ionic liquids: Simulation studies, *J. Phys. Chem. B*, 114 (2010) 6455–6463.
- [75] K. Iwata, H. Okajima, S. Saha, H.-O. Hamaguchi, Local structure formation in alkyl-imidazolium-based ionic liquids as revealed by linear and nonlinear Raman spectroscopy, *Acc. Chem. Resm.* 40 (2007) 1174–1181.

- [76] J. J. Golding, D. R. MacFarlane, L. Spiccia, M. Forsyth, B. W. Skelton, A. H. White, Weak intermolecular interactions in sulfonamide salts: structure of 1-ethyl-2-methyl-3-benzyl imidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl]amide, *Chem. Commun.* 15 (1998) 1593–1599.
- [77] V. Kemper, B. Kirchner, The role of hydrogen atoms in interactions involving imidazolium-based ionic liquids, *J. Mol. Struct.* 972 (2010) 22–34.
- [78] F. Malberg, A. S. Pensado B. Kirchner, The bulk and the gas phase of 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate: Dispersion interaction makes the difference, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 12079–12082.
- [79] Y. Umabayashi, H. Hamano, S. Tsuzuki, J. N. Canongia Lopes, A. A. H. Pádua, Y. Kameda, S. Kohara, T. Yamaguchi, K. Fujii, S. I. Ishiguro, Dependence of the conformational isomerism in 1-n-butyl-3-methylimidazolium ionic liquids on the nature of the halide anion, *J. Phys. Chem. B*, 114 (2010) 11715–11724.
- [80] R. P. Matthews, T. Welton, P. A. Hunt, Competitive pi interactions and hydrogen bonding within imidazolium ionic liquids, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 3238–3253.
- [81] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, M. Nieuwenhuysen, S. Johnson, K. R. Seddon, R. D. Rogers, Crystal polymorphism in 1-butyl-3-methylimidazolium halides: Supporting ionic liquid formation by inhibition of crystallization, *Chem. Commun.* 14 (2003) 1636–1637.
- [82] M. Thomas, M. Brehm, O. Holloczki, B. Kirchner, How can a carbene be active in an ionic liquid? *Chem. Eur. J.* 20 (2014) 1622–1629.
- [83] I. Skarmoutsos, D. Dellis, R. P. Matthews, T. Welton, P. A. Hunt, Hydrogen bonding in 1-butyl- and 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquids, *J. Phys. Chem. B*, 116 (2012) 4921–4933.
- [84] U. Adhikari, S. Scheiner, Magnitude and mechanism of charge enhancement of CH \cdots O hydrogen bonds, *J. Phys. Chem. A*, 117 (2013) 10551–10562.
- [85] D. Mani, E. Arunan, The X-C \cdots Y (X = O/F, Y = O/S/F/Cl/Br/N/P) 'carbon bond' and hydrophobic interactions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 14377–14383.
- [86] S. P. Thomas, M. S. Pavan, T. N. G. Row, Experimental evidence for 'carbon bonding' in the solid state from charge density analysis, *Chem. Commun.* 50 (2014) 49–51.
- [87] P. Hunt, Why does a reduction in hydrogen bonding lead to an increase in viscosity for the 1-Butyl-2,3-dimethyl-imidazolium-based ionic liquids? *J. Phys. Chem. B*, 111 (2007) 4844–4853.
- [88] K. Noack, P. S. Schultz, N. Paape, J. Kiefer, P. Wasserscheid, A. Leipertz, The role of the C–2 position in interionic interactions of imidazolium based ionic liquids: a vibrational and NMR spectroscopic study, *AIP Conf. Proc.* 1267 (2010) 679.

- [89] A. Haas, Ch. Klare, P. Betz, J. Bruckmann, C. Krüger, Y.-H. Tsay, F. Aubke, Acyclic sulfur-nitrogen compounds. Syntheses and crystal and molecular structures of *bis*((trifluoromethyl)sulfonyl)amine ((CF₃SO₂)₂NH), magnesium hexaaquo *bis*((trifluoromethyl)sulfonyl)amide dihydrate ([Mg(H₂O)₆][(CF₃SO₂)₂N]₂·2H₂O), and *bis*(bis(fluorosulfonyl)amino)sulfur ((FSO₂)₂NSN(SO₂F)₂), *Inorg. Chem.* 35 (1996) 1918–1925.
- [90] P. Bonhôte, A. -P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts, *Inorg. Chem.* 35 (1996) 1168–1178.
- [91] Y. U. Paulechka, G. J. Kabo, V. N. Emel'yanenko, Structure, conformations, vibrations, and ideal-gas properties of 1-Alkyl-3-methylimidazolium *bis*(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic pairs and constituent ions, *J. Phys. Chem. B*, 112 (2008) 15708–15717.
- [92] A. Webber, Conductivity and Viscosity of Solutions of LiCF₃SO₃, Li(CF₃SO₂)₂N, and Their Mixtures, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 2586–2590.
- [93] D. Benrabah, R. Arnaud, J.-Y. Sanchez, Comparative ab initio calculations on several salts, *Electrochim. Acta*, 40 (1995) 2437–2443.
- [94] J. N. Canongia Lopes, K. Shimizu, A. A. H. Pádua, Y. Umebayashi, S. Fukuda, K. Fujii, S.-I. Ishiguro, A tale of two ions: The conformational landscapes of *bis*(trifluoromethanesulfonyl)amide and *N,N*-dialkylpyrrolidinium, *J. Phys. Chem. B*, 112 (2008) 1465–1472.
- [95] K. Xu, Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4303–4418.
- [96] J. Kalhoff, D. Bresser, M. Bolloli, F. Alloin, J.-Y. Sanchez, S. Passerini, Enabling LiTFSI-based Electrolytes for Safer Lithium-Ion Batteries by Using Linear Fluorinated Carbonates as (Co)Solvent, *Chem. Sus. Chem.* 7 (2014) 2939–2946.
- [97] P. Walden, Elektrochemienicht wassriger L^ösungen, *Chem. Zentralbl.* 85 (1914) 1800.
- [98] R. Zarrougui, M. Dhahbi, D. Lemordant, Volumetric properties of ethylammonium nitrate + γ -butyrolactone binary systems: solvation phenomena from density and Raman spectroscopy, *J. Solution Chem.* 39 (2010) 1531–1548.
- [99] F. H. Hurley, Electrodeposition of Aluminum, US Pat. 4446331 (1948).
- [100] F. H. Hurley, T. P. Wier, The electrodeposition of aluminium from nonaqueous solutions at room temperature, *J. Electrochem. Soc.* 98 (1951) 207–212.
- [101] F. H. Hurley, T. P. Wier, Electrodeposition of metals from fused quaternary ammonium salts, *J. Electrochem. Soc.* 98 (1951) 203–206.

- [102] R. J. Gale, B. Gilbert, R. A. Osteryoung, Raman spectra of molten aluminum chloride: 1-butylpyridinium chloride systems at ambient temperatures, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2728–2729.
- [103] J. Robinson, R. A. Osteryoung, An electrochemical and spectroscopic study of some aromatic hydrocarbons in the room temperature molten salt system aluminum chloride-1-butylpyridinium chloride, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 323–327.
- [104] R. J. Gale, R. A. Osteryoung, Potentiometric investigation of dialuminum heptachloride formation in aluminum chloride-1-butylpyridinium chloride mixtures, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 1603–1605.
- [105] J. S. Wilkes, C. L. Hussey, Selection of cations for ambient temperature chloroaluminate molten salts using MNDO molecular orbital calculations, FJSRL-TR-82-0002, Frank J. Seiler Research Laboratory Technical Report (1982).
- [106] T. J. Melton, J. Joyce, J. T. Maloy, J. A. Boon, J. S. Wilkes, Electrochemical studies of sodium chloride as a Lewis buffer for room temperature chloroaluminate molten salts, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 3865–3869.
- [107] R. T. Carlin, R. A. Osteryoung, Aluminum anodization in a basic ambient temperature molten salt, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 1409–1415.
- [108] T. P. Moffat, Electrodeposition of Al-Cr metallic glasses, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) L115–L117.
- [109] M. R. Ali, A. Nishikata, T. Tsuru, Electrodeposition of aluminium-chromium alloys from AlCl₃-BPC melt and its corrosion and high temperature oxidation behaviors, *Electrochim. Acta*, 42 (1997) 2347–2351.
- [110] G. R. Stafford, The electrodeposition of Al₃Ti from chloroaluminate electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 945–953.
- [111] T. Tsuda, C. L. Hussey, G. R. Stafford, Electrodeposition of Al-Mo alloys from the Lewis acidic aluminum chloride-1-ethyl-3-methylimidazolium chloride molten salt, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) 379–384.
- [112] G. R. Stafford, The electrodeposition of an aluminum-manganese metallic glass from molten salts, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 635–639.
- [113] Q. X. Liu, S. Zein El Abedin, F. Endres, Electroplating of mild steel by aluminium in the first generation ionic liquid, green alternative to commercial Al-plating in organic solvents, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2006) 1352–1356.

- [114] T. Jiang, M. J. Chollier, G. Dube, A. Lasia, G. M. Brisard, Studies on the $\text{AlCl}_3/\text{dimethylsulfone}$ (DMSO_2) electrolytes for the aluminum deposition processes, *Surf. Coat. Technol.* 201 (**2006**) 6309–6317.
- [115] J. R. Sanders, E. H. Ward, C. L. Hussey, Aluminum bromide-1-methyl-3-ethylimidazolium bromide ionic liquid, *J. Electrochem. Soc.* 133 (**1986**) 325–330.
- [116] S. D. Williams, J. P. Schoebrechts, J. C. Selkirk, G. A. Mamantov, A new room temperature molten salt solvent system: organic cation tetrachloroborates, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (**1987**) 2218–2219.
- [117] Y. Chauvin, H. Olivier-Bourbigou, Nonaqueous ionic liquids as reaction solvents, *Chem. Tech.* 25 (**1995**) 26–30.
- [118] G. W. Parshall, Catalysis in molten salt media, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (**1972**) 8716–8719.
- [119] M. S. Sitze, E. R. Schreiter, E.V. Patterson, R. G. Freeman, Ionic liquids based on FeCl_3 and FeCl_2 . Raman scattering and ab initio calculations, *Inorg. Chem.* 40 (**2001**) 2298–2304.
- [120] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, Dialkylimidazolium chloroaluminate melts, new class of room temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis, *Inorg. Chem.* 21 (**1982**) 1263–1264.
- [121] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 13 (**1992**) 956–967.
- [122] J. Fuller, R. T. Carlin, R. A. Osteryoung, The room temperature ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate: Electrochemical couples and physical properties, *J. Electrochem. Soc.* 144 (**1997**) 3881–3886.
- [123] N. V. Plechkova, K. R. Seddon, Applications of ionic liquids in the chemical industry, *Chem. Soc. Rev.* 37 (**2008**) 123–150.
- [124] D. R. MacFarlane, N. Tachikawa, M. Forsyth, J. M. Pringle, P. C. Howlett, G. D. Elliott, J. H. Davis, M. Watanabe, P. Simon, C. A. Angell, Energy applications of ionic liquids, *Energy Environ. Sci.* 7 (**2014**) 232–250.
- [125] J. P. Hallett, T. Welton, Room-Temperature ionic liquids: Solvents for synthesis and catalysis. 2, *Chem. Rev.* 111 (**2011**) 3508–3576.
- [126] J. E. Bara, T. K. Carlisle, C. J. Gabriel, D. Camper, A. Finotello, D. L. Gin, R. D. Nobel, Guide to CO_2 separations in imidazolium-based room-temperature ionic liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (**2009**) 2739–2751.

- [127] Z. Lei, C. Dai, B. Chen, Gas solubility in ionic liquid, *Chem. Rev.* 114 (2014) 1289–1326.
- [128] Z. Lei, C. Dai, J. Zhu, B. Chen, Extractive distillation with ionic liquids: A review, *AIChE J.* 60 (2014) 3312–3329.
- [129] G. Chatel, D. R. MacFarlane, Ionic liquids and ultrasound in combination: Synergies and challenges, *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014) 8132–8149.
- [130] N. L. Mai, Y. M. Koo, Computer-aided design of ionic liquids for high cellulose dissolution, *ACS Sus. Chem. Eng.* 4 (2016) 541–547.
- [131] W. L. Hough, M. Smiglak, H. Rodríguez, R. P. Swatloski, S. K. Spear, D. T. Daly, J. Pernak, J. E. Grisel, R. D. Carliss, M. D. Soutullo, The third evolution of ionic liquids: active pharmaceutical ingredients, *New J. Chem.* 31 (2007) 1429–1436.
- [132] W. L. Hough, R. D. Rogers, Ionic liquids then and now: from solvents to materials to active pharmaceutical ingredients, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 80 (2007) 2262–2269.
- [133] K. Bica, C. Rijksen, M. Nieuwenhuyzen, R. D. Rogers, In search of pure liquid salt forms of aspirin: ionic liquid approaches with acetylsalicylic acid and salicylic acid, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 2011–2017.
- [134] B. E. Gurkan, J. de la Fuente, E. M. Mindrup, L. E. Ficke, B. F. Goodrich, E. A. Price, W. F. Schneider, J. F. Brennecke, Equimolar CO₂ Absorption by anion-functionalized ionic liquids, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 2116–2117.
- [135] K. N. Ruckart, R. A. O'Brien, S. M. Woodard, K. N. West, T. Grant, Glover porous solids impregnated with task-specific ionic liquids as composite sorbents, *J. Phys. Chem. C*, 119 (2015) 20681–20697.
- [136] K. S. Egorova, E. G. Gordeev, V. P. Ananikov, Biological activity of ionic liquids and their application in pharmaceuticals and medicine, *Chem. Rev.* 117 (2017) 7132–7189.
- [137] J. L. Shamshina, R. D. Rogers, Overcoming the problems of solid state drug formulations with ionic liquids, *Therap. Deliv.* 5 (2014) 489–491.
- [138] M. Petković, J. L. Ferguson, H. Q. N. Gunaratne, R. Ferreira, M. C. Leitão, K. R. Seddon, L. Paulo, N. Rebelo, C. S. Pereira, Novel biocompatible cholinium-based ionic liquids-toxicity and biodegradability, *Green Chemistry*, 12 (2010) 643–649.
- [139] M. Petković, K. R., Seddon, L. P. N. Rebelo, C. S. Pereira, Ionic liquids: a pathway to environmental acceptability, *Chem. Soc. Rev.* 40 (2011) 1383–1403.
- [140] J. L. Shamshina, P. S. Barber, R. D. Rogers, Ionic liquids in drug delivery, *Expert Opin. Drug Deliv.* 10 (2013) 1–15.

- [141] S. R. Byrn, R. R. Pfeiffer, G. Stephenson, W. J. D. Grant, W. B. Gleason, Solid-State Chemistry, *Chem. Mater.* 6 (1994) 1148–1158.
- [142] Brodin A, Nyqvistmayer A, Wadsten T, Forslund B, Broberg F. Phase-diagram and aqueous solubility of lidocaine-prilocaine binary system. *J. Pharm. Sci.* 73 (1984) 481–84.
- [143] P. -Y. Chen, Y. -T. Chang, Voltammetric study and electrodeposition of copper in 1-butyl-3-methylimidazolium salicylate ionic liquid, *Electrochim. Acta*, 75 (2012) 339–346.
- [144] P. S. Campbell, M. Yang, D. Pitz, J. Cybinska, A.V. Mudring, Highly luminescent and color-tunable salicylate ionic liquids, *Chem. Eur. J.* 20 (2014) 4704–4712.
- [145] M. N. Kobrak, Characterization of the solvation dynamics of an ionic liquid via molecular dynamics simulation, *J. Chem. Phys.* 125 (2006) 064502.
- [146] I. M. Marrucho, L. C. Branco, L. P. N. Rebelo, ionic liquids in pharmaceutical applications, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 5 (2014) 527–546.
- [147] P. Berton, K. R. Di Bona, D. Yancey, S. A. A. Rizvi, M. Gray, G. Gurau, J. L. Shamshina, J. F. Rasco, R. D. Rogers, Transdermal Bioavailability in Rats of Lidocaine in the Forms of Ionic Liquids, Salts, and Deep Eutectic, *ACS Med. Chem. Lett.* 8 (2017) 498–503.
- [148] P. Berton, K. R. Di Bona, D. Yancey, S. A. A. Rizvi, M. Gray, G. Gurau, J. L. Shamshina, J. F. Rasco, R. D. Rogers, Transdermal Bioavailability in Rats of Lidocaine in the Forms of Ionic Liquids, Salts, and Deep Eutectic, *ACS Med. Chem. Lett.* 8 (2017) 498–503.
- [149] M. Vraneš. A. Tot, S. Jovanović-Šanta, M. Karaman, S. Dožić, K. Tešanović, S. Gadžurić, Toxicity reduction of imidazolium-based ionic liquids by the oxygenation of the alkyl substituent, *RSC Adv.* 6 (2016) 96289–96295.
- [150] W. Qian, J. Texter, F. Yan, Frontiers in Poly(ionic liquid)s: Syntheses and Applications, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 1124–1159.
- [150] M. F. Rojas, F. L. Bernard, A. Aquino, J. Borges, F. Dalla Vecchia, S. Menezes, R. Ligabue, S. Einloft, Poly(ionic liquid)s as efficient catalyst in transformation of CO₂ to cyclic carbonate, *J. Mol. Catal. A. Chem.* 392 (2014) 83–88.
- [151] S. Wickramanayake, D. Hopkinson, C. Myers, L. Hong, J. Feng, Y. Seol, D. Plasynski, M. Zeh, D. Luebke, Mechanically Robust Hollow Fiber Supported Ionic Liquid Membranes for CO₂ Separation Applications, *J. Membr. Sci.* 470 (2014) 52–59.
- [152] P. Scovazzo, D. Havard, M. McShea, S. Mixon, D. Morgan, Long-term, Continuous Mixed-gas Dry Fed CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ Separation Performance and Selectivities for Room Temperature Ionic Liquid Membranes, *J. Membr. Sci.* 327 (2009) 41–48.
- [153] N. A. Khan, Z. Hasan, S. H. Jung, Ionic Liquids Supported on Metal-Organic Frameworks: Remarkable Adsorbents for Adsorptive Desulfurization, *Chem. Eur. J.* 20 (2014) 376–380.

- [154] J. M. Vicent-Luna, J. J. Gutiérrez-Sevillano, J. J. Anta, S. Calero, Effect of room-temperature ionic liquids on CO₂ separation by a Cu-BTC Metal–Organic Framework, *J. Phys. Chem. C*, 117 (2013) 20762–20768.
- [155] A. D. Sawant, D. G. Raut, N. B. Darvatkar, M. M. Salunkhe, Recent Developments of Task-Specific Ionic Liquids in Organic Synthesis, *Green Chem. Lett. Rev.* 4 (2011) 41–54.
- [156] R. Sheldon, Catalytic Reactions in Ionic Liquids, *Chem. Commun.* 0 (2001) 2399–2407.
- [157] V. I. Pârvulescu, C. Hardacre, Catalysis in ionic liquids, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2615–2665.
- [158] J. G. Huddleston, H. D. Willauer, R. P. Swatloski, A. E. Visser, R. D. Rogers, Room temperature ionic liquids as novel media for „clean“ liquid-liquid extraction, *Chem. Commun.* (1998) 1765–1766.
- [159] T. Espinosa, J. Sanes, M. -D. Bermudez, New Alkylether–Thiazolium Room-Temperature Ionic Liquid Lubricants: Surface Interactions and Tribological Performance, *Appl. Mat. & Interf.* 8 (2016) 18631–18639.
- [160] S. Xiong, J. Scheers, L. Aguilera, D.-H. Lim, K. Xie, P. Jacobsson, A. Matic, Role of organic solvent addition to ionic liquid electrolytes for lithium-sulphur batteries, *RSC Adv.* 5 (2015) 2122–2128.
- [161] G. B. Appetecchi, M. Montanino, S. Passerini, Ionic liquid-based electrolytes for high-energy lithium batteries, *Ionic Liquids Science and Applications*, ACS Symposium Series, American Chemical Society, Washington, DC, 1117 (2012) 67–128.
- [162] Y. Wang, K. Zaghbi, A. Guerfi, F. F. C. Bazito, R. T. Torresi, J. R. Dahn, Accelerating rate calorimetry studies of the reactions between ionic liquids and charged lithium ion battery electrode materials, *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 6346–6352.
- [163] I. W. Sun, Y. C. Lyn, B. K. Chen, C. W. Kuo, C. C. Chen, S. G. Su, T. Y. Wu, Electrochemical and physicochemical characterizations of butylsulfate-based ionic liquids, *Int. J. Electrochem. Sci.* 7 (2012) 7206–7224.
- [164] S. Mentus, U. Mioč, Odabrane metode fizičko-hemijske analize, Fakultet za fizičku hemiju univerziteta u Beogradu, *Beograd*, (1993) 113–137.
- [165] A. Lewandowski, A. Świdorska-Mocek, Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries—An overview of electrochemical studies, *J. Power Sources*, 194 (2009) 601–609.
- [166] M. S. Whittingham, Lithium Batteries and Cathode Materials, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4271–4301.
- [167] J. -G. Zhang, W. Xu, W. A. Henderson, Lithium metal anodes and rechargeable lithium metal batteries, Springer, *New York, USA*, (2017).

- [168] M. Nič, J. Jirát, B. Košata, A. Jenkins, A. McNaught, eds., referentni materijal: IUPAC Compend. Chem. Terminol., druga edicija, IUPAC, Research Triangle Park, *New York, USA*, (2009).
- [169] M. S. Whittingham, Chemistry of intercalation compounds: Metal guests in chalcogenide hosts, *Prog. Solid State Chem.* 12 (1978) 41–99.
- [170] M. S. Whittingham, Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry, *Science*, 192 (1976) 1126–1127.
- [171] K. Brandt, F. C. Laman, Reproducibility and reliability of rechargeable lithium/molybdenum disulfide batteries, *J. Power Sources*, 25 (1989) 265–276.
- [172] B. Di Pietro, M. Patriarca, B. Scrosati, On the use of rocking chair configurations for cyclable lithium organic electrolyte batteries, *J. Power Sources*, 8 (1982) 289–299.
- [173] S. Basu, Lithium intercalated graphite anode, US4423125 A, (1983).
- [174] J. O. Besenhard, The electrochemical preparation and properties of ionic alkali metal- and NR₄-graphite intercalation compounds in organic electrolytes, *Carbon*, 14 (1976) 111–115.
- [175] R. Fong, U. von Sacken, J. R. Dahn, Studies of Lithium Intercalation into Carbons Using Nonaqueous Electrochemical Cells, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 2009–2013.
- [176] T. Ohzuku, R. J. Brodd, An overview of positive-electrode materials for advanced lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 174 (2007) 449–456.
- [177] J. -M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*, 414 (2001) 359–367.
- [178] M. M. Thackeray, Manganese oxides for lithium batteries, *Prog. Solid State Chem.* 25 (1997) 1–71.
- [179] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, Li_xCoO₂ (0 < x < 1): A new cathode material for batteries of high energy density, *Mater. Res. Bull.* 15 (1980) 783–789.
- [180] P. G. Balakrishnan, R. Ramesh, T. Prem Kumar, Safety mechanisms in lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 155 (2006) 401–414.
- [181] R. Yazami, P. Touzain, A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators, *J. Power Sources*, 9 (1983) 365–371.
- [182] N. A. Kaskhedikar, J. Maier, Lithium Storage in Carbon Nanostructures, *Adv. Mater.* 21 (2009) 2664–2680.

- [183] M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, Spherical Carbon-Coated Natural Graphite as a Lithium-Ion Battery-Anode Material, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 4203–4206.
- [184] M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, T. Umeno, T. Abe, Z. Ogumi, Improvement of natural graphite as a lithium-ion battery anode material, from raw flake to carbon-coated sphere, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 1754–1758.
- [185] H. Li, Z. Wang, L. Chen, X. Huang, Research on Advanced Materials for Li-ion Batteries, *Adv. Mater.* 21 (2009) 4593–4607.
- [186] M. Broussely, G. Archdale, Li-ion batteries and portable power source prospects for the next 5–10 years, *J. Power Sources*, 136 (2004) 386–394.
- [187] L. -J. Xue, Y. -F. Xu, L. Huang, F. -S. Ke, Y. He, Y. -X. Wang, G. -Z. Wei, J. -T. Li, S. -G. Sun, Lithium storage performance and interfacial processes of three dimensional porous Sn–Co alloy electrodes for lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 5979–5987.
- [188] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin, Li-ion battery materials: present and future, *Mater. Today*. 18 (2015) 252–264.
- [189] K. Xu, Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4303–4418.
- [190] K. Naoi, M. Mori, Y. Naruoka, W. M. Lamanna, R. Atanasoski, The Surface Film Formed on a Lithium Metal Electrode in a New Imide Electrolyte, Lithium Bis(perfluoroethylsulfonylimide) $[\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2]$, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 462–469.
- [191] L. Yue, J. Ma, J. Zhang, J. Zhao, S. Dong, Z. Liu, G. Cui, L. Chen, All solid-state polymer electrolytes for high-performance lithium ion batteries, *Energy Storage Mater.* 5 (2016) 139–164.
- [192] B. Liang, Q. Jiang, S. Tang, S. Li, X. Chen, Porous polymer electrolytes with high ionic conductivity and good mechanical property for rechargeable batteries, *J. Power Sources*, 307 (2016) 320–328.
- [193] G.-C. Chung, H.-J. Kim, S.-I. Yu, S.-H. Jun, J.-W. Choi, M.-H. Kim, Origin of graphite exfoliation: an investigation of the important role of solvent cointercalation, *J. Electrochem. Soc.* 147 (2000) 4391–4398.

- [194] V. Etacheri, O. Haik, Y. Goffer, G. A. Roberts, I. C. Stefan, R. Fasching, D. Aurbach, Effect of Fluoroethylene Carbonate (FEC) on the Performance and Surface Chemistry of Si-Nanowire Li-Ion Battery Anodes, *Langmuir*, 28 (2011), 965–976.
- [195] N. Takami, T. Ohsaki, H. Hasebe, M. Yamamoto, Laminated thin Li-ion batteries using a liquid electrolyte, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) A9–A12.
- [196] S. A. Freunberger, Y. Chen, L. J. Hardwick, F. Barde, P. G. Bruce, The Lithium–Oxygen Battery with Ether-Based Electrolytes, *Angewandte Chemie*, 50 (2011) 8609–8613.
- [197] S. Wu, J. Tang, X. Liu, H. Zhou, Low charge overpotentials in lithium–oxygen batteries based on tetraglyme electrolytes with a limited amount of water, *Chem. Commun.* 51 (2015) 16860–16863.
- [198] Y. Gambe, Y. Sun, I. Honma, Development of Bipolar All-solid-state Lithium Battery Based on Quasi-solid-state Electrolyte Containing Tetraglyme-LiTFSa Equimolar Complex, *Sci. Reports*, 5 (2015) 8869–8873.
- [199] P. Verma, P. Maire, P. Novak, A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 6332–6341.
- [200] J. T. Dudley, D. P. Wilkinson, G. Thomas, R. LeVae, S. Woo, H. Blom, C. Horvath, M. W. Juzkow, B. Denis, P. Juric, P. Aghakian, J. R. Dahn, Conductivity of electrolytes for rechargeable lithium batteries, *J. Power Sources*, 35 (1991) 59–82.
- [201] F. Ossola, G. Pistoia, R. Seeber, P. Ugo, Oxidation potentials of electrolyte solutions for lithium cells, *Electrochim Acta*, 33 (1988) 47–50.
- [202] M. W. Rupich, L. Pitts, K. M. Abraham, Characterization of reactions and products of the discharge and forced over-discharge of Li/SO₂ cells, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 1857–1861.
- [203] K. Xu, A. Cresce, Interfacing electrolytes with electrodes in Li ion batteries, *J. Mat. Sci.* 27 (2011) 9849–9864.
- [204] H. J. Santner, K.-C. moller, J. Ivančo, M. G. Ramsey, F. P. Netzer, S. Yamaguchi, J. O. Besenhard, M. Winter, Acrylic acid nitrile, a film-forming electrolyte component for lithium-ion batteries, which belongs to the family of additives containing vinyl groups, *J. Power Sources*, 119-121 (2003) 368–372.
- [205] Q. Wang P. Pechy, S. M. Zakeeruddin, I. Exnar, M. Graetzel, Novel electrolytes for Li₄Ti₅O₁₂-based high power lithium ion batteries with nitrile solvents, *J. Power Sources*, 146 (2005) 813–816.
- [206] M. Ue, Thinking way in electrolyte materials, In 50th Electrochemistry seminar, Kansai branch of the Electrochemical Society of Japan, *Osaka, Japan*, (2010).

- [207] M. Ue, Electrolyte technologies supporting the progress of lithium batteries, In 2012 Taipei forum on large format lithium batteries, *Taipei*, Taiwan, (2012).
- [208] K. Tamamitsu, Aluminum electrolytic capacitors using sulfolane as an electrolyte solvent, *J. Technology and Education*, 10 (2003) 115–120.
- [209] M. Ue, A. Murakami, S. Nakamura, Anodic stability of several anions examined by ab initio molecular orbital and density functional theories, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) 1572–1577.
- [210] T. P. Kumar, P. V. S. S. Prabhu, A. K. Srivastava, U. B. Kumar, R. Ranganathan, R. Gangadharan, Conductivity and viscosity studies of dimethyl sulfoxide (DMSO)-based electrolyte solutions at 25°C, *J. Power Sources*, 50 (1994) 283–294.
- [211] S. Fouache-Ayoub, M. Garreau, P. V. S. S. Prabhu, J. Thevenin, Mass-transport properties of lithium surface layers formed in sulfolane-based electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 1659–1665.
- [212] K. Xu, C. A. Angell, Sulfone-based electrolytes for lithium-ion batteries, *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) 920–926.
- [213] C. O. Giwa, Feasibility study of sulfone-based electrolytes for a medium-temperature reserve cell concept, *J. Power Sources*, 42 (1993) 389–397.
- [214] S. Bach, N. Baffier, J. P. Pereira-Ramos, R. Messina, Rechargeable γ -MnO₂ for lithium batteries using a sulfone-based electrolyte at 150 °C, *J. Power Sources*, 43–44 (1993) 569–575.
- [215] K. Xu, C. A. Angell, High anodic stability of a new electrolyte solvent: unsymmetric noncyclic aliphatic sulfone, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 70–72.
- [216] G. H. Wrodnigg, J. O. Besenhard, M. Winter, Ethylene sulfite as electrolyte additive for lithium-ion cells with graphitic anodes, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 470–472.
- [217] G. H. Wrodnigg, T. M. Wrodnigg, J. O. Besenhard, M. Winter, Propylene sulfite as film-forming electrolyte additive in lithium ion batteries, *Electrochem. Commun.* 1 (1999) 148–150.
- [218] M. Ue, Role-assigned electrolytes: additives, In *Lithium-ion batteries*, M. Yoshio, R. J. Brodd, A. Kozawa, Springer, New York, USA, (2009) Ch. 4, 75–115.
- [219] G. H. Wrodnigg, J. O. Besenhard, M. Winter, Cyclic and acyclic sulfites: new solvents and electrolyte additives for lithium ion batteries with graphitic anodes? *J. Power Sources*, 97–98 (2001) 592–594.
- [220] B. T. Yu, W. H. Qiu, F. S. Li, L. Cheng, A study on sulfites for lithium-ion battery electrolytes, *J. Power Sources*, 158 (2006) 1373–1378.

- [221] Y. K. Han, S. U. Lee, J. H. Ok, J. J. Cho, H. J. Kim, Theoretical studies of the solvent decomposition by lithium atoms in lithium-ion battery electrolyte, *Chem. Phys. Lett.* 360 (2002) 359–366.
- [222] A. Sano, S. Maruyama, Decreasing the initial irreversible capacity loss by addition of cyclic sulfate as electrolyte additives, *J. Power Sources*, 192 (2009) 714–718.
- [223] Y. W. Yao, J. Xu, W. H. Yao, Z. C. Wang, Y. Yang, Effect of ethylene sulfate as electrolyte additive on performance of Li-ion batteries, *Yingyong Huaxue*, 27 (2010) 823–828.
- [224] G. Park, H. Nakamura, Y. Lee, M. Yoshio, The importance role of additives for improved lithium ion battery safety, *J. Power Sources*, 189 (2009) 602–606.
- [225] M. Xu, W. Li, B. L. Lucht, Effect of propane sultone on elevated temperature performance of anode and cathode materials in lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 193 (2009) 804–809.
- [226] S. K. Jeong, H. N. Lee, Y. S. Kim, Thermal stability of surface film formed on a graphite negative electrode in lithium secondary batteries, *J. Korean Electrochem. Soc.* 14 (2011) 157–162.
- [227] T. Yamadaira, Non-aqueous electrolyte secondary battery, JP Patent 3,669,064 (Sony Co.), (1998).
- [228] T. Hamamoto, A. Ueki, K. Abe, Y. Matsumori, Non-aqueous electrolytic solution and lithium secondary battery, US Patent 6,927,001 (Ube Industries, Ltd.) (2001).
- [229] T. Hamamoto, A. Hitaka, Y. Nakada, K. Abe, Lithium secondary battery and electrolyte thereof, US Patent 6,033,809 (Ube Industries, Ltd.), (2000).
- [230] C. L. Champion, W. Li, B. L. Lucht, Thermal Decomposition of LiPF₆-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) 2327–2334.
- [231] G. A. Elia, U. Ulissi, S. Jeong, S. Passerini, J. Hassoun, Exceptional long-life performance of lithium-ion batteries using ionic liquid-based electrolytes, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 3210–3220.
- [232] S. E. Sloop, J. B. Kerr, K. Kinoshita, The role of Li-ion battery electrolyte reactivity in performance decline and self-discharge, *J. Power Sources*, 119–121 (2003) 330–337.
- [233] P. G. Balakrishnan, R. Ramesh, T. Prem Kumar, Safety mechanisms in lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 155 (2006) 401–414.
- [234] S. Abada, G. Marlair, A. Lecocq, M. Petit, V. Sauvant-Moynot, F. Huet, Safety focused modeling of lithium-ion batteries: A review, *J. Power Sources*, 306 (2016) 178–192.
- [235] B. Scrosati, Lithium Batteries, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New York, USA, (2013) 21–38.

- [236] Y. S. Liu, G. B. Pan, Ionic Liquids for the Future Electrochemical Applications, *Ionic Liquids: Applications and Perspectives*, *Intech*, (2011) 627–642.
- [237] K. A. Ghandi, Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications, *Green and Sus. Chem.* 4 (2014) 44–53.
- [238] Q. Li, J. Chen, L. Fan, X. Kong, Y. Lu, Progress in electrolytes for rechargeable Li-based batteries and beyond, *Green Energy & Environ.* 1 (2016) 18–42.
- [239] G. B. Appetecchi, M. Montanino, M. Carewska, M. Moreno, F. Alessandrini, S. Passerini, Chemical-physical properties of bis(perfluoroalkylsulfonyl)imide-based ionic liquids, *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 1300–1307.
- [240] W. Ebner, D. Fouchard, L. Xie, The LiNiO₂/carbon lithium-ion battery, *Solid State Ionics*, 69 (1994) 238–256.
- [241] T. Ohzuku, Y. Iwakoshi, K. Sawai, Formation of Lithium-Graphite Intercalation Compounds in Nonaqueous Electrolytes and Their Application as a Negative Electrode for a Lithium Ion (Shuttlecock) Cell, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 2490–2498.
- [242] H. Sakaebe, H. Matsumoto, K. Tatsumi, Application of room temperature ionic liquids to Li batteries, *Electrochim. Acta*, 53 (2007) 1048–1054.
- [243] A. Lewandowski, A. Swiderska-Mocek, Lithium-metal potential in Li⁺ containing ionic liquids. *J Appl. Electrochem.* 40 (2010) 515–524.
- [244] J.-H. Shin, W. A. Henderson, S. Passerini, Ionic liquids to the rescue? Overcoming the ionic conductivity limitations of polymer electrolytes, *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 1016–1020.
- [245] M. Ishikawa, T. Sugimoto, M. Kikuta, E. Ishiko, M. Kono, Pure ionic liquid electrolytes compatible with a graphitized carbon negative electrode in rechargeable lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 162 (2006) 658–662.
- [246] A. Farnicola, F. Croce, B. Scrosati, T. Watanabe, H. Ohno, LiTFSI-BEPyTFSI as an improved ionic liquid electrolyte for rechargeable lithium batteries, *J. Power Sources*, 174 (2007) 342–348.
- [247] S. Ferrari, E. Quartarone, P. Mustarelli, A. Magistris, S. Protti, S. Lazzaroni, M. Fagnoni, A. Albini, A binary ionic liquid system composed of *N*-methoxyethyl-*N*-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide and lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide: A new promising electrolyte for lithium batteries, *J. Power Sources*, 194 (2009) 45–50.
- [248] C. Sirisopanaporn, A. Farnicola, B. Scrosati, New, ionic liquid-based membranes for lithium battery application, *J. Power Sources*, 186 (2009) 490–495.

- [249] V. Borgel, E. Markevich, D. Aurbach, G. Semrau, M. Schmidt, On the application of ionic liquids for rechargeable Li batteries: High voltage systems, *J. Power Sources*, 189 (2009) 331–336.
- [250] B. Garcia, S. Lavalee, G. Perron, C. Michot, M. Armand, Room temperature molten salts as lithium battery electrolyte, *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 4583–4588.
- [251] H. Srour, Développement d'un électrolyte à base de liquide ionique pour accumulateur au Lithium, Thesis from Université Claude Bernard Lyon 1 (Lyon) (2013).
- [252] H. Srour, H. Rouault, C. C. Santini, Study on Cycling Performance and Electrochemical Stability of 1-Hexyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl) imide Assembled with $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ and LiFePO_4 at 333 K, *J. Electrochem. Soc.* 160 (2013) A781–A785.
- [253] H. Srour, H. Rouault, C. C. Santini, Towards New Battery Electrolytes, *ECS Trans.* 53 (2013) 33–39.
- [254] A. Balducci, S. Jeong, G. Kim, S. Passerini, M. Winter, M. Schmuck, G. Appetecchi, R. Marcilla, D. Mecerreyes, V. Barsukov, Development of safe, green and high performance ionic liquids based batteries (ILLIBATT project), *J. Power Sources*, 196 (2011) 9719–9730.
- [255] G. B. Appetecchi, M. Montanino, S. Passerini, Ionic Liquid-Based Electrolytes for High Energy, Safer Lithium Batteries, in *Ionic Liquids: Science and Applications* (Ed.: ACS), Washington, (2012).
- [256] N. Wongittharom, T-C. Lee, I-M. Hung, S-W. Lee, Y-C. Wang, J-K. Chang, Ionic liquid electrolytes for high-voltage rechargeable $\text{Li}/\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ cells, *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014) 3613–3620.
- [257] S. Seki, Y. Kobayashi, H. Miyashiro, Y. Ohno, Y. Mita, N. Terada, Compatibility of *N*-Methyl-*N*-propylpyrrolidinium Cation Room-Temperature Ionic Liquid Electrolytes and Graphite Electrodes, *J. Phys. Chem. C*, 112 (2008) 16708–16713.
- [258] "ORION Project", <http://www.cidetec.es/ORION/>, accessed 2014
- [259] H. Sakaebe, H. Matsumoto, *N*-Methyl-*N*-propylpiperidinium bis(trifluoromethane sulfonyl)imide (PP 13-TFSI) - novel electrolyte base for Li battery, *Electrochem. Commun.* 5 (2003) 594–598.
- [260] H. Sakaebe, H. Matsumoto, K. Tatsumi, Discharge-charge properties of Li/LiCoO_2 cell using room temperature ionic liquids (RTILs) based on quaternary ammonium cation - Effect of the structure, *J. Power Sources*, 146 (2005) 693–697.

- [261] Y. Jin, J. Zhang, J. Song, Z. Zhang, S. Fang, L. Yang, S.-i. Hirano, Functionalized ionic liquids based on quaternary ammonium cations with two ether groups as new electrolytes for Li/LiFePO₄ secondary battery, *J. Power Sources*, 254 (2014) 137–147.
- [262] G. T. Kim, S. S. Jeong, M. Z. Xue, A. Balducci, M. Winter, S. Passerini, F. Alessandrini, G. B. Appetecchi, Development of ionic liquid-based lithium battery prototypes, *J. Power Sources*, 199 (2012) 239–246.
- [263] J. H. Shin, W. A. Henderson, S. Scaccia, P. P. Prosini, S. Passerini, Solid-state Li/LiFePO₄ polymer electrolyte batteries incorporating an ionic liquid cycled at 40 degrees C, *J. Power Sources*, 156 (2006) 560–566.
- [264] R. S. Borges, A. L. M. Reddy, M.-T. F. Rodrigues, H. Gullapalli, K. Balakrishnan, G. G. Silva, P. M. Ajayan, Supercapacitor Operating At 200 Degrees Celsius, *Sci. Rep.* 3 (2013) 2572.
- [265] X. Lin, R. Kaviani, Y. Lu, Q. Hu, Y. Shao-Horn, M. W. Grinstaff, Thermally-responsive, nonflammable phosphonium ionic liquid electrolytes for lithium metal batteries: operating at 100 degrees Celsius, *Chem. Sci.* (2015) 6601–6606.
- [266] C. J. Bradaric, A. Downard, C. Kennedy, A. J. Robertson, Y. Zhou, Industrial preparation of phosphonium ionic liquids, *Green Chem.* 5 (2003) 143–152.
- [267] K. Tsunashima, M. Sugiya, Physical and electrochemical properties of low-viscosity phosphonium ionic liquids as potential electrolytes, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 2353–2358.
- [268] K. Tsunashima, M. Sugiya, Physical and electrochemical properties of room temperature ionic liquids based on quaternary phosphonium cations, *Electrochemistry*, 75 (2007) 734–736.
- [269] K. Tsunashima, F. Yonekawa, M. Kikuchi, M. Sugiya, Tributylmethylphosphonium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide as an effective electrolyte additive for lithium secondary batteries, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) A1274–A1278.
- [270] K. Tsunashima, F. Yonekawa, M. Kikuchi, M. Sugiya, Effect of quaternary phosphonium salts in organic electrolyte for lithium secondary batteries, *Electrochemistry*, 79 (2011) 453–457.

- [271] J. Sun, M. Forsyth, D. R. MacFarlane, Room-Temperature Molten Salts Based on the Quaternary Ammonium Ion, *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 8858–8864.
- [272] S. Indris, R. Heinzmann, M. Schulz, A. Hofmann, Ionic liquid based electrolytes: Correlating Li diffusion coefficients and battery performance, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) A2036–A2041.
- [273] P. Reale, A. Fericola, B. Scrosati, Compatibility of the Py₂₄-TFSI-LiTFSI ionic liquid solution with Li₄Ti₅O₁₂ and LiFePO₄ lithium ion battery electrodes, *J. Power Sources*, 194 (2009) 182–189.
- [274] M. Diaw, A. Chagnes, B. Carre, P. Willmann, D. Lemordant, Mixed ionic liquid as electrolyte for lithium batteries, *J. Power Sources*, 146 (2005) 682–684.
- [275] J. Kalhoff, G.-T. Kim, S. Passerini, G. B. Appetecchi, Safety assessment of ionic liquid-based lithium-ion battery prototypes, *J. Power Energy Eng.* 4 (2016) 9–18.
- [276] S. Wilken, S. Xiong, J. Scheers, P. Jacobsson, P. Johansson, Ionic liquids in lithium battery electrolytes: Composition versus safety and physical properties, *J. Power Sources*, 275 (2015) 935–942.
- [277] M. Holzappel, C. Jost, A. Prodi-Schwab, F. Krumeich, A. Würsig, H. Buqa, P. Novak, Stabilization of lithiated graphite in an electrolyte based on ionic liquids: and electrochemical and scanning electron microscopy study, *Carbon*, 43 (2005) 1488–1498.
- [278] V. Baranchugov, E. Markevich, E. Pollak, G. Salitra, D. Aurbach, Amorphous silicon thin films as a high capacity anodes for Li-ion batteries in ionic liquid electrolytes, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 796–800.
- [279] K. Gao, X-H. Song, Y. Shi, S-D. Li, Electrochemical performances and interfacial properties of graphite electrodes with ionic liquid and alkyl-carbonate hybrid electrolytes, *Electrochim. Acta*, 114 (2013) 736–744.
- [280] M. Chai, Y. Jin, S. Fang, L. Yang, S. Hirano, K. Tachibana, Ether-functionalized pyrazolium ionic liquids as new electrolytes for lithium battery, *Electrochim. Acta*, 66 (2012) 67–74.
- [281] Y. Abu-Lebdeh, A. Abouimrane, P. J. Alarco, M. Armand, Ionic liquid and plastic crystalline phases of pyrazolium imide salts as electrolytes for rechargeable lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 154 (2006) 255–261.
- [282] S. Seki, T. Kobayashi, N. Serizawa, Y. Kobayashi, K. Takei, H. Miyashiro, K. Hayamizu, S. Tsuzuki, T. Mitsugi, Y. Umabayashi, M. Watanabe, Electrolyte properties of 1-alkyl-2,3,5-trimethylpyrazolium cation-based room-temperature ionic liquids for lithium secondary batteries, *J. Power Sources*, 195 (2010) 6207–6211.

- [283] S. Tsuzuki K. Hayamizu, S. Seki, Origin of the low-viscosity of [emim][(FSO₂)₂N] ionic liquid and its lithium salt mixture: Experimental and theoretical study of self-diffusion coefficients, conductivities, and intermolecular interactions, *J. Phys. Chem. B*, 114 (2010) 16329–16336.
- [284] P. C. Howlett, D. R. MacFarlane, A. F. Hollenkamp, High Lithium Metal Cycling Efficiency in a Room-Temperature Ionic Liquid, *Electrochem. Solid-State Lett.* 7 (2004) 97–101.
- [285] C. Yan, L. Zaijun, Z. Hailang, F. Yinjun, F. Xu, L. Junkang, 1-Alkyl-2,3-dimethylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquids as highly safe electrolyte for Li/LiFePO₄ battery, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 4728–4733.
- [286] E. T. Fox, E. Paillard, O. Borodin, W. A. Henderson, Physicochemical Properties of Binary Ionic Liquid–Aprotic Solvent Electrolyte Mixtures, *J. Phys. Chem. C*, 117 (2013) 78–84.
- [287] H. Nakagawa, Y. Fujino, S. Kozono, Y. Katayama, T. Nukuda, H. Sakaebe, H. Matsumoto, K. Tatsumi, Application of nonflammable electrolyte with room temperature ionic liquids (RTILs) for lithium-ion cells, *J. Power Sources*, 174 (2007) 1021–1026.
- [288] A. Guerfi, M. Dontigny, P. Charest, M. Petitclerc, M. Lagacé, A. Vijh, K. Zaghib, Improved electrolytes for Li-ion batteries: Mixtures of ionic liquid and organic electrolyte with enhanced safety and electrochemical performance, *J. Power Sources*, 195 (2010) 845–852.
- [289] S. Papović, S. Gadžurić, M. Bešter-Rogač, M. Vraneš, Effect of the alkyl chain length on the electrical conductivity of six (imidazolium-based ionic liquids + γ -butyrolactone) binary mixtures, *J. Chem. Thermodyn.* 56 (2011) 4092–4099.
- [290] L. Xu, X. Cui, Y. Zhang, T. Feng, R. Lin, X. Li, H. Jie, Measurement and correlation of electrical conductivity of ionic liquid [EMIM][DCA] in propylene carbonate and γ -butyrolactone, *Electrochim. Acta*, 174 (2015) 900–907.
- [291] R. -S. Kühnel, N. Böckenfeld, S. Passerini, M. Winter, A. Balducci, Mixtures of ionic liquid and organic carbonate as electrolyte with improved safety and performance for rechargeable lithium batteries, *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 4092–4099.
- [292] L. Lombardo, S. Brutti, M. A. Navarra, S. Panero, P. Reale, Mixtures of ionic liquid – alkylcarbonates as electrolytes for safe lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 227 (2013) 8–14.
- [293] M. Vraneš, S. Papović, A. Tot, N. Zec, S. Gadžurić, Density, excess properties, electrical conductivity and viscosity of 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide + γ -butyrolactone binary mixtures, *J. Chem. Thermodyn.* 76 (2014) 161–171.

- [294] S. Papović, S. Gadžurić, A. Tot, M. Bešter-Rogač, K. Pavlović, M. Vraneš, A comparative study on the interactions of [bmim][NTf₂] ionic liquid with selected four- to seven-membered-ring lactones, *J. Chem. Thermodyn.* 107 (2017) 170–181.
- [295] M. Wang, Z. Shan, J. Tian, K. Yang, X. Liu, H. Liu, K. Zhu, Mixtures of unsaturated imidazolium based ionic liquid and organic carbonate as electrolyte for Li-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 95 (2013) 301–307.
- [296] M. Bešter-Rogač, A. Stoppa, R. Büchner, Ion Association of imidazolium ionic liquids in acetonitrile, *J. Phys. Chem. B*, 118 (2014) 1426–1435.
- [297] M. Bešter-Rogač, J. Hunger, A. Stoppa, R. Büchner, 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate in water, acetonitrile, and dichloromethane: molar conductivities and association constants, *J. Chem. Eng. Data*, 56 (2011) 1261–1267.
- [298] B. A. Marekha, M. Bria, M. Moreau, I. De Waele, F. -A. Miannay, Y. Smortsova, T. Takamaku, O. N. Kalugin, M. Kiselev, A. Idrissi, Intermolecular interactions in mixtures of 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium acetate and water: insights from IR, Raman, NMR spectroscopy and quantum chemistry calculations, *J. Mol. Liq.* 210 (2015) 227–237.
- [299] S. Menne, R.-S. Kühnel, A. Balducci, The influence of the electrochemical and thermal stability of mixtures of ionic liquid and organic carbonate on the performance of high power lithium-ion batteries, *Electrochim. Acta*, 90 (2013) 641–648.
- [300] N. Zec, N. Cvjetičanin, M. Bešter-Rogač, M. Vraneš, S. Gadžurić, Electrochemical Performance of Anatase TiO₂ Nanotube Arrays Electrode in Ionic Liquid Based Electrolyte for Lithium Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) 5100–5107.
- [301] S. Papović, N. Cvjetičanin, S. Gadžurić, M. Bešter-Rogač, M. Vraneš, Physicochemical and electrochemical characterisation of imidazolium based IL + GBL mixtures as electrolytes for lithium-ion batteries, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 28139–28152.
- [302] Z. Lu, L. Yang, Y. Guo, Thermal behavior and decomposition kinetics of six electrolyte salts by thermal analysis, *J. Power Sources*, 156 (2006) 555–559.
- [303] K. Kuratani, N. Uemura, H. Senoh, H. T. Takeshita, T. Kiyobayashi, Conductivity, viscosity and density of MClO₄ (M = Li and Na) dissolved in propylene carbonate and γ -butyrolactone at high concentrations, *J. Power Sources*, 223 (2013) 175–182.
- [304] G. Moumouzias, G. Ritzoulis, D. Siapkias, D. Terzidis, Comparative study of LiBF₄, LiAsF₆, LiPF₆, and LiClO₄ as electrolytes in propylene carbonate-diethyl carbonate solutions for Li/LiMn₂O₄ cells, *J. Power Sources*, 122 (2003) 57–66.

- [305] D. Aurbach, The Electrochemical Behavior of Lithium Salt Solutions of γ -Butyrolactone with Noble Metal Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 136 (1989) 906–913.
- [306] X. Zhang, B. Winget, M. Doeff, J. W. Evans, T. M. Devine, Corrosion of Aluminum Current Collectors in Lithium-Ion Batteries with Electrolytes Containing LiPF_6 , *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) 448–454.
- [307] H. -B. Han, S. -S. Zhou, D. -Z. Zhang, S. -W. Feng, L. -F. Li, K. Liu, W. -F. Feng, J. Nie, H. Li, X. -J. Huang, M. Armand, Z.-B. Zhou, Lithium bis(fluorosulfonyl)imide (LiFSI) as conducting salt for nonaqueous liquid electrolytes for lithium-ion batteries: Physicochemical and electrochemical properties, *J. Power Sources*, 196 (2011) 3623–3632.
- [308] A. Webber, Conductivity and viscosity of solutions of LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)\text{N}$, and their mixtures, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 2586–2590.
- [309] W. A. Henderson, F. McKenna, M. A. Khan, N. R. Brooks, V. G. Young Jr., R. Frech, Glyme-lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide and glyme-lithium bis(perfluoroethanesulfonyl)imide phase behavior and solvate structures, *Chem. Mater.* 17 (2005) 2284–2289.
- [310] M. G. Davidson, P. R. Raithby, A. L. Johnson, P. D. Bolton, Structural diversity in Lewis-base complexes of lithium triflamide, *Eur. J. Inorg. Chem.* 18 (2003) 3445–3452.
- [311] D. Brouillette, D. E. Irish, N. J. Taylor, G. Perron, M. Odziemkowski, J. E. Desnoyers, Stable solvates in solution of lithium bis(trifluoromethylsulfone)imide in glymes and other aprotic solvents: Phase diagrams, crystallography and Raman spectroscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 6063–6071.
- [312] Q. Zhou, P. D. Boyle, L. Malpezzi, A. Mele, J.-H. Shin, S. Passerini, W. A. Henderson, Phase behavior of ionic liquid-LiX mixtures: Pyrrolidinium cations and TFSI⁻ anions - Linking structure to transport properties, *Chem. Mater.* 23 (2011) 4331–4337.
- [313] J. L. Nowinski, P. Lightfoot, P. G. Bruce, Structure of $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, A novel salt for electrochemistry, *J. Mater. Chem.* 4 (1994) 1579–1580.
- [314] W. A. Henderson, D. M. Seo, Q. Zhou, P. D. Boyle, J.-H. Shin, H. C. De Long, P. C. Trulove, S. Passerini, An alternative ionic conductivity mechanism for plastic crystalline salt–lithium salt electrolyte mixtures, *Adv. Energy Mater.* 2 (2012) 8014–8019.
- [315] S. S. Zhang An unique lithium salt for the improved electrolyte of Li-ion battery, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 1423–1428.
- [316] A. Chagnes, B. Carré, P. Willmann, D. Lemordant, Modeling viscosity and conductivity of lithium salts in γ -butyrolactone, *J. Power Sources*, 109 (2002) 203–213.

- [317] R. -S. Kühnel, M. Lübke, M. Winter, S. Passerini, A. Balducci, Suppression of aluminum current collector corrosion in ionic liquid containing electrolytes, *J. Power Sources*, 214 (2012) 178–184.
- [318] C. Peng, L. Yang, Z. Zhang, K. Tachibana, Y. Yang, Anodic behavior of Al current collector in 1-alkyl-3-methylimidazolium bis[(trifluoromethyl)sulfonyl] amide ionic liquid electrolytes, *J. Power Sources*, 173 (2007) 510–517.
- [319] C. Peng, L. Yang, Z. Zhang, K. Tachibana, Y. Yang, S. Zhao, Investigation of the anodic behavior of Al current collector in room temperature ionic liquid electrolytes, *Electrochim. Acta*, 53 (2008) 4764–4772.
- [320] D. W. McOwen, D. M. Seo, O. Borodin, J. Vatamanu, P. D. Boyle, W. A. Henderson, Concentrated electrolytes: Decrypting electrolyte properties and reassessing Al corrosion mechanisms, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 416–426.
- [321] H. Tomiyama, Nonaqueous secondary battery, No. US08183335, (1993).
- [322] T. Itou, T. Saito, H. Horie, Positive electrode material for non-aqueous electrolyte lithium ion battery and battery using the same, No. US10581858, (2003).
- [323] W. Xu W, C. A. Angell, LiBOB and its derivatives: weakly coordinating anions, and the exceptional conductivity of their nonaqueous solutions, *Electrochem Solid-State Lett.* 4 (2001) E1–E4.
- [324] K. Xu, Tailoring electrolyte composition for LiBOB, *J Electrochem. Soc.* 155 (2008) A733–A738.
- [325] S. S. Zhang, Electrochemical study of the formation of a solid electrolyte interface on graphite in a LiBC₂O₄F₂-based electrolyte, *J. Power Sources*, 163 (2007) 713–718.
- [326] S. S. Zhang, Lithium oxalyldifluoroborate as a salt for the improved electrolytes of Li-ion batteries. *ECS Trans.* 3 (2007) 59–68.
- [327] Z. Chen, J. Liu, K. Amine, Lithium difluoro(oxalato)borate as salt for lithium-ion batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.* 10 (2007) A45–A47.
- [328] J. Liu, Z. Chen, S. Busking, K. Amine, Lithium difluoro(oxalato)borate as a functional additive for lithium-ion batteries, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 475–479.
- [329] M. Handa, M. Suzuki, J. Suzuki, H. Kanematsu, Y. Sasaki, A new lithium salt with a chelate complex of phosphorus for lithium battery electrolytes, *Electrochem. Solid-State Lett.* 2 (1999) 60–62.

- [330] N. Nanbu, K. Tsuchiya, T. Shibasaki, Y. Sasaki, Lithium tris[3-fluoro-1,2-benzenediolato(2-)-O,O']phosphate as a novel lithium salt for lithium battery electrolytes, *Electrochem. Solid-State Lett.* 5 (2002) A202–A205.
- [331] M. Vraneš, A. Tot, S. Papović, K. Pavlović, P. Jovanov, S. Gadžurić, Volumetric and viscosimetric properties of *N*-methyl-2-pyrrolidone with γ -butyrolactone and propylene carbonate, *J. Chem. Thermodyn.* 91 (2015) 301–312.
- [332] M. Vraneš, A. Tot, S. Papović, N. Zec, S. Dožić, S. Gadžurić, Ideal and non-ideal behaviour of 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide + γ -butyrolactone binary mixtures, *J. Chem. Thermodyn.* 81 (2015) 66–76.
- [333] S. Papović, S. Gadžurić, M. Bešter-Rogač, B. Jović, M. Vraneš, A systematic study on physicochemical and transport properties of imidazolium-based ionic liquids with γ -butyrolactone, *J. Chem. Thermodyn.* 116 (2018) 330–340.
- [334] A. E. Andreatta, A. Arce, E. Rodil, A. Soto, Physico-chemical properties of binary and ternary mixtures of ethyl acetate, ethanol and 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide at 298.15 K and atmospheric pressure, *J. Solution. Chem.* 39 (2010) 371–383.
- [335] P. Wasserscheid, T. Welton Ionic liquids in synthesis, John Wiley & Sons, New York, USA, (2008).
- [336] P. Atkins, J. De Paula, Physical chemistry, W. H. Freeman and co., New York, (2010).
- [337] A. Vioux, L. Viau, S. Vollan, J. L. Bideau, Use of ionic liquids in sol-gel; ionogels and applications. *C. R. Chimie*, 13 (2010) 242–255.
- [338] S. K. Das, M. Sarkar, Steady-state and time-resolved fluorescence behavior of coumarin-153 in a hydrophobic ionic liquid and ionic liquid–toluene mixture, *J. Mol. Liquid.* 165 (2012) 38–43.
- [339] S. Zhang, Y. Yanan Gao, B. Bin Dong, L. Zheng, Interaction between the added long-chain ionic liquid 1-dodecyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and Triton X-100 in aqueous solutions, *Colloid Surface A*, 372 (2010) 182–189.
- [340] J. Wisniak, A. Tamir, Mixing and excess thermodynamic properties, aliterature source book, Physical Sciences data 1, Elsevier, New York, USA, (1978).
- [341] K. Yuyama, G. Masuda, H. Yoshida, T. Sato, Ionic liquids containing the tetrafluoroborate anion have the best performance and stability for electric double layer capacitor applications, *J. Power Sources*, 162 (2006) 1401–1408.

- [342] V. Ruiz, T. Huynh, S. R. Sivakkumar, A. G. Pandolfo, Ionic liquid–solvent mixtures as supercapacitor electrolytes for extreme temperature operation, *RSC Adv.* 2 (2012) 5591–5598.
- [343] T. Nishida, Y. Tashiro, M. Yamamoto, Physical and electrochemical properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for electrolyte, *J. Fluorine Chem.* 120 (2003) 135–141.
- [344] J. Barthel, H. Krienke, W. Kunz, Physical chemistry of electrolyte solutions - Modern aspects, Springer, New York, USA, (1998).
- [345] M. Bešter-Rogač, D. Habe, Modern advances in electrical conductivity measurements of solutions, *Acta Chim. Slov.* 53 (2006) 391–395.
- [346] M. H. Dunn, M. L. Cole, J. B. Harper, Effects of an ionic liquid solvent in the synthesis of γ -butyrolactones by conjugate addition using NHC organocatalysts, *J. Chem. Soc.* 2 (2012) 10160–10162.
- [347] M. Masia, R. Rey, Computational study of γ -butyrolactone and Li^+/γ -butyrolactone in gas and liquid phases, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 17992–18002.
- [348] K. N. Houk, A. Jabbari, H. K. Hall, C. Alemán, Why δ -valerolactone polymerizes and γ -butyrolactone does not. *J. Org. Chem.* 73 (2008) 2674–2678.
- [349] X. Tang, X. Zeng, Z. Li, L. Hu, Y. Sun, S. Liu, T. Lei, L. Lin, Production of γ -valerolactone from lignocellulosic biomass for sustainable fuels and chemicals supply, *Renew. Sus. Ener. Rev.* 40 (2014) 608–620.
- [350] Y. K. Huang, S. W. Tsai, Kinetic and thermodynamic analysis of *Candida antarctica* lipase B-catalyzed alcoholytic resolution of (R,S)- β -butyrolactone in organic solvents, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 98 (2014) 621–628.
- [351] K. Hemminki, Reactions of β -propiolactone, β -butyrolactone and γ -butyrolactone with nucleic acid, *Chem. Biol. Interactions*, 34 (1981) 323–331.
- [352] J. A. Manso, T. Perez-Prior, M. Garcia-Santos del Pilar, E. Calle, J. Casado, A Kinetic Approach to the Alkylating Potential of Carcinogenic Lactones, *Chem. Res. Toxicol.* 18 (2005) 1161–1166.
- [353] P. Kurcok, M. Smiga, Z. Jedlinski, β -butyrolactone Polymerisation initiated with tetrabutylammonium carboxylates: A novel approach to biomimetic polyester synthesis, *J. Polym. Sci.* 40 (2002) 2184–2189.
- [354] F. Majoumo-Mbe, E. Smolensky, P. Lonneck, D. Shpasser, M.S. Eisen, E. Hey-Hawkins, Polymerisations of ϵ -caprolactone and β -butyrolactone with Zn, Al and Mg based organometallic complexes, *J. Mol. Liq.* 240 (2005) 91–98.

- [355] Z. Wei, L. Liu, M. Qi, Synthesis and characterization of homo and co-polymers of (R,S)- β -butyrolactone and γ -butyrolactone or β -valerolactone initiated with cyclic alkoxide, *React. Funct. Polym.* 66 (2006) 1411–1419.
- [356] A. P. Bonartsev, V. L. Myshkina, D. A. Nikolaeva, E. K. Furina, T. A. Makhina, V. A. Livshits, A. P. Boskhomdzhev, E. A. Ivanov, A. L. Iordanskii, G. A. Bonartseva, Biosynthesis, biodegradation, and application of poly(3-hydroxybutyrate) and its copolymers-natural polyesters produced by diazotrophic bacteria, *Communicating Current Research and Educational Topics and Trends in Applied Microbiology, FORMATEX* (2007).
- [357] R. Kakuchi, Y. Tsuji, K. Chiba, K. Fuchise, R. Sakai, T. Satoh, T. Kakuchi, Controlled/Living Ring-Opening Polymerization of δ -Valerolactone Using Triflylimide as an Efficient Cationic Organocatalyst. *Macromolecules*, 43 (2010) 7090–7094.
- [358] S. Schmidt, C. Scherkus, J. Muschiol, U. Menyes, T. Winkler, W. Hummel, H. Groger, A. Liese, G. H. Herz, U. T. Bornscheuer, An enzyme cascade synthesis of ϵ -caprolactone and its oligomers, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (2015) 2784–2787.
- [359] A. L. Sisson, D. Ekinici, A. Lendlein, The contemporary role of ϵ -caprolactone chemistry to create advanced polymer architectures, *J. Polym.* 54 (2013) 4333–4350.
- [360] M. Labet, Thielemans, W. Synthesis of polycaprolactone: a review, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 3848–3504.
- [361] V. R. Sinha, K. Bansal, R. Kaushik, R. Kumria, A. Trehan, Poly- ϵ -caprolactone microspheres and nanospheres: an overview, *J. Pharm. Sci.* 278 (2004) 1–23.
- [362] M. Abedalwafa, F. Wang, L. Wang, C. Li, Biodegradable poly-epsilon-caprolactone (PCL) for tissue engineering applications: a review, *Rev. Adv. Mater. Sci.* 34 (2013), 123–140.
- [363] J. Ritz, H. Fuchs, H. Kieczka, W.C. Moran, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH, (2000) 1–21.
- [364] M. Wagemaker, *Structure and Dynamics of Lithium in Anatase TiO₂*, Delft University Press (2003).
- [365] N. D. Abazović, Sinteza i karakterizacija nanomaterijala na bazi titan (IV) oksida, Doktorska disertacija, Fakultet za fizičku hemiju univerziteta u Beogradu, *Beograd*, (2009).
- [366] X. Chen, S. S. Mao, *Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications*, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2891–2959.
- [367] M. V. Koudriachova, S. W. de Leeuw, N. M. Harrison, Orthorhombic distortion on Li intercalation in anatase, *Phys. Rev. B*, 69 (2004) 054106.

- [368] G. Nuspl, K. Yoshizawa, T. Yamabe, Lithium intercalation in TiO₂ modifications, *J. Mater. Chem.* 7 (1997) 2529–2536.
- [369] V. Subramanian, A. Karki, K. I. Gnanasekar, F. P. Eddy, B. Rambabu, Nanocrystalline TiO₂ (anatase) for Li-ion batteries, *J. Power Sources*, 159 (2006) 186–192.
- [370] G. F. Ortiz, I. Hanzu, P. Knauth, P. Lavela, J. L. Tirado, T. Djenizian, TiO₂ nanotubes manufactured by anodization of Ti thin films for on-chip Li-ion 2D microbatteries, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 4262–4268.
- [371] A. K. Rai, L. T. Anh, J. Gim, V. Mathew, J. Kang, B. J. Paul, J. Song, J. Kim, Simple synthesis and particle size effects of TiO₂ nanoparticle anodes for rechargeable lithium ion batteries, *Electrochim. Acta*, 90 (2013) 112–118.
- [372] J. Hassoun, M. Pfanzelt, P. Kubiak, M. Wohlfahrt-Mehrens, B. Scrosati, An advanced configuration TiO₂/LiFePO₄ polymer lithium ion battery, *J. Power Sources*, 217 (2012) 459–463.
- [373] A. Eftekhari, Nanostructured Materials in Electrochemistry, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (2008).
- [374] D. Gong, C. A. Grimes, O. K. Varghese, W. Hu, R. S. Singh, Z. Chen, E. C. Dickey, Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation, *J. Mater. Res.* 16 (2001) 3331–3334.
- [375] J. M. Macak, P. Schmuki, Anodic growth of self-organized anodic TiO₂ nanotubes in viscous electrolytes, *Electrochim. Acta*, 52 (2006) 1258–1264.
- [376] J. M. Macak, H. Hildebrand, U. Marten-Jahns, P. Schmuki, Mechanistic aspects and growth of large diameter self-organized TiO₂ nanotubes, *J. Electroanal. Chem.* 621 (2008) 254–266.
- [377] Y. Alivov, M. Pandikunta, S. Nikishin, Z. Y. Fan, The anodization voltage influence on the properties of TiO₂ nanotubes grown by electrochemical oxidation, *Nanotechnology*, 20 (2009) 225602–225609.
- [378] M. Bratić, Interkalacija jona litijuma u nanotube titanijum dioksida dobijene anodizacijom titanijumskih pločica, Diplomski rad, Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, *Beograd*, (2013).
- [379] A. D. Bochevarov, E. E. Harder, J. R. Hughes, D. A. Greenwood, D. M. Braden, D. Philipp, M. D. Rinaldo, J. Halls, J. Zhang, R. A. Friesner, Jaguar: A high-performance quantum chemistry software program with strengths in life and materials sciences, *Int. J. Quantum Chem.* 113 (2013) 2110–2142.
- [380] S. Release, Jaguar, version 8.8, Schrödinger, LLC, *New York, USA*, (2015).

- [381] K. Berland, V. R. Cooper, K. Lee, E. Schröder, T. Thonhauser, P. Hyldgaard, B. I. Lundqvist, *Van der Waals forces in density functional theory: The vdW-DF method*, *Rep. Prog. Phys.* 78 (2015) 066501.
- [382] V. Stevanović, S. Lany, X. Zhang, A. Zunger, Correcting density functional theory for accurate predictions of compound enthalpies of formation: Fitted elemental-phase reference energies, *Phys. Rev. B*, 85 (2012) 115104.
- [383] W. F. van Gunsteren, H. J. C. Berendsen, Computer simulation of molecular dynamics: methodology, applications, and perspectives in chemistry, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 992–1023.
- [384] S. V. Sambasivarao, O. Acevedo, Development of OPLS-AA Force Field Parameters for 68 Unique Ionic Liquids, *J. Chem. Theor. Comput.* 5 (2009) 1038–1050.
- [385] J. Canongia Lopes, A. Pâdua, Molecular Force Field for Ionic Liquids III: Imidazolium, Pyridinium, and Phosphonium Cations; Chloride, Bromide, and Dicyanamide Anions, *J. Phys. Chem B*. 110 (2006) 19586–19592.
- [386] W. Kohn, A. D. Becke, R. G. Parr, Density Functional Theory of Electronic Structure, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 12974–12980.
- [387] J. Troncoso, C. A. Cerdeirin, Y. A. Sanmamed, L. Romani, L. Paulo, N. Rebelo, Thermodynamic properties of imidazolium-based ionic liquids: densities, heat capacities, and enthalpies of fusion of [bmim][PF₆] and [bmim][NTf₂], *J. Chem. Eng. Data*, 51 (2006) 1856–1859.
- [388] M. Krummen, P. Wasserscheid, J. Gmehling, Measurement of activity coefficients at infinite dilution in ionic liquids using the dilutor technique, *J. Chem. Eng. Data*, 47 (2002) 1411–1417.
- [389] K. R. Harris, M. Kanakubo, L. A. Woolf, Temperature, Pressure Dependence of the Viscosity of the Ionic Liquids 1-Hexyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate and 1-Butyl-3-methylimidazolium *Bis*(trifluoromethylsulfonyl)imide, *J. Chem. Eng. Data*, 52 (2007) 1080–1085.
- [390] A. Wandschneider, J. K. Lehmann, A. Heintz, Surface Tension and Density of Pure Ionic Liquids and Some Binary Mixtures with 1-Propanol and 1-Butanol, *J. Chem. Eng. Data*, 53 (2008) 596–599.
- [391] S. García, M. Larriba, J. García, J. Torrecilla, F. Rodríguez, Liquid–liquid extraction of toluene from heptane using 1-alkyl-3-methylimidazolium *bis*(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquids, *J. Chem. Eng. Data*, 56 (2011) 113–118.

- [392] M. R. Curras, P. Husson, A. A. H. Padua, M. F. C. Gomes, J. Garcia, J. High-Pressure Densities of 2,2,2-Trifluoroethanol + Ionic Liquid Mixtures Useful for Possible Applications in Absorption Cycles, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2004) 10791–10802.
- [393] C. A. de Castro, E. Nieto, E. Langa, A. L. Morais, M. L. S. M. Lopes, M. J. V. Lourenco, F. J. V. Santos, M. S. Santos, J. N. C. Lopes, H. M. Veiga, M. Macatrao, J. M. S. S. Esperanca, C. S. Marques, L. P. N. Rebelo, C. A. M. Afonso, Studies on the density, heat capacity, surface tension and infinite dilution diffusion with the ionic liquids [C₄mim][NTf₂], [C₄mim][dca], [C₂mim][EtOSO₃] and [Aliquat][dca], *Fluid Phase Equilib.* 294 (2014) 157–179.
- [394] R. Hamidova, I. Kul, J. Safarov, A. Shahverdiyev, E. Hassel, Thermophysical properties of 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide at high temperatures and pressures, *Braz. J. Chem. Eng.* 32 (2015) 303–316.
- [395] R. G. de Azevedo, M. J. S. S. Esperanca, J. Szydlowski, Z. P. Visak, P. F. Pires, H. J. R. Guedes, L. P. N. Rebelo, Thermophysical and thermodynamic properties of ionic liquids over an extended pressure range: [bmim][NTf₂] and [hmim][NTf₂], *J. Chem. Thermodyn.* 37 (2005) 888–899.
- [396] J. Salgado, T. Regueira, L. Lugo, J. Vijande, J. Fernandez, J. Garcia, Density and viscosity of three (2,2,2-trifluoroethanol + 1-butyl-3-methylimidazolium) ionic liquid binary systems, *J. Chem. Thermodyn.* 70 (2014) 101–110.
- [397] N. I. Malek, S. P. Ijardar, Binary mixtures of ([C₄mim][NTf₂] + molecular organic solvents): Thermophysical, acoustic and transport properties at various compositions and temperatures, *J. Chem. Thermodyn.* 93 (2016) 75–85.
- [398] M. Geppert-Rybczynska, A. Heintz, J. K. Lehmann, A. Golus, A. Volumetric Properties of Binary Mixtures Containing Ionic Liquids and Some Aprotic Solvents, *J. Chem. Eng. Data*, 55 (2010) 4114–4120.
- [399] S. Corderi, B. Gonzalez, Ethanol extraction from its azeotropic mixture with hexane employing different ionic liquids as solvents, *J. Chem. Thermodyn.* 55 (2012) 138–143.
- [400] M. Geppert-Rybczynska, M. Sitarek, Acoustic and Volumetric Properties of Binary Mixtures of Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide with Acetonitrile and Tetrahydrofuran, *J. Chem. Eng. Data*, 59 (2014) 1213–1224.
- [401] R. Salinas, J. Pla-Franco, E. Lladosa, J. Monton, J. Density, Speed of Sound, Viscosity, and Excess Properties of Binary Mixtures Formed by Ethanol and Bis(trifluorosulfonyl)imide-Based Ionic Liquid, *J. Chem. Eng. Data*, 60 (2015) 525–540.

- [402] R. G. Seoane, E. J. Gonzalez, B. Gonzalez, 1-Alkyl-3-methylimidazolium *bis*(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquids as solvents in the separation of azeotropic mixtures, *J. Chem. Thermodyn.* 53 (2012) 152–157.
- [403] M. Kanakubo, T. Makino, T. Umecky, T. CO₂ solubility in and physical properties for ionic liquid mixtures of 1-butyl-3-methylimidazolium acetate and 1-butyl-3-methylimidazolium *bis*(trifluoromethanesulfonyl)amide, *J. Mol. Liq.* 217 (2016) 112–119.
- [404] E. Widowati, M. J. Lee, P-V-T properties of binary mixtures of the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium *bis*(trifluoromethylsulfonyl)imide with anisole or acetophenone at elevated pressures, *J. Chem. Thermodyn.* 63 (2013) 95–101.
- [405] M. L. S. Batista, L. I. N. Tome, C. M. S. S. Neves, J. R. B. Gomes, J. A. P. Coutinho, Prediction of Characterization of systems of thiophene and benzene with ionic liquids, *J. Mol. Liq.* 192 (2014) 26–31.
- [406] M. Tariq, A. P. Serro, J. L. Mata, B. Saramago, J. M. S. S. Esperanca, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, High-temperature surface tension and density measurements of 1-alkyl-3-methylimidazolium bistriflamide ionic liquids, *Fluid Phase Equilib.* 294 (2010) 131–138.
- [407] M. A. A. Rocha, C. M. S. S. Neves, M. G. Freire, O. Russina, A. Triolo, J. A. P. Coutinho, L. M. N. B. F. Santos, Alkylimidazolium Based Ionic Liquids: Impact of Cation Symmetry on Their Nanoscale Structural Organization, *J. Phys. Chem.* 117 (2010) 10889–10897.
- [408] M. Kanakubo, K. R. Harris, K. R. Density of 1-Butyl-3-methylimidazolium *Bis*(trifluoromethanesulfonyl)amide and 1-Hexyl-3-methylimidazolium *Bis*(trifluoromethanesulfonyl)amide over an Extended Pressure Range up to 250 Mpa, *J. Chem. Eng. Data*, 60 (2015) 1408–1418.
- [409] S. Katsuta, Y. Shiozawa, K. Imai, Y. Kudo, Y. Takeda, Stability of Ion Pairs of *Bis*(trifluoromethanesulfonyl)amide-Based Ionic Liquids in Dichloromethane, *J. Chem. Eng. Data*, 55 (2010) 1588–1593.
- [410] D. Santos, M. Santos, E. Franceschi, C. Dariva, A. Barison, S. Mattedi, Experimental Density of Ionic Liquids and Thermodynamic Modeling with Group Contribution Equation of State Based on the Lattice Fluid Theory, *J. Chem. Eng. Data*, 61 (2016) 348–353.
- [411] S. Wang, J. Jacquemin, P. Husson, C. Hardacre, M. F. Costa Gomes, Liquid liquid miscibility and volumetric properties of aqueous solutions of ionic liquids as a function of temperature, *J. Chem. Thermodyn.* 41 (2009) 1206–1214.

- [412] J. Jacquemin, R. Ge, P. Nancarrow, D. W. Rooney, M. F. C. Gomes, A. A. H. Padua, C. Hardacre, Ionic Liquid Properties. I. Volumetric Properties as a Function of Temperature at 0.1 Mpa, *J. Chem. Eng. Data*, 53 (2008) 716–726.
- [413] L. Xue, E. Gurung, G. Tamas, Y. P. Koh, M. Shadeck, S. L. Simon, M. Maroncelli, E. L. Quitevis, Effect of Alkyl Chain Branching on Physicochemical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids, *J. Chem. Eng. Data*, 61 (2016) 1078–1091.
- [414] J. -M. Andanson, X. Meng, M. Traikia, P. Husson, Quantification of the impact of water as an impurity on standard physico-chemical properties of ionic liquids, *J. Chem. Thermodyn.* 94 (2016) 169–176.
- [415] M. G. Montalban, C. L. Bolivar, F. G. D. Banos, G. Villora, Effect of Temperature, Anion, and Alkyl Chain Length on the Density and Refractive Index of 1-Alkyl-3-methylimidazolium-Based Ionic Liquids, *J. Chem. Eng. Data*, 60 (2015) 1986–1996.
- [416] A. Pal, M. Saini, B. Kumar, Volumetric, ultrasonic and spectroscopic (FT-IR) studies for the binary mixtures of imidazolium based ILs with 1,2-propanediol, *Fluid Phase Equilib.* 411 (2016) 66–73.
- [417] H. Tokuda, S. Tsuzuki, M. A. B. H. Susan, K. Hayamizu, M. Watanabe, How Ionic Are Room-Temperature Ionic Liquids? An Indicator of the Physicochemical Properties, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 19593–19600.
- [418] Y. Zhang, T. Zhang, P. Gan, H. Li, M. Zhang, K. Jin, S. Tang, Solubility of Isobutane in Ionic Liquids [BMIm][PF₆], [BMIm][BF₄], and [BMIm][NTf₂], *J. Chem. Eng. Data*, 60 (2015) 1706–1714.
- [419] I. Bahadur, K. Osman, C. Coquelet, P. Naidoo, D. Ramjugernath, Solubilities of Carbon Dioxide and Oxygen in the Ionic Liquids Methyl Trioctyl Ammonium *Bis*(trifluoromethylsulfonyl)imide, 1-Butyl-3-Methyl Imidazolium *bis*(trifluoromethyl sulfonyl)imide, and 1-Butyl-3-Methyl Imidazolium Methyl Sulfate, *J. Phys. Chem. B*, 119 (2015) 1503–1514.
- [420] H. Liu, E. Maginn, A. E. Visser, N. J. Bridges, E.B. Fox, Thermal and Transport Properties of Six Ionic Liquids: An Experimental and Molecular Dynamics Study, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 7242–7254.
- [421] S. Singh, I. Bahadur, P. Naidoo, G. Redhi, D. Ramjugernath, Application of 1-butyl-3-methylimidazolium *bis*(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid for the different types of separations problem: Activity coefficients at infinite dilution measurements using gas-liquid chromatography technique, *J. Mol. Liq.* 220 (2016) 33–40.

- [422] S. Boodida, R. K. Bachu, M. K. Patwari, S. Nallani, Volumetric and transport properties of binary liquid mixtures of *N*-methylacetamide with lactones at temperatures (303.15 to 318.15) K, *J. Chem. Thermodyn.* 40 (2008) 1422–1427.
- [423] J. Krakowiak, J. Wawer, A. Farmas, Apparent molar volumes and compressibilities of electrolytes and ions in γ -butyrolactone, *J. Chem. Thermodyn.* 54 (2012) 412–420.
- [424] G. Moumouzias, G. Ritzoulis, A study in mixtures of γ -butyrolactone with *o*-xylene and *m*-xylene: densities and viscosities, *J. Chem. Eng. Data*, 44 (1999) 1187–1191.
- [425] S. K. Yang, S. J. Peng, J. H. Huang, L.Q. Fan, F. X. Yang, A study on densities and excess volumes in the (γ -butyrolactone + aromatic hydrocarbon) system at various temperatures, *J. Chem. Thermodyn.* 39 (2007) 773–780.
- [426] M. O. Abdullah, Thermodynamics of aqueous mixtures of non-electrolytes. 1. Excess volumes of water + γ -butyrolactone mixtures at several temperatures, *J. Chem. Eng. Data*, 32 (1987) 161–163.
- [427] H. Lu, J. Wang, Y. Zhao, X. Xuan, K. Zhuo, Excess molar volumes and viscosities for binary mixtures of γ -butyrolactone with methyl formate, ethyl formate, methyl acetate, ethyl acetate and acetonitrile at 298.15 K, *J. Chem. Eng. Data*, 46 (2001) 631–634.
- [428] T. Mathuni, J. Kim, S. J. Park, Phase equilibrium and physical properties for the purification of propylene carbonate (PC) and γ -butyrolactone (GBL), *J. Chem. Eng. Data*, 56 (2011) 89–96.
- [429] U. Fornefeld-Schwarz, P. Svejda, Excess volumes of liquid mixtures of γ -butyrolactone (oxolan-2-one), γ -valerolactone (5-methyloxolan-2-one), δ -valerolactone (oxan-2-one), or ϵ -caprolactone (oxepan-2-one) + toluene or + ethylbenzene at 293.15 K and 313.15 K, *ELDATA Int. Electron. J. Phys. Chem. Data*, 3 (1997) 17–24.
- [430] G. Han, Y. Jiang, D. Deng, N. Ai, Solubilities and thermodynamic properties of SO₂ in five biobased solvents, *J. Chem. Thermodyn.* 92 (2016) 207–213.
- [431] M. Klajmon, K. Řehák, P. Morávek, M. Matoušová, Binary Liquid–Liquid Equilibria of γ -Valerolactone with Some Hydrocarbons, *J. Chem. Eng. Data*, 60 (2015) 1362–1370.
- [432] M. L. P. Leitão, G. Pilcher, Y. Meng-Yan, J. M. Brown, A. D. Conn, Enthalpies of combustion of γ -butyrolactone, γ -valerolactone and δ -valerolactone, *J. Chem. Thermodyn.* 22 (1990) 885–891.
- [433] V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin, E. N. Burakova, G. N. Roganov, M. K. Georgieva, The Thermodynamic Properties of Alkylated γ -Lactones, *Russ. J. Phys. Chem. A*, 83 (2009) 598–603.

- [434] A. Zaitseva, J.-P. Pokki, H. Quang Le, V. Alopaeus, H. Sixta, Vapor–Liquid Equilibria, Excess Enthalpy, and Density of Aqueous γ -Valerolactone Solutions, *J. Chem. Eng. Data*, 61 (2016) 881–890.
- [435] D. Havasi, P. Mizsey, L. T. Mika, Vapor–Liquid Equilibrium Study of the Gamma-Valerolactone–Water Binary System, *J. Chem. Eng. Data*, 61 (2016) 1502–1508.
- [436] F. G. Young, J. T. Fitzpatrick, Production of beta-hydroxy carboxylic acid lactones from ketene catalyst and aldehyde with clay, PATENT Serial No. 95, 166, US 2580714 (1952).
- [437] O. Redlich, A. T. Kister, Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solution, *Ind. Eng. Chem.* 40 (1948) 345–348.
- [438] K. Tamura, M. Nakamura, S. Murakami, Excess thermal expansivity coefficients on derived thermodynamic properties, *J. Solution Chem.* 26 (1997) 1199–1207.
- [439] M. Vraneš, S. Dožić, V. Đerić, S. Gadžurić, Physicochemical characterization of 1-butyl-3-methylimidazolium and 1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide, *J. Chem. Eng. Data*, 57 (2012) 1072–1077.
- [440] M. Tariq, P. Carvalho, J. A. P. Coutinho, I. M. Marrucho, J. N. C. Lopes, L. P. N. Rebelo, Viscosity of (C2-C14) 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) amide ionic liquids in an extended temperature range, *Fluid Phase Equilib.* 301 (2011) 22–32.
- [441] M. Atilhan, J. Jacquemin, D.W. Rooney, M. Khraisheh, S. Aparicio, Viscous Behavior of Imidazolium-Based Ionic Liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 16774–16785.
- [442] H. Chen, Y. He, J. Zhu, H. Alias, Y. Ding, P. Nancarrow, C. Hardacre, D. Rooney, C. Tan, Rheological and heat transfer behaviour of the ionic liquid [C₄mim][NTf₂], *Int. J. Heat Fluid Flow*, 29 (2008) 149–155.
- [443] J. Jacquemin, P. Husson, A. A. H. Padua, V. Majer, Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids, *Green Chem.* 8 (2006) 172–180.
- [444] J. N. C. Lopes, M. F. C. Gomes, P. Husson, A. A. H. Padua, L. P. N. Rebelo, S. Sarraute, M. Tariq, Polarity, Viscosity, and Ionic Conductivity of Liquid Mixtures Containing [C₄C₁im][Ntf₂] and a Molecular Component, *J. Phys. Chem. B*, 115 (2011) 6088–6099.
- [445] Y. Hiraga, A. Kato, Y. Sato, R. Smith, Densities at Pressures up to 200 MPa and Atmospheric Pressure Viscosities of Ionic Liquids 1-Ethyl-3-methylimidazolium Methylphosphate, 1-Ethyl-3-methylimidazolium Diethylphosphate, 1-Butyl-3-methylimidazolium Acetate, and 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl) imide, *J. Chem. Eng. Data*, 60 (2015) 876–885.

- [446] A. E. Andreatta, A. Arce, E. Rodil, A. Soto, Physico-chemical Properties of Binary and Ternary Mixtures of Ethyl Acetate + Ethanol + 1-Butyl-3-methyl-imidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide at 298.15 K and Atmospheric Pressure, *J. Solution Chem.* 39 (2010) 371–383.
- [447] G. McHale, C. Hardacre, R. Ge, N. Doy, E. W. K. Allen, J. M. MacInnes, M. R. Brown, M. I. Newton, Density-Viscosity Product of Small-Volume Ionic Liquid Samples Using Quartz Crystal Impedance Analysis, *Anal. Chem.* 80 (2008) 5806–5811.
- [448] J. McFarlane, W. B. Ridenour, H. Luo, R. D. Hunt, D. W. DePaoli, Room Temperature Ionic Liquids for Separating Organics from Produced Water, *Sep. Sci. Technol.* 40 (2005) 1245–1265.
- [449] K. Kuratani, N. Uemura, H. Senoh, H. T. Takeshita, T. Kiyobayashi, Conductivity, viscosity and density of MClO_4 ($\text{M} = \text{Li}$ and Na) dissolved in propylene carbonate and γ -butyrolactone at high concentrations, *J. Power Sources*, 223 (2013) 175–182.
- [450] V. N. Afans'yev, L. A. Zyat'kova, M. D. Chekunova, Temperature dependence of transport properties and ion-molecular forms of LiAsF_6 in γ -butyrolactone. *Russ. J. Electrochem.* 38 (2002) 781–787.
- [451] D. H. S. Ramkumar, A. P. Kudchadker, Mixture properties of the water + γ -butyrolactone + tetrahydrofuran system. 2. Viscosities and surface tensions of γ -butyrolactone + water at 303.15 - 343.15 K and γ -butyrolactone + tetrahydrofuran at 278.15-298.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, 34 (1989) 463–465.
- [452] H. Vogel, The law of the relationship between viscosity of liquids and the temperature, *Phys. Z.* 22 (1921) 645–646.
- [453] G.S. Fulcher, Analysis of recent data of the viscosity of glasses. *J. Am. Ceram. Soc.* 8 (1925) 339–355.
- [454] G. Tammann, W. Hesse, Die Abhängigkeit der viscosität von der temperatur bei unterkühlten flüssigkeiten, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 156 (1926) 245–257.
- [455] S. Aparicio, R. Alcalde, Characterization of two lactones in liquid phase: an experimental and computational approach, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 6455–6467.
- [456] J. Pires, L. Timperman, J. Jacquemin, A. Balducci, M. Anouti, Density, conductivity, viscosity, and excess properties of (pyrrolidinium nitrate-based protic ionic liquid + propylene carbonate) binary mixture, *J. Chem. Thermodyn.* 59 (2013) 10–19.

- [457] M. Anouti, A. Vigeant, J. Jacquemin, C. Brigouleix, D. Lemordant, Volumetric properties, viscosity and refractive index of the protic ionic liquid, pyrrolidinium octanoate, in molecular solvents, *J. Chem. Thermodyn.* 42 (2010) 834–845.
- [458] J. A. Widegren, E. M. Saurer, K. N. Marsh, J. W. Magee, Electrolytic conductivity of four imidazolium-based room-temperature ionic liquids and the effect of a water impurity, *J. Chem. Thermodyn.* 57 (2005) 569–575.
- [459] M. Kanakubo, K. R. Harris, N. Tsuchihashi, K. Ibuki, M. Ueno, Temperature and Pressure Dependence of the Electrical Conductivity of 1-Butyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide, *J. Chem. Eng. Data*, 60 (2015) 1495–1503.
- [460] M. Kanakubo, T. Makino, T. Umecky, CO₂ solubility in and physical properties for ionic liquid mixtures of 1-butyl-3-methylimidazolium acetate and 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide, *J. Mol. Liq.* 217 (2016) 112–119.
- [461] J. F. Casteel, E. S. Amis, Specific conductance of concentrated solutions of magnesium salts in water–ethanol system, *J. Chem. Eng. Data* 17 (1972) 55–59.
- [462] P. C. Trulove, R. A. Mantz, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, (Chapter 3.6) (2003) 103–126.
- [463] J. Vila, P. Gines, E. Rilo, O. Cabeza, L. M. Varela, Great increase of the electrical conductivity of ionic liquids in aqueous solutions, *Fluid Phase Equilib.* 247 (2006) 32–39.
- [464] P. Walden, Über organische lösungs und ionisierungsmittel. III. Teil: Innere reibung und deren Zusammenhang mit dem Leitvermögen, *Z. Phys. Chem.* 55 (1906) 207–246.
- [465] C. Schreiner, S. Zugmann, R. Hartl, H. J. Gores, Fractional Walden Rule for Ionic Liquids: Examples from Recent Measurements and a Critique of the So-Called Ideal KCl Line for the Walden Plot, *J. Chem. Eng. Data*, 55 (2009) 1784–1788.
- [466] W. Xu, E.I. Cooper, C.A. Angell, Ionic Liquids: Ion Mobilities, Glass Temperatures and Fragilities, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 6170–6178.
- [467] L. Dagousseta, G. T. M. Nguyen, F. Vidal, C. Galindo, P. -H. Auber, Ionic liquids and γ -butyrolactone mixtures as electrolytes for supercapacitors operating over extended temperature ranges, *RSC Adv.* 5 (2015) 13095–13101.
- [468] S. Thawarkar, N. D. Khupse, A. Kumar, Comparative Investigation of the Ionicity of Aprotic and Protic Ionic Liquids in Molecular Solvents by using Conductometry and NMR Spectroscopy, *PhysChemPhys*, 17 (2016) 1006–1017.
- [469] J. N. Canongia Lopes, M. F. Costa Gomes, P. Husson, A. A. H. Padua, L. P. N. Rebelo, S. Sarraute, M. Tariq, Polarity, Viscosity, and Ionic Conductivity of Liquid Mixtures

Containing [C₄C₁im][NTf₂] and a Molecular Component, *J. Phys. Chem. B*, 115 (2011) 6088–6099.

[470] C. Arbizzani, G. Gabrielli, M. Mastragostino, Thermal stability and flammability of electrolytes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 196 (2011) 4801–4805.

[471] H. T. Kim, J. Kang, J. Mun, S. M. Oh, T. Yim, Y. G. Kim, Pyrrolinium-based Ionic Liquid as a Flame Retardant for Binary Electrolytes of Lithium Ion Batteries, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4 (2016) 497–505.

[472] S. Bansal, N. Kaur, G. R. Chaudhary, S. K. Mehta, A. S. Ahluwalia, Physicochemical Properties of New Formulations of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide with Tritons, *J. Chem. Eng. Data*, 59 (2014) 3988–3999.

[473] A. A. M. Beigi, M. Abdouss, M. Yousefi, S. M. Pourmortazavi, A. Vahid, Investigation on physical and electrochemical properties of three imidazolium based ionic liquids (1-hexyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate, 1-ethyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and 1-butyl-3-methylimidazolium methylsulfate). *J. Mol. Liq.* 177 (2013) 361–368.

[474] M. Tariq, P. A. Forte, M. F. C. Gomes, J. N. A. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, Densities and refractive indices of imidazolium- and phosphonium-based ionic liquids: Effect of temperature, alkyl chain length, and anion, *J. Chem. Thermodyn.* 41 (2009) 790–798.

[475] H. Yao, S. Zhang, J. Wang, Q. Zhou, H. Dong, X. Zhang, Densities and Viscosities of the Binary Mixtures of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imide with *N*-Methyl-2-pyrrolidone or Ethanol at $T = (293.15 \text{ to } 323.15) \text{ K}$, *J. Chem. Eng. Data*, 57 (2012) 875–881.

[476] Y. Deng, P. Husson, T. G. A. Youngs, V. L. Kett, C. Hardacre, M. F. Costa Gomes, Volumetric properties and enthalpies of solution of alcohols C_kH_{2k+1}OH ($k = 1, 2, 6$) in 1-methyl-3-alkylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide {[C₁C_nIm][NTf₂] $n = 2, 4, 6, 8, 10$ } ionic liquids, *J. Chem. Thermodyn.* 43 (2011) 1708–1718.

[477] R. L. Gardas, M. G. Freire, P. J. Carvalho, I. M. Marrucho, I. M. A. Fonseca, A. G. M. Ferreira, J. A. P. Coutinho, *PpT* Measurements of Imidazolium-Based Ionic Liquids, *J. Chem. Eng. Data*, 52 (2007) 1881–1888.

[478] J. Safarov, W. A. El-Awady, A. Shahverdiyev, E. Hassel, Thermodynamic Properties of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *J. Chem. Eng. Data*, 56 (2011) 106–112.

- [479] A. P. Froba, H. Kremer, A. Leipertz, Density, Refractive Index, Interfacial Tension, and Viscosity of Ionic Liquids [EMIM][EtSO₄], [EMIM][NTf₂], [EMIM][N(CN)₂], and [OMA][NTf₂] in Dependence on Temperature at Atmospheric Pressure. *J. Phys. Chem. B*, 112 (2008) 12420–12430.
- [480] E. Gómez, N. Calvar, E. A. Macedo, Á. Domínguez, Effect of the temperature on the physical properties of pure 1-propyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethyl-sulfonyl)imide and characterization of its binary mixtures with alcohols, *J. Chem. Thermodyn.* 45 (2012) 9–15.
- [481] J. Anderson, J. K. Dixon, J. F. Brennecke, Solubility of CO₂, CH₄, C₂H₆, C₂H₄, O₂, and N₂ in 1-Hexyl-3-methylpyridinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide: Comparison to Other Ionic Liquids, *Acc. Chem. Res.* 40 (2007) 1208–1216.
- [482] I. Domínguez, E. J. González, R. González, Á. Domínguez, Extraction of Benzene from Aliphatic Compounds Using Commercial Ionic Liquids as Solvents: Study of the Liquid–Liquid Equilibrium at T = 298.15 K, *J. Chem. Eng. Data*, 56 (2011) 3376–3383.
- [483] J. M. S. S. Esperança, Z. P. Visak, N. V. Plechkova, K. R. Seddon, H. J. R. Guedes, L. P. N. Rebelo, Density, Speed of Sound, and Derived Thermodynamic Properties of Ionic Liquids over an Extended Pressure Range. 4. [C₃mim][NTf₂] and [C₅mim][NTf₂], *J. Chem. Eng. Data*, 51 (2006) 2009–2015.
- [484] H. Shirota, T. Mandai, H. Fukazawa, T. Kato, Comparison between Dicationic and Monocationic Ionic Liquids: Liquid Density, Thermal Properties, Surface Tension, and Shear Viscosity, *J. Chem. Eng. Data*, 56 (2011) 2453–2459.
- [485] S. Corderí, B. González, N. Calvar, E. Gómez, Ionic liquids as solvents to separate the azeotropic mixture hexane/ethanol, *Fluid Phase Equilibr.* 337 (2013) 11–17.
- [486] A. Ahosseini, A. M. Scurto, Viscosity of Imidazolium-Based Ionic Liquids at Elevated Pressures: Cation and Anion Effects, *Int. J. Thermophys.* 29 (2008) 1222–1243.
- [487] K.A. Widegren, J.W. Magee, Density, Viscosity, Speed of Sound, and Electrolytic Conductivity for the Ionic Liquid 1-Hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl) imide and Its Mixtures With Water. *J. Chem. Eng. Data*, 52 (2007) 2331–2338.
- [488] J.C.F. Diogo, F.J.P. Caetano, J.M.N.A. Fareleira, W.A. Wakeham, Viscosity measurements of three ionic liquids using the vibrating wire technique, *Fluid Phase Equilibr.* 353 (2013) 76–86.
- [489] M. Iguchi, Y. Hiraga, Y. Sato, T.M. Aida, M. Watanabe, R.L. Smith, Measurement of High-Pressure Densities and Atmospheric Viscosities of Ionic Liquids: 1-Hexyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and 1-Hexyl-3-methylimidazolium Chloride, *J. Chem. Eng. Data*, 59 (2014) 709–717.

- [490] R. Kato, J. Gmehling, Systems with ionic liquids: Measurement of VLE and γ^∞ data and prediction of their thermodynamic behavior using original UNIFAC, mod. UNIFAC(Do) and COSMO-RS(O1), *J. Chem. Thermodyn.* 37 (2005) 603–619.
- [491] M.S. Calado, A.S.H. Branco, J.C.F. Diogo, J.M.N.A. Fareleira, Z.P. Visak, Solubility, volumetric properties and viscosity of the sustainable systems of liquid poly(ethylene glycol) 200 with imidazolium and phosphonium-based ionic liquids: Cation and anion effects, *J. Chem. Thermodyn.* 80 (2015) 79–91.
- [492] E.A. Cade, D.R. Saeva, M.M. Hoffmann, Comparing Composition- and Temperature-Dependent Excess Molar Volumes of Binary Systems Involving Ionic Liquids, *J. Chem. Eng. Data*, 60 (2015) 1892–1914.
- [493] R. Gomes de Azevedo, J.M.S.S. Esperança, J. Szydłowski, Z.P. Visak, P.F. Pires, H.J.R. Guedes, L.P.N. Rebelo, Thermophysical and thermodynamic properties of ionic liquids over an extended pressure range: [bmim][NTf₂] and [hmim][NTf₂], *J. Chem. Thermodyn.* 37 (2005) 888–899.
- [494] M.M. Akbar, T. Murugesan, Thermophysical properties for the binary mixtures of 1-hexyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide [hmim][Tf₂N] + N-methyldiethanolamine (MDEA) at temperatures (303.15 to 323.15) K, *J. Mol. Liq.* 169 (2012) 95–101.
- [495] C.M. Tenney, M. Massel, J.M. Mayes, M. Sen, J.F. Brennecke, E.J. Maginn, A Computational and Experimental Study of the Heat Transfer Properties of Nine Different Ionic Liquids, *J. Chem. Eng. Data*, 59 (2014) 391–399.
- [496] J.M.S.S. Esperança, H.J.R. Guedes, J.N.A. Canongia Lopes, L.P.N. Rebelo, Pressure-Density-Temperature (p - ρ - T) Surface of [C₆mim][NTf₂], *J. Chem. Eng. Data*, 53 (2008) 867–870.
- [497] A. Taguiri, K. Z. Sumon, A. Henni, Solubility of carbon dioxide in three [Tf₂N] ionic liquids, *Fluid Phase Equilib.* 380 (2014) 39–47.
- [498] F. M. Gaciño, T. Regueira, L. Lugo, M. J. P. Comuñas, J. Fernández, Influence of Molecular Structure on Densities and Viscosities of Several Ionic Liquids, *J. Chem. Eng. Data*, 56 (2011) 4984–4999.
- [499] C. P. Fredlake, J. M. Crosthwaite, D. G. Hert, S. N. V. K. Aki, J. F. Brennecke, Thermophysical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids, *J. Chem. Eng. Data*, 49 (2004) 954–964.
- [500] M. B. Shiflett, M. A. Harmer, C. P. Junk, A. Yokozeki, Solubility and diffusivity of difluoromethane in room-temperature ionic liquids, *J. Chem. Eng. Data*, 51 (2006) 483–495.

- [501] A. J. McLean, M. J. Muldoon, C. M. Gordon, I. R. Dunkin, Bimolecular rate constants for diffusion in ionic liquids, *Chem Commun (Camb)*. 7 (2002) 1880–1881.
- [502] A. Heintz, D. V. Kulikov, S. P. Verevkin, Thermodynamic properties of mixtures containing ionic liquids. 2. Activity coefficients at infinite dilution of hydrocarbons and polar solutes in 1-methyl-3-ethyl-imidazolium-*bis*(trifluoromethyl-sulfonyl)amide and in 1,2-dimethyl-3-ethyl-imidazolium *bis*(trifluoromethyl-sulfonyl)amide using gas–liquid chromatography. *J. Chem. Eng. Data*, 47 (2002) 894–899.
- [503] C. Liao, N. Shao, K. S. Han, X.-G. Sun, D.-E. Jiang, E. W. Hagaman, S. Dai, Physicochemical properties of imidazolium-derived ionic liquids with different C-2 substitutions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 21503–21510.
- [504] M. E. Van Valkenburg, R. L. Vaughn, M. Williams, J. S. Wilkes, Thermochemistry of ionic liquid heat-transfer fluids, *Thermochim. Acta*, 425 (2005) 181–188.
- [505] S. I. Fletcher, F. B. Sillars, N. E. Hudson, P. J. Hall, Physical Properties of Selected Ionic Liquids for Use as Electrolytes and Other Industrial Applications, *J. Chem. Eng. Data*, 55 (2010) 778–782.
- [506] G. V. S. M. Carrera, C. A. M. Afonso, L. C. Branco, Interfacial Properties, Densities, and Contact Angles of Task Specific Ionic Liquids, *J. Chem. Eng. Data*, 55 (2009) 609–615.
- [507] H. Liu, E. J. Maginn, A. E. Visser, N. J. Bridges, E. B. Fox, Thermal and Transport Properties of Six Ionic Liquids: An Experimental and Molecular Dynamics Study, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 7242–7254.
- [508] M. B. Oliveira, M. Dominguez-Perez, O. Cabeza, J. A. Lopes-da-Silva, M. G. Freire, J. A. P. Coutinho, Surface tensions of binary mixtures of ionic liquids with *bis*(trifluoromethylsulfonyl)imide as the common anion, *J. Chem. Thermodyn.* 64 (2013) 22–27.
- [509] F. F. C. Bazito, Y. Kawano, R. M. Torresi, Synthesis and characterization of two ionic liquids with emphasis on their chemical stability towards metallic lithium. *Electrochim. Acta*, 52 (2007) 6427–6437.
- [510] E. B. Fox, A. E. Visser, N. J. Bridges, J. W. Amoroso, Thermophysical Properties of Nanoparticle-Enhanced Ionic Liquids (NEILs) Heat-Transfer Fluids, *Energy Fuel*. 27 (2013) 3385–3393.
- [511] J.-Y. Wu, Y.-P. Chen, C.-S. Su, Density and Viscosity of Ionic Liquid Binary mixtures of 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate with Acetonitrile, *N,N*-Dimethylacetamide, Methanol, and *N*-Methyl-2-pyrrolidone, *J Solution Chem.* 44 (2015) 395–412.

- [512] I. B. Malham, M. Turmine, Viscosities and refractive indices of binary mixtures of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate with water at 298 K, *J. Chem. Thermodyn.* 40 (2008) 718–723.
- [513] S. Papović, M. Vraneš, S. Gadžurić, A comprehensive study of { γ -butyrolactone + 1-methyl-3-propylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide} binary mixtures, *J. Chem. Thermodyn.* 99 (2016) 1–10.
- [514] S. Papović, M. Bešter-Rogač, M. Vraneš, S. Gadžurić, The effect of the alkyl chain length on physicochemical features of ionic liquids + γ -butyrolactone binary mixtures, *J. Chem. Thermodyn.* 91 (2016) 360–368.
- [515] J. E. Desnoyers, G. Perron, Treatment of excess thermodynamic quantities for liquid mixtures, *J. Solution Chem.* 26 (1997) 749–755.
- [516] J. N. A. Canongia Lopes, A. A. H. Pádua, Nanostructural Organization in Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 3330–3335.
- [517] S. Papović, M. Vraneš, B. Kordić, S. Filipović, M. Bešter-Rogač, S. Gadžurić, Interactions of 1,2,3-trialkylimidazolium-based ionic liquids with γ -butyrolactone, *J. Chem. Thermodyn.* 101 (2016) 260–269.
- [518] S. Papović, M. Vraneš, S. Armaković, S.J. Armaković, K. Mészáros Szécsényi, M. Bešter-Rogač, S. Gadžurić, Investigation of 1,2,3-trialkylimidazolium ionic liquids: experiment and density functional theory calculations, *New J. Chem.* 41 (2016) 650–660.
- [519] A. Hoffman, M. Migeot, T. Hanemann, Investigation of Binary Mixtures Containing 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethanesulfonyl)azanide and Ethylene Carbonate, *J. Chem. Eng. Data*, 61 (2015) 114–123.
- [520] A. Noda, K. Hayamizu, M. Watanabe, Pulsed-Gradient Spin-Echo ¹H and ¹⁹F NMR Ionic Diffusion Coefficient, Viscosity, and Ionic Conductivity of Non-Chloroaluminate Room-Temperature Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B*, 105 (2001) 4603–4610.
- [521] F. J. V. Santos, C. A. Nieto de Castro, P. J. F. Mota, A. P. C. Ribeiro, Electrical Conductivity and Viscosity of 1-Hexyl-3-methylimidazolium Bis(trifluorosulfonyl)imide, [C₆mim][(CF₃SO₂)₂N], *Int. J. Thermophys.* 31 (2010) 1869–1879.
- [522] A. Nazet, S. Sokolov, T. Sonnleitner, T. Makino, M. Kanakubo, R. Buchner, Densities, viscosities and conductivities of the imidazolium ionic liquids [Emim][Ac], [Emim][FAP], [Bmim][BETI], [Bmim][FSI], [Hmim][TFSI], and [Omim][TFSI]. *J. Chem. Eng. Data*, 60 (2015) 2400–2411.

- [523] B. D. Fitchett, T. N. Knepp, J. C. Conboy, 1-Alkyl-3-methylimidazolium Bis(perfluoroalkylsulfonyl)imide Water Immiscible Ionic Liquids. *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) E219–E225.
- [524] A. B. McEwen, H. L. Ngo, K. LeCompte, J. L. Goldman, Electrochemical Properties of Imidazolium Salt Electrolytes for Electrochemical Capacitor Applications, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1687–1695.
- [525] A. Podgoršek, G. Salas, P. S. Campbell, C. C. Santini, A. A. H. Pádua, M. F. Costa Gomes, B. Fenetd, Y. Chauvin, Influence of ionic association, transport properties and solvation on the catalytic hydrogenation of 1,3-cyclohexadiene in ionic liquids, *J. Phys. Chem. B*, 115 (2011) 12150–12159.
- [526] S. Katsuta, Y. Shiozawa, K. Imai, Y. Kudo, Y. Takeda, Stability of Ion Pairs of Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide-Based Ionic Liquids in Dichloromethane, *J. Chem. Eng. Data*, 55 (2010) 1588–1593.
- [527] K. Ueno, H. Tokuda, M. Watanabe, Ionicity in ionic liquids: correlation with ionic structure and physicochemical properties, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 1649–1658.
- [528] M. Ue, Mobility and Ionic Association of Lithium and Quaternary Ammonium Salts in Propylene Carbonate and γ -Butyrolactone, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 3336–3342.
- [529] A. Boruń, C. Fernandez, A. Bald, Conductance Studies of Aqueous Ionic Liquids Solutions [emim][BF₄] and [bmim][BF₄] at Temperatures from (283.15 to 318.15) K *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (2015) 2120–2129.
- [530] M. Bešter-Rogač, A. Stoppa, R. Buchner, Ion Association of Imidazolium Ionic Liquids in Acetonitrile, *J. Phys. Chem. B*, 118 (2014) 1426–1435.
- [531] M. Bešter-Rogač, A. Stoppa, J. Hunger, G. Hefter, R. Buchner, Association of ionic liquids in solution: a combined dielectric and conductivity study of [bmim][Cl] in water and in acetonitrile, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13 (2011) 17588–17598.
- [532] M. Bešter-Rogač J. Hunger, A. Stoppa, R. Buchner, Molar Conductivities and Association Constants of 1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride and 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate in Methanol and DMSO, *J. Chem. Eng. Data*, 55 (2010) 1799–1803.
- [533] S. Gupta, A. Chatterjee, S. Das, B. Basu, Electrical Conductances of 1-Butyl-3-propylimidazolium Bromide and 1-Butyl-3-propylbenzimidazolium Bromide in Water, Methanol, and Acetonitrile at (308, 313, and 318) K at 0.1 MPa, *J. Chem. Eng. Data*, 58 (2013) 1–6.
- [534] H. Wang, J. Wang, S. Zhang, Y. Pei, K. Zhuo, Ionic Association of the Ionic Liquids [C₄mim][BF₄], [C₄mim][PF₆], and [C_nmim]Br in Molecular Solvents, *Chem. Phys. Chem*, 10 (2009) 2516–2523.

- [535] M. Bešter-Rogač, J. Hunger, A. Stoppa, R. Buchner, 1-Ethyl-3-methylimidazolium Ethylsulfate in Water, Acetonitrile, and Dichloromethane: Molar Conductivities and Association Constants, *J. Chem. Eng. Data*, 56 (2011) 1261–1267.
- [536] A. Boruń, A. Bald, Conductance and Ionic Association of Imidazolium-Based Ionic Liquids in *N,N*-Dimethylacetamide, *J. Chem. Eng. Data*, 61 (2016) 3788–3793.
- [537] R. Sadeghi, N. Ebrahimi, Ionic Association and Solvation of the Ionic Liquid 1-Hexyl-3-methylimidazolium Chloride in Molecular Solvents Revealed by Vapor Pressure Osmometry, Conductometry, Volumetry, and Acoustic Measurements, *J. Phys. Chem. B*, 115 (2011) 13227–13240.
- [538] S. Katsuta, K. Imai, Y. Kudo, Y. Takeda, H. Seki, M. Nakakoshi, Ion Pair Formation of Alkylimidazolium Ionic Liquids in Dichloromethane, *J. Chem. Eng. Data*, 53 (2008) 1528–1532.
- [539] O. Borodin, G. D. Smith, W. Henderson, Li⁺ Cation Environment, Transport, and Mechanical Properties of the LiTFSI Doped *N*-Methyl-*N*-alkylpyrrolidinium⁺TFSI Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 16879–16886.
- [540] S. Katsuta, R. Ogawa, N. Yamaguchi, T. Ishitani, Y. Takeda, Ion Pair Formation of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Salts in Water, *J. Chem. Eng. Data*, 52 (2007) 248–251.
- [541] J.-K. Kim, D.-H. Lim, J. Scheers, J. Pitawala, S. Wilken, P. Johansson, J. -H. Ahn, A. Matic, P. Jacobsson, Properties of *N*-butyl-*N*-methyl-pyrrolidinium Bis(trifluoromethanesulfonyl) Imide Based Electrolytes as a Function of Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl) Imide Doping, *J. Korean Electrochem. Soc.* 14 (2011) 92–97.
- [542] J.-C. Lassègues, J. Grondin, C. Aupetit, P. Johansson, Spectroscopic Identification of the Lithium Ion Transporting Species in LiTFSI-Doped Ionic Liquids, *J. Phys. Chem. A*, 113 (2009) 305–314.
- [543] D. M. Seo, O. Borodin, S. Han, P. D. Boyle, W. J. Henderson, Electrolyte Solvation and Ionic Association II. Acetonitrile-Lithium Salt Mixtures: Highly Dissociated Salts, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A1489–A1500.
- [544] A. Chagnes, M. Diaw, B. Carre, P. Willmann and D. Lemordant, Imidazolium-organic solvent mixtures as electrolytes for lithium batteries, *J. Power Sources*, 145 (2005) 82–88.
- [545] A. Chagnes, B. Carré, P. Willmann and D. Lemordant, Modeling viscosity and conductivity of lithium salts in γ -butyrolactone, *J. Power Sources*, 109 (2002) 203–213.
- [546] M. Caillon-Caravanier, G. Bossier, B. Claude-Montigny, D. Lemordant, Intermolecular Interactions in Lactone-Based Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 149, (2002) E340–E347.

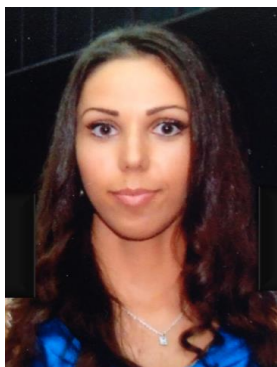
- [547] B. Gélinas, M. Natali, T. Bibienne, Q. P. Li, M. Dollé, D. Rochefort, Electrochemical and Transport Properties of Ions in Mixtures of Electroactive Ionic Liquid and Propylene Carbonate with a Lithium Salt for Lithium-Ion Batteries, *J. Phys. Chem. B*, 120 (2016) 5315–5325.
- [548] M. Vujković, D. Jugović, M. Mitrić, I. Stojković, N. Cvjetičanin, S. Mentus, The $\text{LiFe}_{(1-x)}\text{V}_x\text{PO}_4/\text{C}$ composite synthesized by gel-combustion method, with improved rate capability and cycle life in aerated aqueous solutions, *Electrochim. Acta*, 92 (2013) 248–256.
- [549] D. Fang, K. Huang, S. Liu, Z. Li, Electrochemical properties of ordered TiO_2 nanotube loaded with Ag nano-particles for lithium anode material, *J. Alloy. Compd.* 464 (2008) L5–L9.
- [550] B. H. Meekins, P. V. Kamat, Got TiO_2 nanotubes? Lithium ion intercalation can boost their photoelectrochemical performance, *ASC Nano*, 3 (2009) 3437–3446.
- [551] M. Wagemaker, G. J. Kearley, A. A. van Well, H. Mutka, F. M. Mulder, Multiple Li positions inside oxygen octahedra in lithiated TiO_2 anatase, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 840–848.
- [552] A. G. Dylla, G. Henkelman, K. J. Stevenson, Lithium insertion in nanostructured $\text{TiO}_2(\text{B})$ architectures, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 1104–1112.
- [553] J. Lin, X. Liu, S. Zhu, Y. Liu, X. Chen, Anatase TiO_2 nanotube powder film with high crystallinity for enhanced photocatalytic performance, *Nanoscale Res. Lett.* 10 (2015) 110–118.
- [554] H. Lindström, S. Södergren, A. Solbrand, H. Rensmo, J. Hjelm, A. Hagfeldt, S.E. Lindquist, Li^+ ion insertion in TiO_2 (anatase). 2. Voltammetry on nanoporous films, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 7717–7722.
- [555] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochemical methods: Fundamentals and applications, druga edicija, John Wiley & Sons, New York, USA, (2001).
- [556] R. van de Krol, A. Goossens, J. Schoonman, Spatial extent of lithium intercalation in anatase TiO_2 , *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999) 7151–7159.
- [557] Q. L. Wu, J. Li, R. Deshpande, N. Subramanian, S. E. Rankin, F. Yang, Y.-T. Cheng, Aligned TiO_2 nanotube arrays as durable lithium-ion battery negative electrodes, *J. Phys. Chem. C*, 116 (2012) 18669–18677.
- [558] M. Wagemaker, F. M. Mulder, Properties and promises of nanosized insertion materials for Li-ion batteries, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 1206–1215.

[559] E. Madej, S. Klink, W. Schuhman, E. Ventosa, F. La Mantia, Effect of specific surface area on thermodynamic and kinetic properties of nanoparticle anatase TiO₂ in lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 297 (2015) 140–148.

[560] C. Jiang, M. Wei, Z. Qi, T. Kudo, I. Honma, H. Zhou, Particle size dependence of the lithium storage capability and high rate performance of nanocrystalline anatase TiO₂ electrode, *J. Power Sources*, 116 (2007) 239–243.

[561] S. Kinoshita, M. Kotato, Y. Sakata, M. Ue, Y. Watanabe, H. Morimoto, S. Tobishima, Effects of cyclic carbonates as additives to γ -butyrolactone electrolytes for rechargeable lithium cells, *J. Power Sources*, 183 (2008) 755–760.

Biografija



Snežana Papović je rođena u Novom Sadu gde je završila osnovnu školu „Kosta Trifković“ i gimnaziju “Svetozar Marković” sa odličnim uspehom. Osnovne studije hemije na PMF-UNS, smer opšta hemija završila je 2012. godine sa prosekom ocena 9,89. Iste godine upisuje master studije analitičke hemije koje završava 2013. godine sa prosekom 10,00, nakon čega upisuje doktorske studije hemije na istom fakultetu. Mentor master rada u oblasti jonskih tečnosti bio je prof. dr Milan Vraneš.

U toku osnovnih studija bila je stipendista Ministarstva Prosvete (2009 – 2012) i Fonda za mlade talente (2010, 2012). Pored toga, 2012. godine je nagrađena Specijalnim priznanjem od strane Srpskog Hemijskog Društva za izuzetan uspeh u toku studija. Dobitnik je 4 nagrade za postignut izuzetan uspeh tokom osnovnih akademskih i master akademskih studija koju dodeljuje Univerzitet u Novom Sadu (2009 – 2013).

Na doktorskim studijama, u periodu 2014 – 2016. godine bila je stipendista Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije. U zvanje istraživača-pripravnika za užu naučnu oblast Analitička hemija izabrana je 12.04.2014. godine. U zvanje istraživača-saradnika izabrana je 25.02.2017. godine, na istom fakultetu. Trenutno je angažovana na projektu „*Pristupi održivosti i zelene hemije u razvoju ekološki pogodnih analitičkih metoda i skladištenju energije*“ br. ON172012 čiji je rukovodilac prof. dr Slobodan Gadžurić.

U toku doktorskih studija, 2015. godine, kao stipendista COST akcije pod nazivom „*Exchange on Ionic Liquids*“, boravila je tri meseca na Univerzitetu u Ljubljani pod mentorstvom prof. dr Marije Bešter-Rogač. Autor je i koautor 23 naučna rada objavljena u istaknutim međunarodnim časopisima sa SCI liste (1 x M21a; 19 x M21; 3 x M22), od kojih su 12 radova kategorije M21 i jedan rad kategorije M22 proizašli iz istraživanja vezanog za temu doktorske disertacije. Pored toga, koautor je jednog rada od nacionalnog značaja (M51), 22 naučna saopštenja prezentovanih na skupovima međunarodnog (9) i nacionalnog značaja (13), kao i jednog poglavlja u knjizi zajedno sa svojim mentorom, prof. dr Milanom Vranešem. Osvojila je prvu nagradu na 51. Savetovanju SHD-a za najbolje prezentovan poster, IUPAC Poster Prize Certificate.

Od februara meseca 2013. godine angažovana je u izvođenju nastave na Katedri za analitičku hemiju Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine PMF-a u Novom Sadu, i to na vežbama iz Analitičke hemije I, Analitičke hemije II i Analitike sportskih suplemenata. Za svoj pedagoški rad u periodu od 2013 – 2017. Godine ocenjena je izuzetno visokom ocenom 9,9/10 od ukupno 330 anketiranih studenata.

Učestvovala je u promociji PMF kako na osnovnim, tako i na doktorskim studijama u okviru Festivala nauke, Noći istraživača, Hemijskim vikendima Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine. Član je Srpskog hemijskog društva – Hemijskog društva Vojvodine.

19.05.2018.

Snežana Papović

Spisak naučnih publikacija

Rezultati ove doktorske disertacije publikovani su u vrhunskim međunarodnim časopisima (**12 radova kategorije M21**) i u istaknutom međunarodnom časopisu (**1 rad kategorije M22**):

1. M. Vraneš, **S. Papović**, A. Tot, N. Zec, S. Gadžurić, Density, excess properties, electrical conductivity and viscosity of 1-butyl-3-methylimidazolium *bis*(trifluoromethylsulfonyl)imide + γ -butyrolactone binary mixtures, *J. Chem. Thermodyn.* 76 (2014) 161–171.

IF: 2,679 (M21)

2. M. Vraneš, N. Zec, A. Tot, **S. Papović**, S. Dožić, S. Gadžurić, Density, electrical conductivity, viscosity and excess properties of 1-butyl-3-methylimidazolium *bis*(trifluoromethylsulfonyl)imide + propylene carbonate binary mixtures, *J. Chem. Thermodyn.* 68 (2014) 98–108.

IF: 2,679 (M21)

3. M. Vraneš, A. Tot, **S. Papović**, N. Zec, S. Dožić, S. Gadžurić, Ideal and non-ideal behaviour of 1-butyl-1-methylpyrrolidinium *bis*(trifluoromethylsulfonyl)imide + γ -butyrolactone binary mixtures, *J. Chem. Thermodyn.* 81 (2015) 66–76.

IF: 2,679 (M21)

4. M. Vraneš, A. Tot, **S. Papović**, K. Pavlović, P. Jovanov, S. Gadžurić, Volumetric and viscosimetric properties of *N*-methyl-2-pyrrolidone with γ -butyrolactone and propylene carbonate, *J. Chem. Thermodyn.* 91 (2015) 301–312.

IF: 2,679 (M21)

5. **S. Papović**, M. Vraneš, S. Gadžurić, A comprehensive study of { γ -butyrolactone + 1-methyl-3-propylimidazolium *bis*(trifluoromethylsulfonyl)imide} binary mixtures, *J. Chem. Thermodyn.* 91 (2015) 360–368.

IF: 2,679 (M21)

6. **S. Papović**, M. Bešter-Rogač, M. Vraneš, S. Gadžurić, The effect of the alkyl chain length on physicochemical features of ionic liquids + γ -butyrolactone binary mixtures, *J. Chem. Thermodyn.* 99 (2016) 1–10.

IF: 2,726 (M21)

7. **S. Papović**, S. Gadžurić, M. Bešter-Rogač, M. Vraneš, Effect of the alkyl chain length on the electrical conductivity of six (imidazolium based ionic liquids + γ -butyrolactone) binary mixtures, *J. Chem. Thermodyn.* 102 (2016) 367–377.

IF: 2,726 (M21)

8. **S. Papović**, M. Vraneš, B. Kordić, S. Filipović, M. Bešter-Rogač, S. Gadžurić, Interactions of 1,2,3-trialkylimidazolium-based ionic liquids with γ -butyrolactone, *J. Chem. Thermodyn.* 101 (2016) 260–269.

IF: 2,726 (M21)

9. **S. Papović**, S. Gadžurić, A. Tot, M. Bešter-Rogač, K. Pavlović, M. Vraneš, A comparative study on the interactions of [bmim][NTf₂] ionic liquid with selected four- to seven-membered-ring lactones, *J. Chem. Thermodyn.* 107 (2017) 170–181.

IF: 2,726 (M21)

10. M. Vraneš, N. Cvjetičanin, **S. Papović**, B. Šarac, I. Prislan, P. Megušar, M. Bešter-Rogač, S. Gadžurić, Electrical, electrochemical and thermal properties of the ionic liquid + lactone binary mixtures as the potential electrolytes for lithium-ion batteries, *J. Mol. Liquids* 243 (2017) 52–60.

IF: 3,648 (M21)

11. **S. Papović**, N. Cvjetičanin, S. Gadžurić, M. Bešter-Rogač, M. Vraneš, Physicochemical and electrochemical characterisation of imidazolium based IL + GBL mixtures as electrolytes for lithium-ion batteries, *PCCP* 19 (2017) 28139–28152.

IF: 4,493 (M21)

12. **S. Papović**, S. Gadžurić, M. Bešter-Rogač, B. Jović, M. Vraneš, A systematic study on physicochemical and transport properties of imidazolium-based ionic liquids with γ -butyrolactone, *J. Chem. Thermodyn.* 116 (2018) 330–340.

IF: 2,726 (M21)

13. **S. Papović**, M. Vraneš, S. Armaković, S.J. Armaković, K. Mészáros Szécsényi, M. Bešter-Rogač, S. Gadžurić, Investigation of 1,2,3-trialkylimidazolium ionic liquids: experiment and density functional theory calculations, *New J. Chem.* 41 (2016) 650–660.

IF: 3,277 (M22)

Pored toga, Snežana Papović je koautor na još **7 naučnih radova kategorije M21**, na radu koji je objavljen u međunarodnom časopisu izuzetnih vrednosti (**1 rad kategorije M21a**), na **2 rada kategorije M22** i koautor **poglavlja u knjizi (M14)**:

1. Milan Vraneš, Sergej Ostojić, Aleksandar Tot, Snežana Papović, Slobodan Gadžurić, Experimental and computational study of guanidinoacetic acid self-aggregation in aqueous solution, *Food Chem.* 237 (2017) 53–57.

IF: 4,529 (M21a)

2. S. Gadžurić, A. Tot, N. Zec, **S. Papović**, Milan Vraneš, Volumetric Properties of Binary Mixtures of 1-Butyl-1- Methylpyrrolidinium *Tris*(pentafluoroethyl)trifluorophosphate with *N*-Methylformamide, *N*-Ethylformamide, *N,N*-Dimethylformamide, *N,N*-Dibutylformamide, and *N,N*-Dimethylacetamide from (293.15 to 323.15) K. *J. Chem. Eng. Data* 59(4) (2014) 1225–1231.

IF: 2,045 (M21)

3. M. Vraneš, A. Tot, N. Zec, **S. Papović**, S. Gadžurić, Volumetric Properties of Binary Mixtures of 1-Butyl-3- Methylimidazolium *Tris*(pentafluoroethyl)trifluorophosphate with *N*-Methylformamide, *N*-Ethylformamide, *N,N*-Dimethylformamide, *N,N*-Dibutylformamide, and *N,N*-Dimethylacetamide from (293.15 to 323.15) K, *J. Chem. Eng. Data* 59(11) (2014) 3372–3379.

IF: 2,045 (M21)

4. S. Dožić, N. Zec, A. Tot, **S. Papović**, K. Pavlović, S. Gadžurić, M. Vraneš, Does the variation of the alkyl chain length on *N*1 and *N*3 of imidazole ring affect physicochemical features of ionic liquids in the same way? *J. Chem. Thermodyn.* 93 (2016) 52–59.

IF: 2,726

5. M. Vraneš, S. Armaković, A. Tot, **S. Papović**, N. Zec, S. Armaković, N. Banić, B. Abramović, S. Gadžurić, Structuring of water in the new generation ionic liquid – Comparative experimental and theoretical study, *J. Chem. Thermodyn.* 93 (2016) 164–171.

IF: 2,726 (M21)

6. M. Vraneš, A. Tot, **S. Papović**, D. Četojević-Simin, S. Markov, A. Velićanski, M. Popsavin, S. Gadžurić, Physicochemical features and toxicity of some vitamin based ionic liquids, *J. Mol. Liquids* 247 (2017) 411–424.

IF: 3,648 (M21)

7. M. Vraneš, J. Panić, A. Tot, **S. Papović**, M. Rapaić, S. Gadžurić, Interaction of D-panthenol with water molecules – Experimental and computational study, *J. Chem. Thermodyn.* 118 (2018) 34–42.

IF: 2,679 (M21)

8. M. Vraneš, **S. Papović**, S. Belić, S. Gadžurić, Electrostriction of water and lower alcohols around ammonium nitrate – volumetric approach, *J. Chem. Thermodyn.* (2018) DOI: 10.1016/j.jct.2018.05.018.

IF: 2,679 (M21)

9. A. Dimitrijević, T. Trtić-Petrović, M. Vraneš, **S. Papović**, A. Tot, S. Dožić, S. Gadžurić, Liquid–Liquid Equilibria in Aqueous 1-Alkyl-3-methylimidazolium- and 1-Butyl-3-ethylimidazolium-Based Ionic Liquids, *J. Chem. Eng. Data* 61 (2016) 549–555.

IF: 2,323 (M21)

10. S. Kovačević, S. Podunavac-Kuzmanović, N. Zec, **S. Papović**, A. Tot, S. Dožić, M. Vraneš, G. Vastag, S. Gadžurić, Computational modeling of ionic liquids density by multivariate chemometrics, *J. Mol. Liquids* 214 (2016) 276–282.

IF: 3,648 (M21)

M.B. Vraneš and **S. Papović**, Human Health and Nutrition new research, Editor: Sergej M. Ostojic, Chapter VI New Forms of Creatine in Human Nutrition, Nova Science Publishers, Nova Biomedical, New York 2015, 105–143. **(M14)**

Indeks kompetencije 190

Ukupan impakt faktor 63

Ukupna citiranost je 169 (SCOPUS, 19.05.2018.)

UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije:

TD Monografska dokumentacija

Tip zapisa:

TZ Tekstualni štampani materijal

Vrsta rada:

VR Doktorska disertacija

Autor:

AU Snežana M. Papović

Mentor:

MN Prof. dr Milan Vraneš, vanredni profesor PMF-a u Novom Sadu

Naslov rada:

NR „Fizičko-hemijska karakterizacija binarnih smeša jonskih tečnosti i laktone i njihova primena kao elektrolita za litijum-jonske baterije“

Jezik publikacije:

JP Srpski/Engleski

Jezik izvoda:

JI Srpski i engleski

Zemlja publikovanja:

ZP Republika Srbija

Uže geog. područje:

UGP AP Vojvodina

Godina:

GO 2018.

Izdavač:

IZ Autorski reprint

Mesto i adresa:

MA Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3

Fizički opis rada:

FO (Broj poglavlja: 8 / Stranica: 270 / Lit. citata: 561 / Tabela: 82 / Slika i grafikona: 173)

Naučna oblast:

NO Hemija

Naučna disciplina:

ND Fizička Hemija, elektrohemija

Predmetna odrednica/

Ključne reči:

Jonske tečnosti, litijum-jonske baterije, fizičko-hemijska svojstva

UDK

Čuva se:

ČU

Biblioteka Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, PMF Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3

Važna napomena:

VN

Nema

Izvod:

IZ

U ovoj doktorskoj disertaciji ispitivani su elektroliti na bazi binarnih smeša imidazolijumovih jonskih tečnosti i laktone koji su pogodni za primenu u litijum-jonskim baterijama. Fizičko-hemijska svojstva binarnih smeša jonskih tečnosti na bazi imidazolijum katjona i *bis*(trifluorometilsulfonil)imidnog anjona i laktone ispitana su u celom opsegu molskih udela i na različitim temperaturama. Na osnovu izmerenih gustina, viskoznosti i električne provodljivosti izračunati su različiti fizičko-hemijski parametri i diskutovane interakcije između komponenata smeša. Ispitana je termička i elektrohemijaska stabilnost odabranih elektrolita. Na osnovu dobijenih rezultata, prvo je odabran odgovarajući lakton koji je kasnije kombinovan sa jonskim tečnostima na bazi imidazola, koje se međusobno razlikuju u dužini bočnog niza katjona. Na osnovu fizičko-hemijskih svojstava na različitim temperaturama i pri različitim sastavima binarnih smeša diskutovan je način organizacije njihovih komponenata. U binarne smeše koje su se pokazale kao najperspektivnije sa stanovišta električne provodljivosti, viskoznosti, elektrohemijske stabilnosti i (ne)zapaljivosti dodata je litijumova so. Tako dobijeni ternarni sistemi su okarakterisani u zavisnosti od koncentracije litijumove soli. Odabrani elektroliti upotrebljeni su za ispitivanje performansi litijum-jonske ćelije sa elektrodama na bazi anatas TiO_2 nanocevi. Cikličnom voltametrijom i galvanostatskim cikliranjem ispitane su performanse ćelije u toku 350 ciklusa punjenja i pražnjenja. Na osnovu ciklovoltametrijskih merenja izračunati su koeficijenti difuzije jona Li^+ i energija aktivacije za difuziju. Kombinacijom jonskih tečnosti i laktone moguće je dobiti elektrolite smanjene viskoznosti, povećane električne provodljivosti, povećane termičke stabilnosti usled međusobnog stabilizacionog efekta laktone na imidazolijumove jonske tečnosti.

Datum prihvatanja

teme od strane NN veća:

12.05.2016. (Senat 02.06.2016.)

DP

Datum odbrane:

2018.

DO

Članovi komisije:

(Naučni stepen/ime i prezime/zvanje/fakultet)

KO

Predsednik:

dr Slobodan Gadžurić, redovni profesor PMF u Novom Sadu

Član:

dr Milan Vraneš (mentor), vanredni profesor PMF u Novom Sadu

Član:

dr Đendi Vaštag, redovni profesor PMF u Novom Sadu

Član:

dr Nikola Cvjetičanin, redovni profesor Fakulteta za Fizičku hemiju u Beogradu

Član:

dr Marija Bešter-Rogač, redovni profesor FKKT u Ljubljani

UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF NATURAL SCIENCES & MATHEMATICS
KEYWORDS DOCUMENTATION

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type:

TD Monography

Type of records:

TR Textual material, printed

Contents code:

CC PhD thesis

Author:

AU Snežana M. Papović

Mentor:

MN Prof. dr Milan Vraneš

Title:

TI „Physicochemical characterisation of ionic liquids and lactones binary mixtures and their application as electrolytes for lithium-ion batteries“

Language of text:

Serbian/English

LT

Language of abstract:

Serbian and English

LA

Country of publication:

Republic of Serbia

CP

Locality of publication:

AP Vojvodina

LP

Publication Year:

2018.

Publisher:

Autor reprint

PU

Publ. Place:

Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3

PP

Physical description:

PD

(Chapters: 8 / Pages: 270 / References: 561 / Tables: 82 / Graphs:
-Figures and graphs: 173)

Scientific field:

SF

Chemistry

Scientific discipline:

SD

Physical chemistry, electrochemistry

Subject/ Key words:

SKW

Ionic liquids, lithium ion batteries, physicochemical properties

UC

Holding data:

Faculty of Science, Library of Department of Chemistry,
Biochemistry and Environmental Protection, Novi Sad, Trg
Dositeja Obradovića 3

HD

Abstract:

AB

In this doctoral dissertation, binary mixtures based on imidazolium ionic liquids with lactones were tested for use in lithium-ion batteries. The physicochemical properties of binary mixtures of imidazolium based ionic liquids with *bis*(trifluoromethylsulfonyl)imide anions and lactones were examined throughout the whole composition range and at different temperatures. Based on the measured densities, viscosity and electrical conductivity, various physical chemical parameters and discrete interactions between the components of the mixture are calculated. Thermal and electrochemical stability of selected binary mixtures were examined. Based on obtained results was selected lactone which is later combined with imidazolium based ionic liquid, differing from each other in the length of the cation. Based on the physico-chemical properties at different temperatures and in the different compositions of binary mixtures, the way of organizing their components is discussed. Lithium salt is added to the binary mixtures that have been shown as the most perspective from the standpoint of electrical conductivity, viscosity, electrochemical stability and (non)flammability. The resulting ternary systems are characterized according to the concentration of lithium salt. The selected electrolytes were used to test the performance of the lithium-ion cell with anatase TiO₂ nanotubular electrodes. Cyclic voltammetry and galvanostatic cycling tested the cell's performance during the 350 charge and discharge cycles. Based on cyclic voltammetric measurements, the Li⁺ ion diffusion coefficients and activation energies for diffusion were calculated. Combination ionic liquid and lactone could be obtained electrolytes with lower viscosity, higher electrical conductivity, improved thermal stability due to stabilization effect of lactone on imidazolium based ionic liquids.

**Accepted by the
Scientific Board on:**

12.05.2016. (Senat 02.06.2016.)

ASB

Defended: 2018.

DE

Thesis defend board:

DB

President: dr Slobodan Gadžurić, Full Professor,
Faculty of Science, Novi Sad

Member (Supervisor): dr Milan Vraneš, Associate Professor,
Faculty of Science, Novi Sad

Member: dr Gyöngy Vastag, Full Professor,
Faculty of Science, Novi Sad

Member: dr Nikola Cvjetičanin, Full Professor,
Faculty of Physical Chemistry, Belgrade

Member: dr Marija Bešter-Rogač, Full Professor,
Faculty for Chemistry and Chemical Technology, Ljubljana