



UNIVERZITET U NOVOM SADU  
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
DEPARTMAN ZA HEMIJU, BIOHEMIJU I  
ZAŠTITU ŽIVOTNE SREDINE



**Nebojša Zec**

**OPTIMIZACIJA I KARAKTERIZACIJA  
ELEKTROLITA NA BAZI JONSKIH TEČNOSTI  
POGODNIH ZA LITIJUM JONSKE BATERIJE**

**-DOKTORSKA DISERTACIJA-**

**Novi Sad, 2017.**

# Sadržaj

---

<b>I. Uvod</b>	<b>1</b>
<b>I.1. Cilj rada i predmet istraživanja</b>	<b>4</b>
<b>II. Teorijski deo</b>	<b>6</b>
<b>II.1. Pregled literaturnih podataka</b>	<b>6</b>
II.1.1. Razvoj nauke o jonskim tečnostima	7
II.1.2. Jonske tečnosti kao elektroliti za litijum-jonske baterije	8
II.1.3. Elektrohemijska stabilnost jonskih tečnosti	9
II.1.4. Primena jonskih tečnosti s dicijanamidnim anjonom	11
II.1.5. Smeše jonskih tečnosti i organskih rastvarača	12
<b>II.2. Jonske tečnosti</b>	<b>13</b>
II.2.1. Sinteza i prečišćavanje jonskih tečnosti	13
II.2.2. Fizičko-hemijska svojstva jonskih tečnosti	16
II.2.3. Primena jonskih tečnosti	18
<b>II.3. Međumolekulske interakcije</b>	<b>19</b>
II.3.1. Jon-dipol interakcije	20
II.3.2. Dipol-dipol interakcije	20
II.3.3. <i>London</i> -ove disperzione sile	21
II.3.4. Dipol-indukovani dipol interakcije	22
II.3.5. Vodonične veze	22
II.3.6. Hidrofobne interakcije	23
<b>II.4. Idealni i realni rastvori</b>	<b>24</b>
II.4.1. Parcijalne molarne veličine	24
II.4.2. Prividna molarna zapremina	27
II.4.3. Dodatna molarna zapremina	28
<b>II.5. Viskoznost tečnosti</b>	<b>29</b>
<b>II.6. Elektrohemijska karakterizacija</b>	<b>32</b>
II.6.1. Električna provodljivost	32
II.6.2. <i>Walden</i> -ov zakon	33
II.6.3. Elektrohemijska stabilnost	34
<b>II.7. Litijum jonske baterije</b>	<b>36</b>

<b>II.8. Elektroliti u litijum jonskim baterijama</b>	39
<b>II.9. Opšta svojstva ispitivanih supstanci</b>	41
II.9.1. Jonske tečnosti sa dicijanamidnim anjonom	41
II.9.2. Jonske tečnosti sa bis(trifluorometilsulfonyl)imidnim anjonom	42
II.9.3. $\gamma$ -butirolakton	43
II.9.4. $\gamma$ -valerolakton	44
II.9.5. Propilen karbonat	44
II.9.6. Litijum-bis(trifluorometilsulfonyl)imid	45
II.9.7. Litijum-dicijanamid	45
<b>III. Eksperimentalni deo</b>	<b>47</b>
<b>III.1. Hemikalije</b>	47
<b>III.2. Aparatura</b>	48
<b>III.3. Merenje gustine</b>	49
<b>III.4. Merenje viskoznosti</b>	52
<b>III.5. Merenje električne provodljivosti</b>	54
<b>III.6. Elektrohemijska merenja</b>	56
<b>IV. Rezultati i diskusija</b>	<b>58</b>
<b>IV.1. Fizičko-hemijska karakterizacija binarnih sistema</b>	58
IV.1.1. Volumetrijska svojstva ispitivanih binarnih sistema	58
IV.1.2. Viskoznost ispitivanih binarnih sistema	96
IV.1.3. Električna provodljivost ispitivanih binarnih sistema	109
IV.1.3.1. Električna provodljivost koncentrovanih rastvora	109
IV.1.3.2. Električna provodljivost razblaženih rastvora	122
IV.1.4. Termogravimetrijska analiza	126
<b>IV.2. Fizičko-hemijska karakterizacija ternernih sistema</b>	128
<b>IV.3. Elektrohemijska ispitivanja</b>	131
IV.3.1. Elektrohemijska stabilnost elektrolita	131
IV.3.2. Priprema Li-jonske ćelije i ispitivanje elektrohemijskih performansi	134
<b>V. Izvod</b>	<b>142</b>
<b>VI. Summary</b>	<b>145</b>
<b>VII. Literatura</b>	<b>148</b>

# 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, zatim na Katedri za fizičku hemiju, Fakulteta za hemiju i hemijsku tehnologiju Univerziteta u Ljubljani, na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu i Laboratoriji za infracrvenu i ramansku spektroskopiju – LASIR (*Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman*), Univerziteta u Lilu.

Izrada disertacije finansijski je podržana od strane Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije kroz republički projekat ON172012, zatim Erasmus Mundus programa (Basileus i Erasmus+) i *COST akcije – CM1206 Exchange on Ionic Liquids*, kao i kroz programe bilateralne saradnje sa Republikom Slovenijom i Republikom Francuskom.

Desetogodišnji put od mojih prvih studentskih dana pa sve do odbrane ove disertacije obeležio je veliki broj ljudi na fakultetu i van njega, koji su, svako na svoj način, doprineli mom naučnom i ljudskom razvoju.

Da sa tog puta ne biste zastranili, potrebni su ljudi koji će vas u pravom momentu vratiti na kolosek, pokazati put i biti podrška da istrajete do zacrtanog cilja. Ogromnu zahvalnost dugujem mentoru ove disertacije, prof. dr Slobodanu Gadžuriću, na velikom trudu, razumevanju, savetima i razgovorima tokom svih ovih godina. Uz mnogo optimizma, vedrih reči i pravih saveta je učinio da izrada i pisanje ove disertacije, kao i sve druge akademske obaveze ni u jednom momentu ne postanu naporni ili neizvesni. “Sve će se rešiti i sve će biti dobro”. I zaista je tako.

Bavljenje naukom zahteva veliki trud i posvećenost. Kada su uz vas stručni ljudi, koji će u svakom momentu savetima i razgovorom pomoći da se nađe rešenje nekog problema, onda je uspeh zagarantovan. Prof. dr Milan Vraneš je neizmernim brojem ideja, sugestija i saveta u ogromnoj meri doprineo kvalitetu ove disertacije i ubrzao moj razvoj, ne samo kao naučnika, već i kao predavača i nastavnika.

Zahvaljujući Erasmus programu stipendiranja imao sam tu čast da deo svojih doktorskih studija provedem na fakultetu u Ljubljani u laboratoriji prof. dr. Marije Bešter-Rogač. Veliki deo eksperimentalnih podataka u ovoj doktorskoj disertaciji je rezultat upravo ove saradnje. Profesorka Bešter-Rogač i njeni saradnici su učinili da se u Ljubljani osećam kao kod svoje kuće i da mi boravak kod njih ostane najlepša uspomena za ceo život. Veliko vam hvala!

Rezultati ove disertacije koji se tiču litijum jonskih baterija dobijeni su u saradnji sa prof. dr Nikolom Cvjetičaninom na Fakultetu za fizičku hemiju u Beogradu. Od prvog susreta ostvarili smo izuzetnu saradnju, a njegovo veliko znanje i stručnost omogućili su nam da se brzo i sa lakoćom upoznamo sa svetom litijum jonskih baterija. Dugujem Vam ogromnu zahvalnost jer bez saradnje koju smo ostvarili ova disertacija ne bi dostigla zacrtani cilj.

Paralelno sa radom na ovoj disertaciji, svakodnevne obaveze obuhvatale su i rad sa studentima kroz vežbe i nastavu. Sve to deluje lako kada imate od koga da učite i na koga da

se ugledate. Veliku zahvalnost dugujem prof. dr Đendi Vaštag koja svojim zanimljivim predavanjima i pedagoškim pristupom uticala da i sam zavolim rad sa studentima i shvatim šta znači biti dobar profesor.

Mojim dragim kolegama, Aleksandru Prvom i Aleksandru Drugom, Sanji, Snežani, Jovani, Borku, Suzani, Gorani, Jaci i Kristini, Jelici, Moniki, Mici, Desi i Jeleni veliko hvala na lepom druženju i saradnji.

Naravno, posebnu zahvalnost dugujem onima koji su uvek verovali da će od mene postati „nešto“ čak i kada sam nisam verovao u to. Ima vas mnogo i svima ću već naći način da se odužim za veliku podršku, strpljenje i drugarstvo.

Na kraju, a ne i najmanje bitno, hvala mojim roditeljima i porodici, Deji i Nataši, i naravno mojoj Jeleni što me svakodnevno podsećate da je u životu uspeh lep samo onda kada ima sa kime da se podeli.

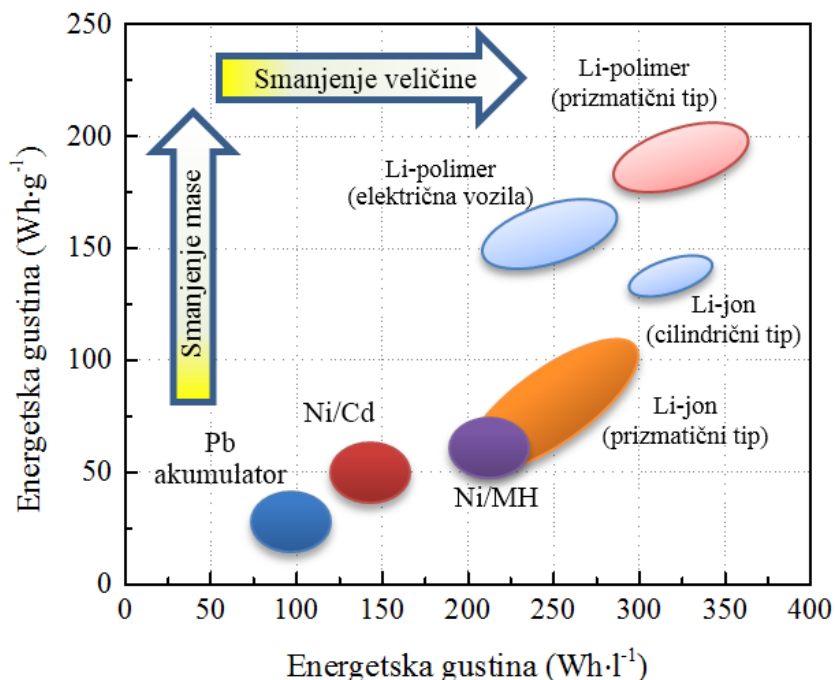
Novi Sad, novembar 2017.

*Nebojša*

## I. UVOD

Poslednju deceniju dvadesetog veka i početak novog milenijuma obeležili su izuzetno brz tehnološki razvoj i rast svetske populacije, a kao posledica toga potraga za novim izvorima energije postala je najveći izazov modernog društva. Kako su zalihe fosilnih goriva i negativan uticaj njihove primene na životnu sredinu problemi koji brinu čitavo čovečanstvo, neminovna je potreba za strateškim razvojem alternativnih pristupa proizvodnji, skladištenju i isporuci energije. Iako se zeleni izvori energije, prvenstveno energija vetra i solarna energija, danas sve više koriste, potpuno izbacivanje fosilnih goriva iz upotrebe je još uvek daleko od realnosti. Dostupnost zelenih izvora pre svega zavisi od vremenskih prilika, odnosno godišnjih doba, zbog čega je potrebno unaprediti sisteme za skladištenje energije kada je proizvodnja veća od potražnje i sisteme distribucije uskladištene energije u periodima smanjene proizvodnje. Da bi se ovaj problem prevazišao, od izuzetnog je značaja pronalazak i razvoj novih materijala koji će doneti poboljšanja u procesima proizvodnje energije i načinima njenog skladištenja.

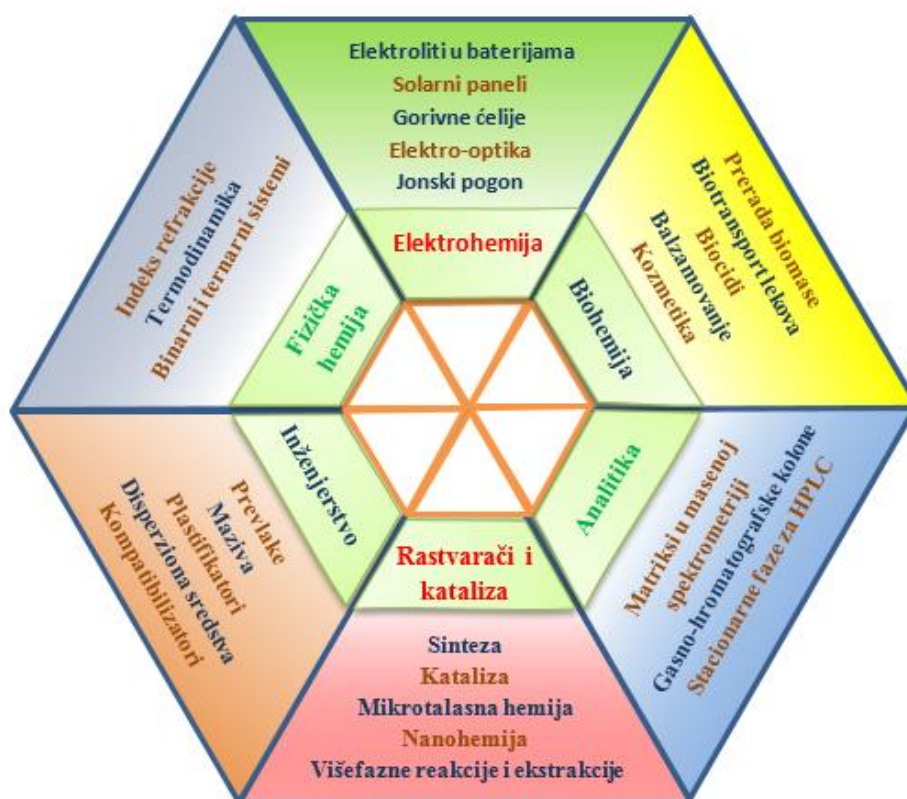
Litijum jonske (Li-jon) baterije danas predstavljaju najperspektivnije uređaje za skladištenje energije [1-3]. Visoka volumetrijska i gravimetrijska energetska gustina (u poređenju s drugim tipovima baterija, *Slika 1.1*) omogućava minijaturizaciju Li-jon baterija, zbog čega su našle široku primenu u prenosnim električnim uređajima, kao što su mobilni telefoni i laptop računari, a zatim i u električnim vozilima, hibridnim električnim vozilima i pametnim električnim mrežama.



*Slika 1.1.* Gravimetrijska i volumetrijska energetska gustina različitih tipova baterija [4].

Superiorne performanse Li-jon baterija su u velikoj meri posledica dva do tri puta većeg napona koji dostiže 4-5 V po pojedinačnoj ćeliji u zavisnosti od upotrebljenih elektrodnih materijala [1,5,6]. Ovako visoki naponi zahtevaju elektrohemijski stabilne elektrolite kao što su alifatični i ciklični etri i karbonati koji su u današnje vreme najzastupljeniji u komercijalnim Li-jon baterijama [7]. Ipak, razvojem tehnologije električnih automobila bezbednost litijum jonskih baterija došla je u prvi plan. Veći broj incidenata u kojima je došlo do požara ili eksplozije baterija podstakao je istraživanja u cilju pronalaženja alternative isparljivim organskim rastvaračima [2]. Jedna od najperspektivnijih ideja za rešenje ovog problema je upotreba jonskih tečnosti kao elektrolita u litijum jonskim baterijama.

Svojstva jonskih tečnosti (JT) kao što su izuzetno nizak napon pare, elektrohemijska i termička stabilnost, 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 (*Slika 1.2*).



*Slika 1.2. 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 kombinacija što jonske tečnosti čini najvećom poznatom klasom jedinjenja. Zahvaljujući tome, moguće je sintetisati jonske tečnosti željenih svojstava zbog čega su nazvane „dizajniranim“ rastvaračima i rastvaračima budućnosti [8]. U početku su jonske tečnosti smatrane netoksičnim i zelenim rastvaračima što je samo donekle tačno s obzirom na danas poznate činjenice. Na primer, toksičnost najčešće korišćenih jonskih tečnosti na bazi imidazola uporediva je sa toksičnošću amonijaka i fenola [9,10].

S druge strane, jedan od glavnih nedostataka jonskih tečnosti kao elektrolita u baterijama je njihova visoka viskoznost koja uzrokuje malu pokretljivost litijumovih jona što negativno utiče na performanse baterije [11]. Jedno od mogućih rešenja je mešanje jonskih tečnosti sa organskim karbonatima i laktonima, kao što su propilen karbonat,  $\gamma$ -butirolakton i dr. Na ovaj način se traži kompromis između manje viskoznosti molekulskih rastvarača i veće termičke stabilnosti jonskih tečnosti.

Kada se govori o litijumu kao sirovini za proizvodnju litijum jonskih baterija treba istaći veliki rudni potencijal Srbije. Naime, 2007. godine geolozi rudarske kompanije „Rio Tinto“ u dolini reke Jadar otkrili su do tada nepoznati mineral koji pored litijuma sadrži bor, silicijum i natrijum [12]. Po mestu pronalaska dobio je naziv jadarit (*Slika 1.3*), a njegov sastav ( $\text{LiNaSiB}_3\text{O}_7(\text{OH})$ ) je veoma sličan čuvenom izmišljenom mineralu kriptonitu zbog čega je stekao veliku pažnju svetskih medija. Ruda sadrži 7,3%  $\text{LiO}_2$  i prema procenama zasnovanim na preliminarnim istraživanjima rezerve litijuma su dovoljne da zadovolje 20% globalne potražnje za ovim metalom [13,14]. Iako su geološka ispitivanja i dalje u toku nesumnjivo je da Srbija može postati ozbiljan faktor u globalnoj proizvodnji litijuma. Samim tim otvara se mogućnost za razvoj industrije, pre svega litijum jonskih baterija, čiji će značaj zbog upotrebe u vozilima na električni pogon u godinama koje dolaze biti sve veći.



*Slika 1.3. Mineral jadarit.*



## I.1. Cilj rada i predmet istraživanja

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije su elektroliti za litijum jonske baterije na bazi jonskih tečnosti. Prvi deo rada biće posvećen fizičko-hemijskoj karakterizaciji binarnih smeša jonskih tečnosti i odabranih cikličnih karbonata i laktona radi pronalaženja optimalnog sastava binarne smeše za primenu u baterijama. S tim u vezi biće ispitani sledeći binarni sistemi:

- ↷ 1-butil-1-metilpirolidinijum dicijanamid [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Pyrr][DCA] +  $\gamma$ -butirolakton ( $\gamma$ BL)
- ↷ 1-butil-1-metilpirolidinijum dicijanamid [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Pyrr][DCA] +  $\gamma$ -valerolakton ( $\gamma$ VL)
- ↷ 1-butil-1-metilpirolidinijum dicijanamid [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Pyrr][DCA] + propilen karbonat (PC)
- ↷ 1-butil-3-metilimidazolijum dicijanamid [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Im][DCA] +  $\gamma$ BL
- ↷ 1-butil-3-metilimidazolijum dicijanamid [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Im][DCA] +  $\gamma$ VL
- ↷ 1-butil-3-metilimidazolijum dicijanamid [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Im][DCA] + PC

Biće izmerene gustine, viskoznost i električna provodljivost svih komponenata kao i navedenih binarnih smeša u opsegu temperatura od (293,15 do 313,15) K i u celom opsegu molskih udela. Na osnovu izmerenih vrednosti gustina biće izračunati različiti volumetrijski parametri, a zatim će biti razmatrani tipovi interakcija koje se javljaju između komponenata smeša. Merenje viskoznosti daće informacije o uticaju katjona i anjona jonske tečnosti na transportna svojstva ispitivanih sistema. Izmerene vrednosti električne provodljivosti biće od presudne važnosti za odabir adekvatnog sastava binarne smeše za pripremu elektrolita. Osim toga, biće izmerena provodljivost razblaženih rastvora jonskih tečnosti u organskom rastvaraču i potom izračunate konstante asocijacije korišćenjem novijih teorijskih modela. Kako bi se ispitaio i uticaj anjona na konstante asocijacije biće izmerena provodljivost razblaženih rastvora sledećih sistema:

- ↷ [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Pyrr][DCA] +  $\gamma$ BL
- ↷ [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Im][DCA] +  $\gamma$ BL
- ↷ 1-butil-1-metilpirolidinijum bis(trifluorometilsulfonil)imid [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Pyrr][TFSI] +  $\gamma$ BL
- ↷ 1-butil-3-metilimidazolijum bis(trifluorometilsulfonil)imid [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Im][TFSI] +  $\gamma$ BL

Ispitivane jonske tečnosti i organski rastvarači, kao i njihove binarne smeše, biće okarakterisani primenom termogravimetrijske (TG) analize.

Drugi deo rada činiće priprema i fizičko-hemijska karakterizacija elektrolita nakon dodatka litijumovih soli u one binarne smeše koje su se pokazale kao najperspektivnije sa stanovišta provodljivosti, viskoznosti i elektrohemijske stabilnosti. Biće upotrebljene dve litijumove soli, litijum bis(trifluorometilsulfonil)imid, LiTFSI, koja je komercijalna, dok će litijum dicijanamid, LiDCA, biti sintetisan s obzirom na to da u trenutku izrade ove doktorske disertacije ova so nije komercijalno dostupna. Ternarni sistemi koji će biti pripremljeni su:

- ↷ [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Pyrr][TFSI] +  $\gamma$ BL + LiTFSI
- ↷ [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Pyrr][DCA] +  $\gamma$ BL + LiDCA

Biće izmerena elektrohemijska stabilnost elektrolita sa i bez litijumove soli na različitim radnim elektrodama.

U okviru trećeg dela rada optimizovani elektrolit biće testiran u kombinaciji sa odabranim elektrodnim materijalima u cilju ispitivanja performansi litijum jonske ćelije. Kao elektrodni materijal biće upotrebljene  $\text{TiO}_2$  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 do 3) V u odnosu na  $\text{Li}/\text{Li}^+$ . Ciklovoltametrijska merenja biće urađena u temperaturnom opsegu od (25 do 55) °C radi ispitivanja uticaja temperature na performanse baterije. Na osnovu ovih merenja biće izračunat koeficijent difuzije  $\text{Li}^+$  kao i energija aktivacije difuzije litijumovih jona.

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 u novoj generaciji litijum jonskih baterija.

## II. TEORIJSKI DEO

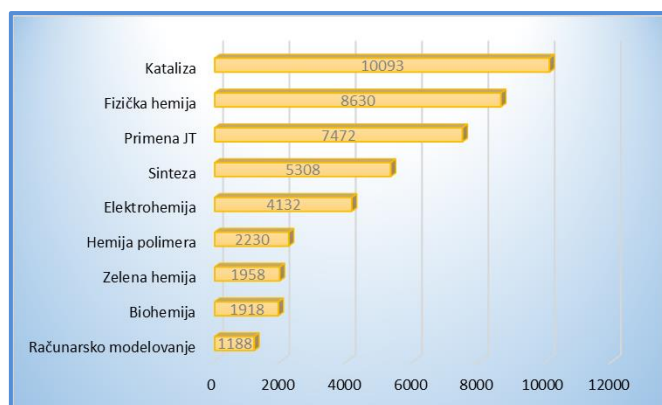
### II.1. Pregled literaturnih podataka

Pojam “jonska tečnost” prvi je upotrebio *Paul Walden* 1914. godine da bi opisao tada novosintetisano jedinjenje etilamonijum nitrat [15]. Iako je od tada prošao gotovo čitav vek, sve do kraja devedesetih godina jonske tečnosti nisu stekle veliku pažnju naučne javnosti pre svega zbog izostanka njihove industrijske primene. Međutim, od 2000. godine do danas broj naučnih publikacija koje se tiču jonskih tečnosti premašio je 46.000. Trend rasta broja ovih publikacija možda najbolje ilustruje činjenica da je samo u 2013. godini broj publikacija bio veći nego u celom periodu od 1914. do 2005. godine [16]. Još jedan pokazatelj aktuelnosti jonskih tečnosti u savremenoj nauci je impakt faktor naučnih radova o jonskim tečnostima koji je za red veličine veći od impakt faktora naučnih časopisa u kojima su radovi objavljeni (*Tabela 2.1*) [16].

*Tabela 2.1. Naučni časopisi s najvećim brojem objavljenih radova o jonskim tečnostima u periodu (1998 – 2011) i njihov impakt faktor, prema podacima iz baze Web of Knowledge.*

Naziv naučnog časopisa	Broj objavljenih radova o jonskim tečnostima	Impakt faktor časopisa (2011)	Impakt faktor radova o jonskim tečnostima
<i>J. Phys. Chem B</i>	839	3,696	35,72
<i>Green Chem.</i>	519	6,320	40,07
<i>Chem. Commun.</i>	479	6,169	50,72
<i>J. Chem. Eng. Data</i>	405	1,693	21,59
<i>Tetrahedron Letters</i>	358	2,683	28,60
<i>Phys. Chem. Chem. Phys.</i>	331	3,570	19,58
<i>Electrochim. Acta</i>	270	3,832	20,89
<i>Fluid Phase Equilib.</i>	222	2,139	19,56
<i>Ind. Eng. Chem. Res.</i>	216	2,237	22,85
<i>J. Chem. Thermodyn.</i>	186	2,422	20,75

Na *Slici 2.1* grafički je predstavljen broj objavljenih naučnih radova u različitim oblastima istraživanja jonskih tečnosti. Može se uočiti veliki udeo fizičko-hemijskih publikacija u ukupnom broju objavljenih radova što ne treba da čudi jer je sistematsko ispitivanje fizičko-hemijskih svojstava neophodno kako za razvoj i primenu jonskih tečnosti u industriji tako i za razvoj različitih teorijskih modela. S obzirom na ogroman broj publikacija koje obuhvataju tematiku ove doktorske disertacije, pisanje sveobuhvatnog literaturnog pregleda predstavlja veliki izazov i praktično je neizvodljivo. Stoga će biti dat pregled onih publikacija i dosadašnjih dostignuća koja su najrelevantnija za izradu ove doktorske disertacije.



**Slika 2.1.** Broj objavljenih naučnih radova u različitim oblastima istraživanja jonskih tečnosti prema podacima servisa SciFinder.

### II.1.1. Razvoj nauke o jonskim tečnostima

Otkriće jonskih tečnosti 1914. godine u prvi mah nije dobilo veću pažnju naučne javnosti. Međutim, danas je *Walden*-ov pionirski rad [15] priznat kao početak nauke o jonskim tečnostima i predstavlja važno nasleđe. Štaviše, definicija da su jonske tečnosti organske soli čija je tačka topljenja ispod 100 °C potiče upravo iz ovog rada. Treba istaći da navedena temperatura nema nikakav fizički ili hemijski značaj ali je definicija, ipak, zadržana do danas. Tek dve decenije kasnije, 1934. godine, jonske tečnosti se ponovo pominju u literaturi, u prvom patentu u vezi njihove industrijske primene, gde je pokazana mogućnost rastvaranja celuloze u jonskim tečnostima 1-benzilpiridinium hloridu i 1-etilpiridinium hloridu [17]. Nakon Drugog svetskog rata, 1948. godine, smeše aluminijum(III) hlorida i 1-etilpiridinium bromida primenjene su za elektrodepoziciju aluminijuma [18,19], ali ih je zbog uskog opsega sastava pri kojima je sistem u tečnoj fazi i komplikovanog hemijskog sastava bilo teško ispitivati. Do napretka je došlo tek 1975. godine kada su *Osteryoung* i saradnici [20] detaljno ispitali hemijska i fizička svojstva jonske tečnosti sačinjene od 1-butilpiridinium hlorida i  $AlCl_3$ . Pored ispitivanja njihovih fundamentalnih karakteristika ove jonske tečnosti su takođe ispitivane i patentirane od strane Američkog ratnog vazduhoplovstva koje je bilo zainteresovano za razvoj jonskih tečnosti kao elektrolita za baterije [21]. Ipak, glavni nedostatak ovih sistema je nedovoljna elektrohemijska stabilnost katjona, kao i još uvek nedovoljno širok opseg sastava pri kojem je sistem u tečnom stanju. *Wilkes* i *Hussey* su koristeći poluempirijska izračunavanja predvideli LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) energije za oko šezdeset heterocikličnih katjona i korelirali ih sa poznatim redoks potencijalima [22]. Rezultat je ukazivao da će 1,3-dialkilimidazolijum katjoni, poznati još od 1884. godine, biti znatno elektrohemijski stabilniji. Zaista, sintezom i ispitivanjem jonske tečnosti  $AlCl_3$ -[ $C_2C_1Im$ ]Cl (1-etil-3-metilimidazolijum hlorid) uočeno je da poseduju mnogo širi elektrohemijski prozor i znatno nižu viskoznost [23]. Iako su ovakvi sistemi izuzetno osetljivi na vlagu i zahtevaju eksperimente u inertnoj atmosferi, otvorili su put ubrzanom razvoju nauke o jonskim tečnostima. *Wilkes* i *Zaworotko* [24] su 1992. godine sintetisali prve jonske tečnosti stabilne u prisustvu kiseonika i vlage, koje neki autori danas nazivaju jonske tečnosti druge generacije. Katjon je i dalje bio [ $C_2C_1Im$ ]<sup>+</sup> dok su novi anjoni bili acetat [ $CH_3CO_2$ ]<sup>-</sup>, nitrat [ $NO_3$ ]<sup>-</sup> ili tetrafluoroborat [ $BF_4$ ]<sup>-</sup>. Nakon toga sintetisan je ogroman broj

jonskih tečnosti sa različitim katjonima i anjonima, uključujući i jonske tečnosti tzv. treće generacije sa biološki aktivnim anjonima, kao i jestive jonske tečnosti [25].

### II.1.2. Jonske tečnosti kao elektroliti za litijum jonske baterije

Početakom devedesetih godina dvadesetog veka, gotovo istovremeno sa ekspanzijom interesovanja za jonske tečnosti, kompanija *SONY* razvila je i proizvela prve komercijalne Li-jon baterije [26]. Od samog početka njihove primene bilo je jasno da isparljivi organski rastvarači koji se nalaze u sastavu elektrolita mogu predstavljati problem sa bezbednosnog aspekta. Jonske tečnosti kao neisparljivi, termički i elektrohemijski stabilni elektroliti su stoga odmah postale predmet ispitivanja kao alternativa organskim rastvaračima.

Veliki broj mogućih katjon-anjon kombinacija otvara mogućnost dizajniranja jonskih tečnosti željenih karakteristika koje ispunjavaju zahteve za primenu u elektrohemijskim uređajima. Utvrđeno je da odgovarajuća svojstva za primenu u baterijama poseduju jonske tečnosti koje imaju di- i trialkilimidazolijum, N-metil-N-alkilpirolidinijum, N-metil-N-alkilpiperidinijum ili tetraalkilamonijum katjone u kombinaciji sa, uglavnom, fluorisanim anjonima: bis(fluorosulfonil)imid (FSI), bis(trifluorometilsulfonil)imid (TFSI) i bis(perfluoroetilsulfonil)imid (BETI) [27]. *Appetecchi* i saradnici su utvrdili da uvođenje kiseonika u bočni niz značajno snižava tačku topljenja jonske tečnosti, ali da takođe smanjuje njihovu termičku i elektrohemijsku stabilnost [28]. *Wang* i saradnici [29] su pokazali da nisu sve jonske tečnosti bezbednije za upotrebu u odnosu na organske rastvarače, pre svega imidazolijumove jonske tečnosti sa FSI anjonom. S druge strane, jonske tečnosti na bazi TFSI anjona, kao i one sa piridinijum, pirolidinijum i tetraalkilamonijum katjonom su se pokazale kao bezbedne za primenu u baterijama.

Zbog svoje kvazi-planarne, dvodimenzionalne strukture jonske tečnosti na bazi imidazola imaju veću provodljivost u odnosu na one sa alifatičnim kvaternarnim amonijum katjonom koje imaju trodimenzionalnu strukturu [27]. Jonske tečnosti sa pirolidinijum i piperidinijum katjonima, koji sadrže azot, imaju znatno veću katodnu stabilnost (iznad 5 V) u poređenju s kvaternarnim amonijum katjonima i nezasićenim cikličnim katjonima [30,31].

*Seki* i saradnici [32] ispitivali su uticaj dužine bočnog niza 1-alkil-3-metilimidazolijum bis(trifluorometilsulfonil)imida  $[C_1C_xIm][TFSI]$  ( $x = 1-8$ ) na provodljivost i performanse baterije sa  $LiCoO_2$  katodom. Zaključili su da se provodljivost jonskih tečnosti snižava sa porastom dužine bočnog niza, dok s druge strane duži bočni niz doprinosi boljim performansama litijum jonske ćelije. Štaviše, elektroliti s jonskim tečnostima koje imaju više od šest ugljenikovih atoma u bočnom nizu zadržale su visok kapacitet ( $110 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ) i nakon 100 ciklusa punjenja i pražnjenja. S druge strane istraživanja su pokazala da jonske tečnosti sa metil grupom na C2 ugljeniku imidazolovog prstena imaju veću elektrohemijsku stabilnost i samim tim poboljšavaju performanse baterije [33,34]. *Yan* i saradnici su upotrebili 1-alkil-2,3-dimetilimidazolijum jonske tečnosti kao visoko bezbedne elektrolite u  $Li/LiFePO_4$  baterijama [35].

Veliki broj istraživača ispitivao je mogućnost primene jonskih tečnosti s katjonima na bazi pirolidinijuma kao elektrolita za Li-jon baterije [36-42]. *Moreno* i saradnici [37] ispitivali su 1-butil-1-etilpirolidinijum jonske tečnosti s FSI i TFSI anjonima i utvrdili da su pogodne za primenu u Li-jon baterijama. Elektrolit koji sadrži FSI anjon pokazuje superiorne performanse

zahvaljujući visokoj električnoj provodljivosti, čak i na niskim temperaturama ( $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), širokom elektrohemijском prozoru i formiranju zaštitnog sloja na elektrodi. S druge strane, elektrolit sa TFSI anjonom pokazuje bolju termičku stabilnost. *Cao* i saradnici [38] su ispitivali pirolidinijumove jonske tečnosti sa estarskom grupom u bočnom nizu. Pored visoke elektrohemijske stabilnosti ove jonske tečnosti rastvaraju LiTFSI do  $3,5\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Polimerni elektrolit na bazi poliviniliden fluorida (PVdF) i jonske tečnosti  $[\text{C}_1\text{C}_4\text{Pyrr}][\text{TFSI}]$  ispitali su *Kim* i saradnici [39]. Utvrdili su da je polimerni elektrolit kompatibilan sa Li/LiFePO<sub>4</sub> baterijama i daje stabilan kapacitet u preko 50 ciklusa punjenja i pražnjenja. Preliminarni testovi baterija sa Li/LiFePO<sub>4</sub> elektrodama i elektrolitima sa polimernim jonskim tečnostima na bazi pirolidinijuma pokazali su da ćelija ima stabilan kapacitet ( $140\text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ) na  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  pri umerenim brzinama cikliranja [40,41]. *Kalhoff* i saradnici [42] napravili su prototip Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>/LiFePO<sub>4</sub> baterije sa  $[\text{C}_1\text{C}_4\text{Pyrr}][\text{FSI}] + \text{LiTFSI}$  elektrolitom i ispitivali bezbednost u situacijama kao što su predugo punjenje 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 mogu biti adekvatni medijumi za poboljšanje bezbednosti Li-jon baterija.

*Balducci* i saradnici [43] su u svom radu ispitivali mogućnost primene protičnih jonskih tečnosti kao elektrolita. Utvrdili su da su provodljivost, viskoznost protičnih jonskih tečnosti i koeficijent difuzije litijumovih jona uporedivi sa aprotičnim jonskim tečnostima. Ipak, cikliranje pri visokim brzinama na litijum vanadijum fosfatnoj elektrodi je pokazalo bolje performanse u slučaju protičnih jonskih tečnosti.

Kada su u pitanju anjoni, kao jedan od najboljih pokazao se TFSI anjon zbog visoke anodne stabilnosti, hidrofobnosti, visoke termičke stabilnosti i relativno visoke električne provodljivosti. Uopšteno, perfluoroalkil anjoni su se do sada pokazali kao odgovarajući za primenu u baterijama [44-48].

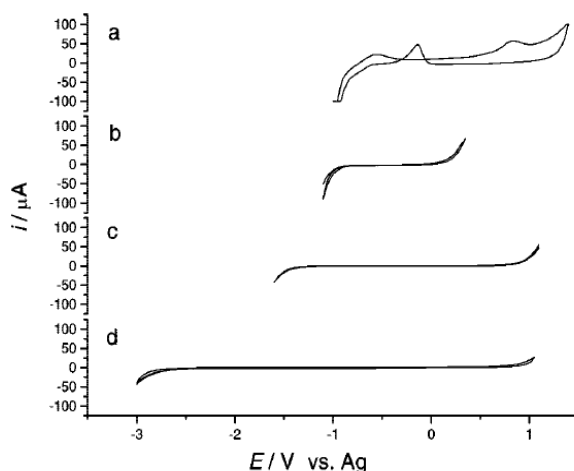
Iako se jonske tečnosti sastoje isključivo od jona, one nisu elektroaktivne u Li-jon baterijama, već je neophodan dodatak odgovarajuće litijumove soli (LiX). Svojstva ovakvih smeša *Passerini* i saradnici ispitivali su merenjem električne provodljivosti, ramanskom spektroskopijom i NMR merenjima [49].

### II.1.3. Elektrohemijска stabilnost jonskih tečnosti

Elektrohemijска stabilnost jedan je od najvažnijih faktora od kojih zavisi mogućnost primene jonskih tečnosti u elektrohemijским izvorima energije. Kako napon pojedinačnih Li-jon ćelija može dostići 4-5 V neophodno je pronaći odgovarajući elektrolit koji će biti inertan, odnosno koji u datom opsegu potencijala ne podleže oksidaciji ili redukciji na elektrodama.

Širina elektrohemijского prozora jonskih tečnosti (opseg potencijala u kom ne dolazi do njihovog razlaganja) zavisi od materijala radne elektrode [50-53]. *Moganty* i saradnici [54] ispitivali su elektrohemijску stabilnost imidazolijumovih jonskih tečnosti sa tetrafluoroboratnim anjonom na elektrodama od zlata, platine, tantala i staklastog ugljenika (GC). Zaključili su da se elektrohemijски prozor ispitivanih jonskih tečnosti u zavisnosti od elektrode sužava u nizu  $\text{Ta} > \text{Au} \approx \text{Pt} > \text{GC}$ . S druge strane *Zhao* i saradnici [53] ispitivali su stabilnost protičnih jonskih tečnosti na Au, Pt i GC elektrodama kao i na elektrodi od borom

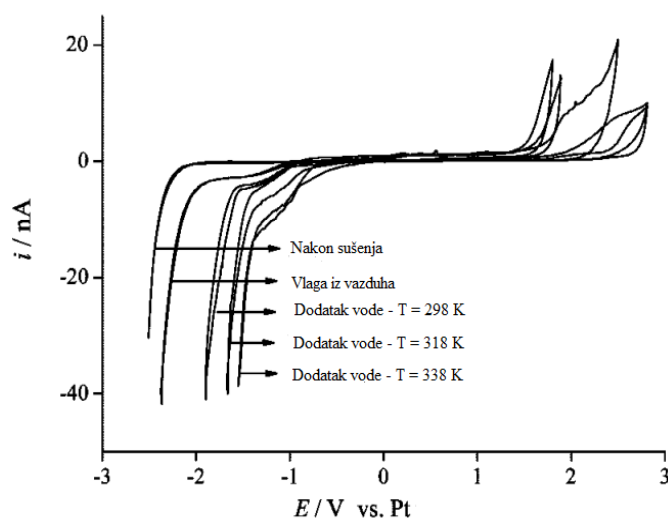
dopovanog dijamanta (BDD). Osim manje stabilnosti protičnih jonskih tečnosti u odnosu na aprotične, uočen je i znatno izraženiji uticaj elektrodnog materijala na elektrohemijski prozor u slučaju protičnih jonskih tečnosti (*Slika 2.2*).



**Slika 2.2.** Elektrohemijski prozori protične jonske tečnosti dietanolamin formijata na različitim radnim elektrodama: a) Pt, b) Au, c) BDD, d) GC [53].

Jonske tečnosti sa heksafluorofosfatnim ( $\text{PF}_6$ ) i tetrafluoroboratnim ( $\text{BF}_4$ ) anjonima grade elektrohemijski izuzetno stabilne jonske tečnosti, međutim ovi anjoni u kontaktu sa vodom hidrolizuju pri čemu nastaje fluorovodonik - HF [55]. Hayyan i saradnici [56] ispitivali su elektrohemijsku stabilnost 16 jonskih tečnosti i ispitivali uticaj katjona i anjona na elektrohemijsku stabilnost jonskih tečnosti. Utvrdili su da najstabilnije jonske tečnosti, sa elektrohemijskim prozorom većim od 5 V, grade jonske tečnosti sa fosfonijum, tetraalkilamonijum i pirolidinijum katjonima i TFSI i FAP anjonima (FAP – tris(pentafluoroetil)trifluorofosfat). Međutim, FAP anjon gradi izuzetno viskozne jonske tečnosti što značajno umanjuje atraktivnost ovog anjona za primenu u elektrohemijskim uređajima.

Prisustvo vode i nečistoća značajno utiče na elektrohemijsku stabilnost jonskih tečnosti. O'Mahony i saradnici [57] ispitali su uticaj prisustva vlage i pokazali da se elektrohemijska stabilnost u prisustvu vode značajno smanjuje (*Slika 2.3*).

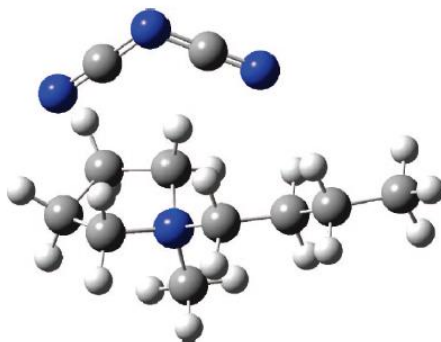


**Slika 2.3.** Uticaj prisustva vode na elektrohemijsku stabilnost  $[\text{C}_1\text{C}_2\text{Im}][\text{TFSI}]$  [57].

### II.1.4. Primena jonskih tečnosti s dicijanamidnim anjonom

Jonske tečnosti s dicijanamidnim anjonom među prvima su sintetisali i okarakterisali *MacFarlane* i saradnici u cilju dobijanja jonskih tečnosti niže viskoznosti u odnosu na one sa TFSI anjonom [58,59]. *Yoshida* i saradnici ispitivali su uticaj varijacije strukture katjona na jonsku provodljivost, termička svojstva, gustinu, elektrohemijску stabilnost i solvatomizaciju dicijanamidnih jonskih tečnosti [60]. Utvrdili su da 1,3-dimetilimidazolijum dicijanamid ima najveću vrednost jonske provodljivosti ( $3,6 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), a da povećanje dužine bočnog alkil niza na imidazolovom prstenu snižava provodljivost i povećava stepen jonske asocijacije zahvaljujući *van der Waals*-ovim interakcijama. Pored imidazolijumovih jonskih tečnosti ispitivali su i dicijanamidne jonske tečnosti s pirolidinijum i pirazolijum katjonima. Električna provodljivost ovih jonskih tečnosti opada u nizu imidazolijum > pirazolijum > pirolidinijum dok viskoznost opada u nizu imidazolijum > pirolidinijum > pirazolijum. Ovo odstupanje je objašnjeno visokim stepenom jonske disocijacije alkilpirolidinijum dicijanamida što je zaključeno na osnovu *Walden*-ovog zakona i solvatomnog efekta.

Standardnu molarnu entalpiju formiranja i entalpiju isparavanja jonske tečnosti 1-butil-1-metilpirolidinijum dicijanamida (**Slika 2.4**) odredili su *Emel'yanenko* i saradnici eksperimentalnim putem i pri tome dobili odlično slaganje sa rezultatima dobijenim korišćenjem računarskih simulacija [61].



**Slika 2.4.** Optimizovana struktura 1-butil-1-metilpirolidinijum dicijanamida [61].

Dicijanamidne jonske tečnosti su se pokazale kao odlični medijumi za elektrodepoziciju različitih metala, između ostalih Al, Mn, Ni, Zn, Sn, Cu, Au i Ge [62-66]. Još jedna prednost ovih jonskih tečnosti je dobra rastvorljivost hlorida navedenih metala koji se slabo rastvaraju u jonskim tečnostima sa  $\text{BF}_4$ ,  $\text{PF}_6$  i TFSI anjonima [62].

*Sánchez* i saradnici ispitivali su gustine, viskoznosti i površinski napon dicijanamidnih jonskih tečnosti sa imidazolijum, piridinijum i pirolidinijum katjonima [67]. Utvrdili su da duži alkil niz na imidazolovom prstenu snižava vrednosti gustina i površinskog napona, a povećava viskoznost jonske tečnosti. S druge strane *Blahut* i *Dohnal* su ispitivali interakcije jonske tečnosti  $[\text{C}_1\text{C}_4\text{Pyrr}][\text{DCA}]$  sa različitim isparljivim organskim komponentama i utvrdili mogućnost primene ove jonske tečnosti za razdvajanje komponenata smeša koje je inače teško razdvojiti, kao npr. aceton i metanol [68].

*Simons* i saradnici ispitivali su transportna svojstva jonske tečnosti  $[\text{C}_1\text{C}_4\text{Pyrr}][\text{DCA}]$  kao elektrolita za baterije na bazi cinka [69]. Dicijanamidne jonske tečnosti s različitim



pirolidinijum katjonima ispitivali su *Wolff* i saradnici u cilju primene u elektrohemijским dvoslojnim kondenzatorima [70]. Pokazano je da provodljivost pripremljenog elektrolita na bazi dicijanamidne jonske tečnosti ima vrednost koja je bliska provodljivosti konvencionalnih elektrolita na bazi propilen karbonata. *Yoon* i saradnici su ispitivali mogućnost primene jonskih tečnosti na bazi dicijanamida u Li/LiFePO<sub>4</sub> ćeliji kao i uticaj vlage na performanse i utvrdili da je optimalna količina vode oko 200 ppm [71].

### II.1.5. Smeše jonskih tečnosti i organskih rastvarača

Velike vrednosti viskoznosti jonskih tečnosti predstavljaju jedan od najvećih nedostataka kada je u pitanju njihova primena u litijum jonskim baterijama i industriji uopšte. Jedan od načina da se prevaziđe ovaj problem je mešanje jonskih tečnosti sa različitim organskim rastvaračima u cilju snižavanja viskoznosti. S tim u vezi je veliki broj binarnih smeša jonskih tečnosti i organskih rastvarača ispitivan u literaturi primenom različitih tehnika.

*González* i saradnici u svom radu su merili gustine, brzinu zvuka i indeks refrakcije 8 različitih binarnih smeša jonskih tečnosti i vode uključujući i dicijanamidne jonske tečnosti [72]. Dodatne molarne zapremine ( $V^E$ ), izračunate iz eksperimentalnih vrednosti gustina, pokazuju trend  $V^E(\text{imidazilijum}) > V^E(\text{piridinijum}) \approx V^E(\text{pirolidinijum})$ . Pored toga, povećanje dužine bočnog alkil niza katjona uzrokuje niže vrednosti dodatne molarne zapremine. Isti autori merili su i gustine, viskoznosti, brzinu zvuka i indeks refrakcije jonske tečnosti [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Pyrr][DCA] i binarnih smeša sa alkoholima [73]. *Carvalho* i saradnici ispitivali su uticaj vode na viskoznost i gustinu 1-butil-3-metilimidazilijum dicijanamida i 1-butil-3-metilimidazolijum tricijanometana i primenili nekoliko teorijskih modela [74].

*Xu* i saradnici merili su električnu provodljivost binarnih smeša jonske tečnosti [C<sub>1</sub>C<sub>2</sub>Im][DCA] sa propilen karbonatom i  $\gamma$ -butirolaktonom [75]. Smeše jonskih tečnosti i propilen karbonata ispitivali su *Vraneš* i saradnici [76]. Performanse litijum jonske ćelije sa elektrolitom koji sadrži binarnu smešu jonske tečnosti i propilen karbonata ispitivali su *Kühnel* i saradnici [77], kao i *Lombardo* i saradnici [78].

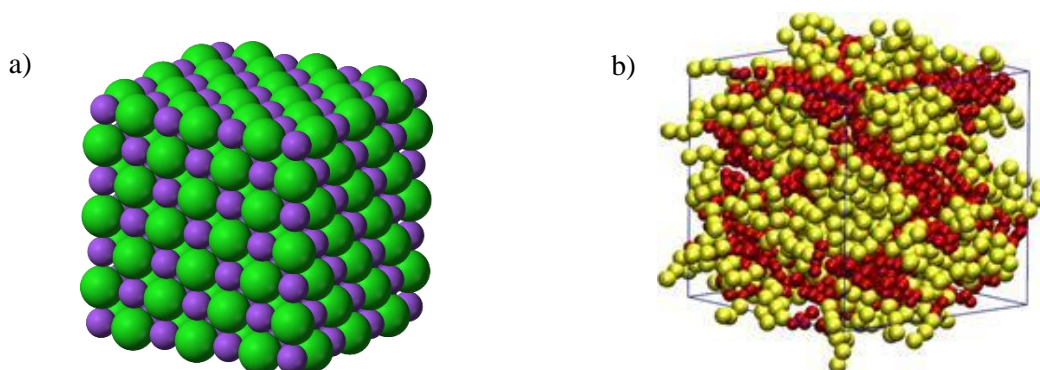
Merenja električne provodljivosti razblaženih rastvora mogu poslužiti za izračunavanje različitih parametara, kao što su npr. granična molarna provodljivost i konstanta asocijacije. *Bešter-Rogač* i saradnici ispitivali su razblažene rastvore različitih jonskih tečnosti u vodi, acetonitrilu i drugim rastvaračima [79,80].

Intermolekulske interakcije u smešama jonskih tečnosti i molekulskih rastvarača ispitivane su i primenom infracrvene spektroskopije, NMR spektroskopije, Ramanske spektroskopije kao i primenom računarskih simulacija [81,82].

## II.2. Jonske tečnosti

Prva definicija jonskih tečnosti kao organskih soli koje su tečne na niskim temperaturama (ispod ili oko 100 °C) potiče, kao što je već rečeno, iz naučnog rada *Walden-a* [15]. Ova definicija se u naučnoj literaturi zadržala do danas iako proizvoljno uzeta temperatura od 100 °C nema nikakav fizičko-hemijski značaj. Iz tog razloga ova definicija stvara dilemu da li možemo reći da je jonska tečnost so koja se topi na 150 °C? Ako čvrstu so zagrejemo dobićemo tečnost koje se sastoji isključivo od jona, bez obzira da li se fazni prelaz dešava na 30 °C ili 1000 °C jer je fizička promena koja se javlja identična. Da bi se izbegle nedoumice u ovoj disertaciji će jonske tečnosti biti definisane kao soli koje se tope ispod temperature razlaganja. Iz praktičnih razloga jonske tečnosti koje su tečne na sobnoj temperaturi (25 °C) nazvane su „*Room Temperature Ionic Liquids – RTILs*“ i u ovoj disertaciji će se skraćena „**JT – Jonska Tečnost**“ odnositi na ovaj tip jonskih tečnosti.

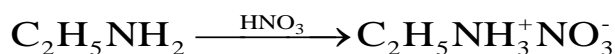
Poznato je da su temperature topljenja soli alkalnih metala i halogenida visoke zbog visokih energija kristalne rešetke, npr.  $T_f(\text{NaCl}) = 801\text{ °C}$ . Da bi se narušila uređena kristalna struktura i snizila energija kristalne rešetke neophodno je da joni budu veliki i asimetrični kako bi se onemogućilo njihovo gusto pakovanje u kristalnu rešetku (*Slika 2.5*). Na taj način se temperatura topljenja soli može značajno sniziti. Na primer, temperatura topljenja 1-butil-1-metilpirolidinium dicianamida koji je ispitan u ovoj disertaciji iznosi  $-90\text{ °C}$ .



**Slika 2.5.** (a) Kristalna rešetka natrijum hlorida (b) 1-decil-3-metilimidazolijum heksafluorofosfat.

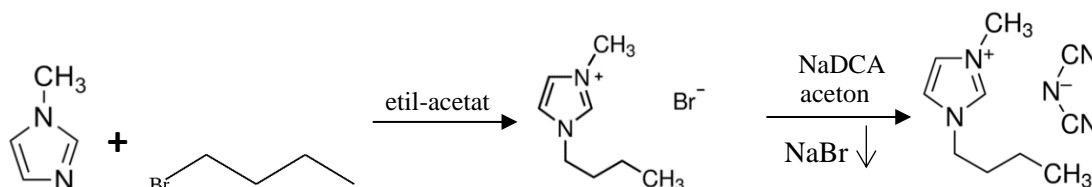
### II.2.1. Sinteza i prečišćavanje jonskih tečnosti

Prva jonska tečnost, etilamonijum nitrat, sintetisana je mešanjem koncentrovane azotne kiseline i etilamina (*Slika 2.6*), nakon čega je uklanjanjem vode destilacijom dobijena čista so u tečnom agregatnom stanju. Protonacija odgovarajuće polazne supstance i dalje predstavlja najjednostavniji način sinteze, međutim na ovaj način moguće je dobiti relativno mali broj jonskih tečnosti. Pored toga, razlaganje sintetisanih jonskih tečnosti usled prelaska jona u molekularni oblik, npr. acetat u sirćetnu kiselinu, ograničava njihovu primenu.



**Slika 2.6.** Sinteza etilamonijum nitrata.

Sinteza najvećeg broja jonskih tečnosti može se izvesti u dva koraka: priprema odgovarajućeg katjona i zatim, ukoliko je potrebno, zamena anjona. U nekim slučajevima primenjuje se samo prvi korak, kao pri sintezi etilamonijum nitrata. S druge strane često je željeni katjon komercijalno dostupan u vidu soli halogenida pa je stoga neophodno izvršiti samo zamenu halogenida željenim anjonom. Ovde će, kao primer, biti prikazana sinteza jonske tečnosti 1-butil-3-metilimidazolijum dicijanamida polazeći od N-metilimidazola (*Slika 2.7*).



*Slika 2.7. Sinteza jonske tečnosti 1-butil-3-metilimidazolijum dicijanamida.*

Ukoliko se sinteza izvodi u mikrotalasnom reaktoru dovoljno je pomešati ekvivalentne količine N-alkilimidazola i 1-bromoalkana bez prisustva rastvarača. S druge strane, sinteza u staklenom balonu se vrši uz mali višak isparljivije komponente, bromobutana, i u prisustvu rastvarača etil-acetata. Tok i završetak reakcije prati se tankoslojnom hromatografijom. Nakon toga, reaktant koji je dodat u višku i druge nečistoće uklanjaju se ekstrakcijom pomoću etil-acetata. Zatim se višak rastvarača uklanja na povišenoj temperaturi i pod vakuumom. Temperatura i vreme reakcije 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 1-hloroalkanima neophodna temperatura  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  i 2-3 dana da bi se reakcija odigrala do kraja [83]. Ista reakcija sa 1-bromoalkanima se završava posle 24 časa i može se izvoditi na nižoj temperaturi ( $50\text{-}60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Reakcije sa 1-jodoalkanima se često izvode na sobnoj temperaturi, međutim zbog osetljivosti jodida na svetlost neophodno je reakcioni sud zaštititi od uticaja svetlosti.

Da bi se skratilo vreme neophodno za sintezu, reakcija se može ubrzati pomoću mikrotalasa. Na primer, sinteza 1,3-dialkilimidazolijum bromida se može izvesti u kvarcnoj kiveri koja se postavlja u mikrotalasni reaktor. Mešanjem polaznih komponenti na temperaturi od  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  sinteza u mikrotalasnom reaktoru traje svega desetak minuta. U određenim vremenskim intervalima mikrotalasna sinteza se može zaustavljati, i snimanjem uzoraka pomoću NMR-a može se pratiti tok reakcije.

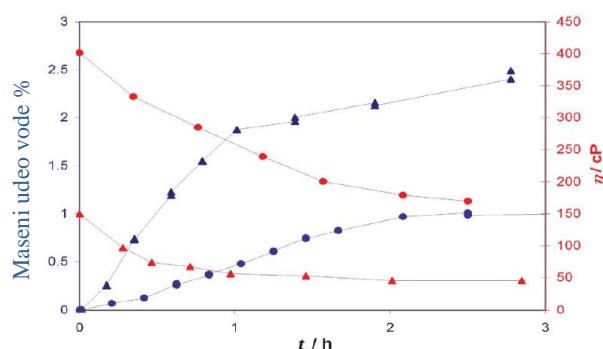
Jonske tečnosti mogu biti sintetisane i putem potenciometrijske kiselo-bazne titracije. Primer je sinteza jonske tečnosti holinijum taurata. Vodeni rastvor holin hidroksida se polako dodaje iz birete u malom višku, a zatim dotitruje rastvorom taurina do ranije određene pH vrednosti na osnovu titracione krive.

Drugi korak sinteze predstavlja zamenu bromidnog anjona dicijanamidom. U prisustvu acetona pomešaju se ekvivalentne količine bromidne jonske tečnosti i natrijum dicijanamida. Kako je natrijum bromid u acetonu slabo rastvoran može se ukloniti filtracijom nakon čega se iz dobijene jonske tečnosti 1-butil-3-metilimidazolijum dicijanamida aceton uklanja pod vakuumom na povišenoj temperaturi.

Boja jonskih tečnosti i njen intenzitet značajno variraju u zavisnosti od katjona i anjona koji čine jonsku tečnost. Piridiniumove jonske tečnosti su intenzivnije obojene u poređenju sa imidazolijumovim. Utvrđeno je da veoma male količine nečistoća uzrokuju pojavu boje [83]. Da bi se dobila bezbojna jonska tečnost neophodni su predestilovni polazni materijali i sinteza na niskoj temperaturi. Međutim ovakav način sinteze je skup i komercijalno neprihvatljiv. Ipak, utvrđeno je da boju izazivaju nečistoće koje su prisutne u tragovima i nije ih moguće detektovati NMR spektroskopijom ili drugim analitičkim tehnikama. Ove nečistoće ne utiču na fizičko-hemijska svojstva jonskih tečnosti i stoga ne prave problem prilikom njihove praktične primene.

Organske nečistoće mogu imati različito poreklo, od polaznih susptanci preko korišćenih rastvarača pa do bilo koje isparljive organske komponente prethodno rastvorene u jonskoj tečnosti. Faktori koji utiču na postupak za uklanjanje ovih nečistoća su: a) količina nečistoća, b) tačka ključanja nečistoća, c) interakcije sa jonskom tečnošću, d) viskoznost jonske tečnosti i e) površina jonske tečnosti [83]. Primer organske nečistoće je neizreagovali 1-metilimidazol kojeg je zbog visoke tačke ključanja (198 °C) i jakih interakcija sa jonskom tečnošću vrlo teško ukloniti čak i na povišenoj temperaturi i pod vakuumom. Ove nečistoće mogu u značajnoj meri uticati na fizičko-hemijska svojstva jonskih tečnosti [84].

Prisustvo halogenida takođe utiče na fizičko-hemijska svojstva jonske tečnosti stoga je neophodno voditi računa da prilikom sinteze u jonskoj tečnosti ne zaostane značajna količina halogenida. Na kraju, prisustvo određene količine vlage u jonskim tečnostima je praktično neizbežno, čak i u slučaju hidrofobnih jonskih tečnosti. Iako prilikom praktične primene nekih jonskih tečnosti sadržaj vode nema značajan uticaj, za fizičko-hemijsko ispitivanje jonskih tečnosti je neophodno voditi računa da prisustvo vlage bude minimalno [85]. Čak i vrlo mala količina vode može imati veliki uticaj na fizičko hemijska svojstva (*Slika 2.8*). Na *Slici 2.8* je prikazano kako u funkciji vremena raste udeo vode u jonskoj tečnosti koja je izložena atmosferskim uslovima (vlaga iz vazduha). Istovremeno se uočava kako sa porastom sadržaja vode značajno opada viskoznost dve jonske tečnosti. U slučaju jonske tečnosti  $[C_1C_4im][PF_6]$  nakon dva časa viskoznost opada za više od 50% usled prisustva vlage iz vazduha.



**Slika 2.8.** Uticaj vlage na viskoznost jonskih tečnosti (▲)  $[C_1C_4im][BF_4]$  i (●)  $[C_1C_4im][PF_6]$  [86].

## II.2.2. Fizičko-hemijska svojstva jonskih tečnosti

Fizičko–hemijska svojstva jonskih tečnosti zavise od prirode katjona i anjona. Kao što je već rečeno u poglavlju I.2. proučavanje fizičko-hemijskih svojstava jonskih tečnosti i njihovih smeša su neophodne kako za njihovu praktičnu primenu tako i za razvoj novih teorijskih modela. Rezultati istraživanja pokazuju da su za hemijska svojstva i reaktivnost najčešće odgovorni katjoni, dok su za fizička svojstva odgovorni anjoni [87-89].

Radi detaljnijeg objašnjenja uticaja anjona na fizička svojstva jonske tečnosti u **Tabeli 2.2** su prikazane fizičke konstante odabranih jonskih tečnosti na bazi imidazolijuma. Zapaža se da od navedenih jonskih tečnosti najveću gustinu imaju jonske tečnosti sa FAP i TFSI anjonom. Pored toga, očigledno je da smanjenje molarne mase anjona prati smanjenje gustine jonske tečnosti.

**Tabela 2.2.** Neka od fizičkih svojstava odabranih jonskih tečnosti.

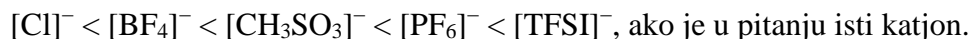
Jonska tečnost	Molarna masa (g·mol <sup>-1</sup> )	Gustina (g·cm <sup>-3</sup> )	Viskoznost (mPa·s)	Električna provodljivost (mS·cm <sup>-1</sup> )
		T = 293,15 K	T = 293,15 K	T = 293,15 K
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> im][DCA]	205,26	1,0625	35,0	9,72
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> im][BF <sub>4</sub> ]	226,03	1,2048	105,1	13,00
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> im][CF <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> ]	252,20	1,2190	102,0	3,08
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> im][PF <sub>6</sub> ]	284,18	1,3698	378,0	13,72
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> im][CF <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> ]	288,20	1,3055	128,5	2,89
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> im][TFSI]	419,37	1,4422	62,1	4,11
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> im][FAP]	584,23	1,6311	100,3	2,30

Sa druge strane, električna provodljivost jonskih tečnosti je manja u odnosu na rastope soli, što je opet posledica veličine jona koji čine jonsku tečnost i njihove slabe pokretljivosti, mada kod ovih poređenja treba naglasiti da postoji razlika u temperaturama na kojima je provodljivost merena, a samim tim i njen uticaj na kinetičku energiju jona je velik. Kao što se iz podataka u **Tabeli 2.2** može videti, električna provodljivost opada sa povećanjem veličine anjona i najmanja je u slučaju najvećeg FAP anjona. Dodatkom organskog rastvarača u jonske tečnosti povećava se njihova molarna provodljivost, jer sa jedne strane dolazi do smanjenja viskoznosti sistema, a s druge zbog solvatacije jona organskim molekulima dolazi do slabljenja jon-jon interakcija u jonskim tečnostima, pa tako i do njihove veće pokretljivosti.

Tačka topljenja jonskih tečnosti je niža od tačke topljenja neorganskih soli, kreće se uglavnom u intervalu od (180 – 400) K što predstavlja posledicu male simetrije i znatno slabijih jonskih interakcija između jona u poređenju sa “klasičnim” jonskim jedinjenjima. Na tačku topljenja utiče priroda svih jona koji izgrađuju jonsku tečnost.

Jonske tečnosti su uglavnom gušće od vode i u opsegu su od (1,0 – 2,3) g·cm<sup>-3</sup>. Gustina veoma zavisi od veličine prstena u katjonu, dužine alkil grupe, simetrije jona i jačine interakcija između katjona i anjona. Jonske tečnosti sa aromatičnim prstenom imaju veće gustine. One

tečnosti čiji katjon ima veću simetriju takođe imaju veću gustinu, dok povećanje dužine alkil grupe smanjuje gustinu jonskih tečnosti. Sa povećanjem veličine anjona povećava se gustina u smeru:



Transportna svojstva igraju važnu ulogu u hemijskim reakcijama, elektrohemiji i tečno-tečnoj ekstrakciji. Ovo se uglavnom odnosi na viskoznost jonskih tečnosti koja iznosi od (10 – 500) mPa·s na sobnoj temperaturi, i daleko je veća od viskoznosti vode ( $\eta(\text{H}_2\text{O}) = 0,89$  mPa·s na 298,15 K) i vodenih rastvora. Na vrednosti viskoznosti utiču pre svega jon-jon interakcije a potom i *van der Waals*-ove interakcije i vodonične veze. Za isti katjon, viskoznost za tipične anjone smanjuje se redom:



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

Rastvorljivost jonskih tečnosti u organskim rastvaračima zavisi od relativne permitivnosti rastvarača, ali i od strukture katjona i anjona koji ulaze u sastav jonske tečnosti. Većina se u potpunosti meša sa rastvaračima koji imaju relativnu permitivnost  $\epsilon > 6$  (voda, DMF, etanol, aceton). Menjanjem katjona ili anjona, njihova mešljivost se može značajno promeniti. Male strukturne promene anjona i katjona omogućavaju fina podešavanja fizičko-hemijskih svojstava, što je jedna od prednosti ovih sistema.

### II.2.3. Primena jonskih tečnosti

Primena jonskih tečnosti u nauci i industriji je široka zbog njihovih jedinstvenih svojstava. Kako je prikazano u uvodu, na *Slici 1.2*, jonske tečnosti su našle primenu u mnogim granama industrije.

Zbog visoke termičke i elektrohemijske stabilnosti, jonske tečnosti su našle široku primenu u sistemima za skladištenje i konverziju energije, kao što su baterije, gorivne ćelije i dr. [90]. Kao univerzalni rastvarači jonske tečnosti se koriste u procesima katalize i hemijskoj sintezi različitih organskih jedinjenja [91-94]. Osnovna prednost upotrebe ovih tečnosti kao rastvarača jeste nizak napon pare. Jonske tečnosti koje se ne mešaju sa vodom ili organskim rastvaračima mogu se koristiti za odvajanje proizvoda i u tečno-tečnim ekstrakcijama [95]. Često se mogu reciklirati, što dovodi do smanjenja troškova procesa. Posebno treba naglasiti da reakcije koje se izvode u jonskim tečnostima nisu zahtevne i obično ne podrazumevaju posebne aparate i metodologiju [96]. Kako postoji veliki broj mogućih katjon-anjon kombinacija, uključujući i biološki aktivne jone, jonske tečnosti se sve više značaja dobijaju u oblastima medicine i farmacije [97].

Jonske tečnosti su viskoznije u odnosu na tradicionalne organske rastvarače ili rastope soli koji se koriste u metalnoj industriji. To je ograničavajući faktor jer operativni troškovi u vezi sa pumpanjem i mešanjem mogu biti previsoki. Današnja istraživanja su usmerena u cilju pronalaženja novih jonskih tečnosti koje su manje viskozne ili pravljenja binarnih smeša sa molekularnim rastvaračima u cilju smanjenja viskoznosti [98].

S obzirom na to da imaju visoku električnu provodljivost i značajnu elektrohemijsku stabilnost, mogu se koristiti kao alternativa isparljivim organskim rastvaračima u mnogim elektrohemijskim, sintetskim i separacionim procesima. Uvođenjem principa zelene hemije u analitičke metode, kao što su sprečavanje stvaranja otpada korišćenjem netoksičnih rastvarača i pomoćnih sredstva, obezbeđuje se dalje istraživanje jonskih tečnosti jer upravo one mogu ispunjavati te uslove. Primenom jonskih tečnosti može se smanjiti štetan uticaj na životnu sredinu zahvaljujući njihovoj biodegradabilnosti, dok njihova nezapaljivost osigurava bezbednost nekog procesa jer je poznato da su isparljivi rastvarači u hemijskim analizama i sintezama često povezani sa akcidentima.

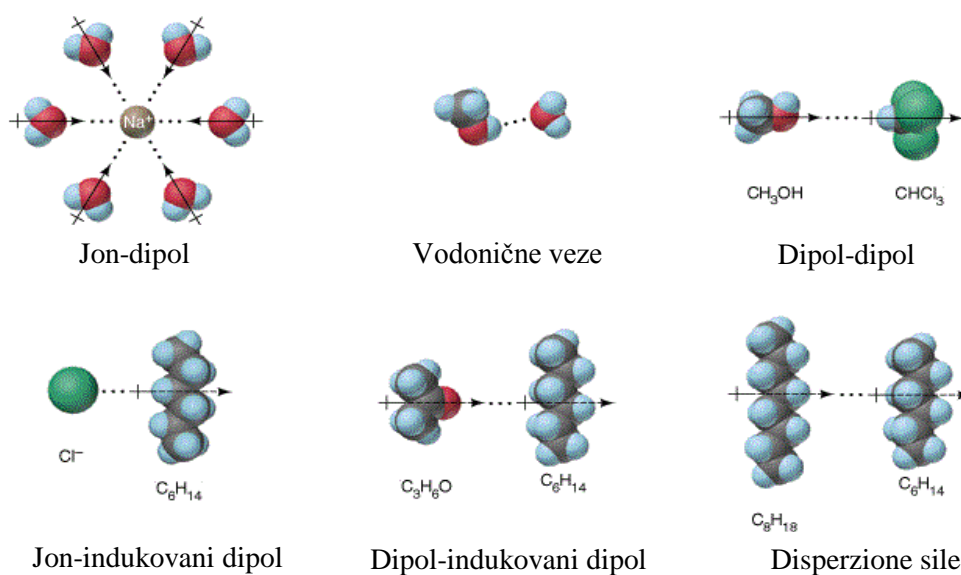
Planiranje industrijskog procesa i sinteza novih proizvoda primenom jonskih tečnosti se može postići samo ukoliko su njihova fizičko-hemijska svojstva precizno okarakterisana.

### II.3. Međumolekulske interakcije

Međumolekulske interakcije predstavljaju sile koje deluju između valenciono zasićenih molekula i one postoje i kada nema preklapanja orbitala ili razmene elektrona. One su po svom intenzitetu slabije od sila koje učestvuju u hemijskoj vezi, ali imaju veliki značaj zato što utiču na fizička svojstva jedinjenja (utiču na odstupanje od idealnog stanja kod gasova i rastvora, površinski napon, viskoznost i drugo). Postoje 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 2.3* i *Slika 2.9*).

*Tabela 2.3. Tipovi međumolekulskih interakcija [99].*

Tip interakcija	Zavisnost potencijalne energije od rastojanja	Energija (kJ·mol <sup>-1</sup> )
Jon-jon	$1/r$	250
Jon-dipol	$1/r^2$	15
Dipol-dipol	$1/r^6$	0,6
<i>London</i> -ove	$1/r^6$	2
Vodonične veze		20

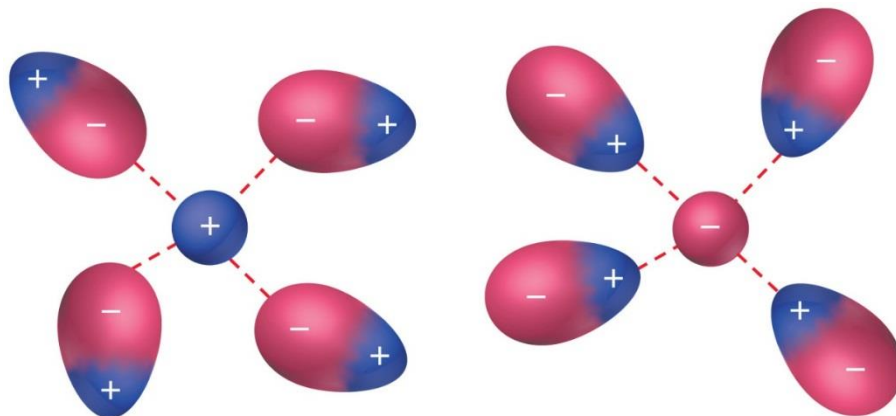


*Slika 2.9. Jon-dipol, dipol-dipol, jon-indukovani dipol, dipol-indukovani dipol, disperzione interakcije i vodonične veze.*



### II.3.1. Jon-dipol interakcije

Ako se centri pozitivnog i negativnog naelektrisanja u molekulu ne poklapaju, molekul je polaran i definiše se vektor dipolnog momenta. Jon-dipol interakcije su interakcije između jona i molekula koji ima električni dipolni moment (*Slika 2.10*). U zavisnosti od orijentacije molekula, mogu biti privlačne ili odbojne.



*Slika 2.10. Jon-dipol interakcije.*

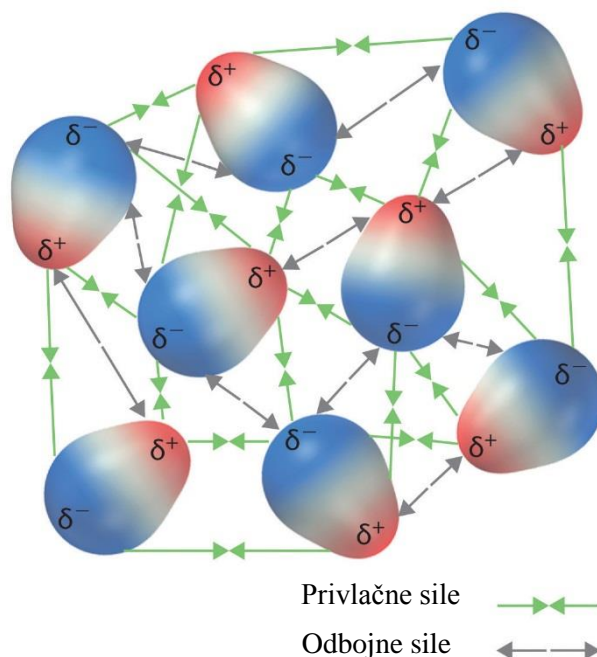
*Van der Waals*-ove sile formiraju slabe veze između molekula. Privlačne *Van der Waals*-ove sile između atoma ili molekula proporcionalne su  $1/r^6$ , gde je  $r$  rastojanje između čestica. Potencijal koji se najčešće koristi za opisivanje *van der Waals*-ovih sila je *Lennard-Jones* potencijal, koji je dat jednačinom 2.1:

$$\varphi(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.1)$$

Potencijal je poznat i pod nazivom “6-12” potencijal, zbog zavisnosti privlačne interakcije od  $(1/r)^6$  i odbojne interakcije od  $(1/r)^{12}$ . Konstanta  $\varepsilon$  predstavlja karakterističnu energiju interakcije među česticama. Karakteristični prečnik molekula,  $\sigma$ , predstavlja rastojanje između dva atoma (ili molekula) kada je  $\varphi(r) = 0$ .

### II.3.2. Dipol-dipol interakcije

Ovaj tip privlačnih interakcija odnosi se na molekule sa stalnim dipolnim momentom, elektrostatičke prirode su i odnose se na polarne molekule. Da bi se polarni molekuli privlačili, njihovi dipolni momenti se moraju pogodno orijentisati (suprotnim polovima jedan prema drugom, *Slika 2.11*), što znači da ove interakcije zavise od geometrije molekula.



**Slika 2.11.** Dipol-dipol interakcije.

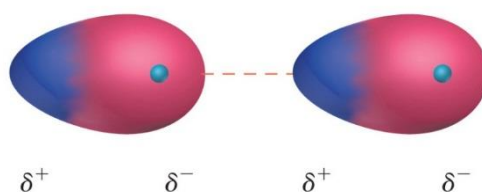
Često se nazivaju *Keesom-ove* sile. Ako se privlače raznorodni molekuli sa dipolnim momentima  $\mu_1$  i  $\mu_2$ , srednja energija međudejstva između molekula za dipol-dipol (orijentacione) interakcije prema *Keesom-u* glasi:

$$E_{d-d} = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6 kT} \quad (2.2)$$

gde je  $\epsilon_0$  – permitivnost vakuuma,  $k$  – *Boltzmann-ova* konstanta i  $T$  – termodinamička temperatura. Povećanjem temperature kretanje dipola postaje haotičnije što ima za posledicu smanjenje dipol-dipol interakcija među molekulima.

### II.3.3. *London-ove* disperzione sile

Poznato je da se i nepolarni molekuli uzajamno privlače (tečni alkeni, tečni inertni gasovi i dr.). Ovaj tip *van der Waals-ovih* sila, *London-ove* ili disperzione sile tumače se trenutnim ili virtuelnim dipolima. Susjedni trenutni dipoli se orijentišu i suprotnim krajevima privlače (**Slika 2.12**). S obzirom na to da se elektroni stalno kreću zbog posedovanja energije nulte tačke, može doći do nepoklapanja pozitivnog i negativnog naelektrisanja u atomu odnosno može doći do nastanka dipola.



**Slika 2.12.** *London-ove* disperzione sile.

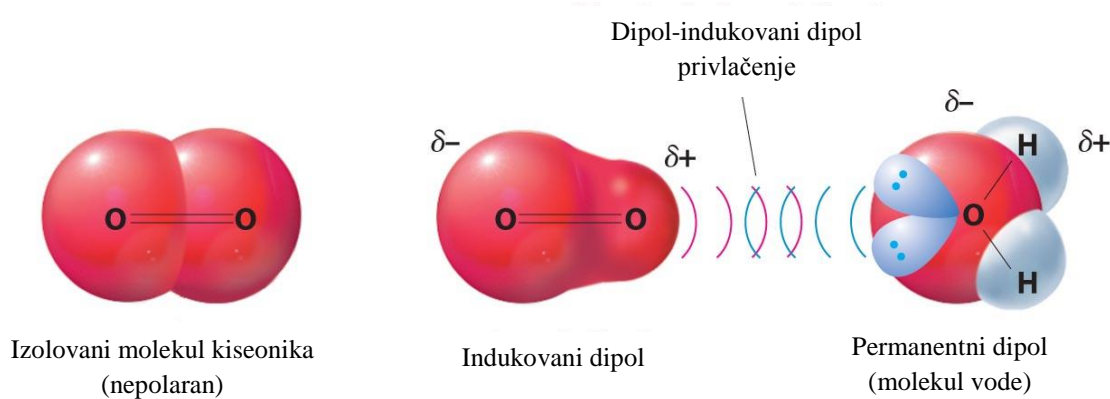
Disperzione sile su prisutne među svim molekulima i direktno su proporcionalne veličini molekula. Spadaju među najslabije interakcije. Energija privlačenja usled delovanja disperzionih sila može se izraziti sledećom jednačinom:

$$E = -k \frac{\alpha^2}{r^6} \quad (2.3)$$

gde je  $\alpha$  – polarizabilnost,  $r$  – rastojanje između čestica među kojima deluju *London*-ove sile,  $k$  – konsanta proporcionalnosti ( $1,8 \cdot 10^{-17}$  J).

### II.3.4. Dipol-indukovani dipol interakcije

Ove interakcije su posledica indukovanja dipola u nepolarnom molekulu od strane permanentnog momenta drugog molekula (*Slika 2.13*).



*Slika 2.13. Dipol-indukovani dipol interakcije.*

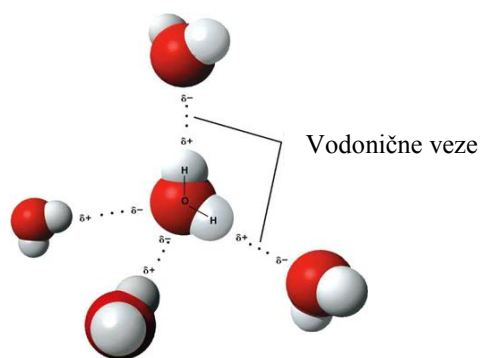
Polarni molekul svojim električnim poljem indukuje dipolni moment u nepolarnom molekulu čime dolazi do njihovog privlačenja. Energije interakcije između polarnog molekula čiji je dipolni moment  $\mu$ , i nepolarnog molekula na rastojanju  $r$ , izražava se *Debye*-evom jednačinom:

$$E_{ind} = -\frac{2\alpha\mu^2}{4\pi\epsilon_0 r^6} \quad (2.4)$$

gde je  $\epsilon_0$  – permitivnost vakuuma, a  $\alpha$  – polarizabilnost molekula u kome se indukuje dipol. Za razliku od dipol-dipol interakcija, indukzione sile ne zavise od temperature.

### II.3.5. Vodonične veze

Vodonične veze su veoma jake dipol-dipol interakcije. Kod ove veze, vodonikov atom je na liniji koji spaja atome A i B: A-H...B. Atom A je elektronegativniji od vodonika, a atom B ili grupa atoma ima slobodan elektronski par ili delokalizovane elektrone. Dakle, vodonično vezivanje moguće je samo među molekulima koji poseduju N-H, O-H ili F-H veze (*Slika 2.14*).

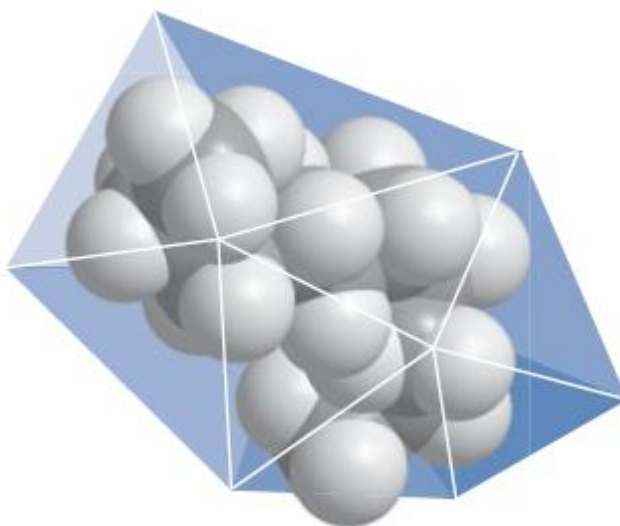


**Slika 2.14.** Vodonične veze između molekula vode.

Vodonične veze (energija veze ( $10 - 30$ )  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) su jače interakcije od dipol-dipol interakcija i od *London*-ovih disperzionih sila ( $4 - 8$ )  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , ali su sa druge strane dosta slabije od kovalentne veze čija energija iznosi ( $200 - 400$ )  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Razlikujemo intermolekulsku (između dva molekula) i intramolekulsku (unutar jednog molekula) vodoničnu vezu. Za biološke sisteme su vodonične veze tipa  $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$  od velikog značaja.

### II.3.6. Hidrofobne interakcije

Nepolarni molekuli ne mogu formirati vodonične veze sa polarnim molekulima i stoga su u polarnim rastvaračima nerastvorni. Hidrofobni molekuli imaju težnju da formiraju agregate i tako izbegavaju polarne molekule. Molekuli vode koji okružuju hidrofobni molekul su uređeniji, obrazuju tzv „kavez“, pri čemu dolazi do smanjenja entropije sistema (**Slika 2.15**).



**Slika 2.15.** Formiranje „kaveza“ molekula vode oko hidrofobnog ugljovodonika [99].

## II.4. Idealni i realni rastvori

Rastvor jedne tečnosti u drugoj predstavlja idealan rastvor, ako je intenzitet interakcija između molekula obe komponente (rastvarača i rastvorene supstance) jednak intenzitetu interakcija između molekula jedne komponente. Idealne rastvore čine fizički i hemijski slične komponente tako da se svaka 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:

$$H^E = 0$$

Na idealan rastvor mogu se primeniti sve termodinamičke jednačine, koji važe za idealne smeše.

Odstupanje ovih vrednosti od nule, smatra se merilom neidealnosti rastvora. U realnim rastvorima osnovne čestice su homogeno raspoređene, ali energetski nisu ravnopravne. Ako se u ovakvom sistemu nalaze, na primer, dve komponente: A i B, zbog različitog sadržaja energije, sila kojom se privlače dve čestice komponente A može znatno da se razlikuje od sile između čestice A i čestice B. 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 se uslov da je:

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

Sastav i osobine realnih rastvora su funkcije parcijalnih molarnih veličina.

### II.4.1. Parcijalne molarne veličine

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).

Postojanje jednačine stanja, samo dve od prethodne tri veličine čini nezavisno promenljivim. Ako se sistem od tri komponente nalazi na konstantnoj temperaturi i pritisku, promena ekstenzivne veličine  $X$  sa količinom komponenata može se prikazati jednačinom:

$$(dX) = \left( \frac{\partial X}{\partial n_1} \right)_{p,T,n_2,n_3} dn_1 + \left( \frac{\partial X}{\partial n_2} \right)_{p,T,n_1,n_3} dn_2 + \left( \frac{\partial X}{\partial n_3} \right)_{p,T,n_1,n_2} dn_3 \quad (2.5)$$

gde su:

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

$p$  – pritisak,

$T$  – apsolutna temperatura,

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

Jednačina za sistem od tri komponente može se napisati u sledećem obliku:

$$dX = X_1 dn_1 + X_2 dn_2 + X_3 dn_3 \quad (2.6)$$

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. Odatle sledi jednačina:

$$X = n_1 X_1 + n_2 X_2 + n_3 X_3 \quad (2.7)$$

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

$$dX = n_1 dX_1 + X_1 dn_1 + n_2 dX_2 + X_2 dn_2 + n_3 dX_3 + X_3 dn_3 \quad (2.8)$$

Oduzimanjem jednačine (2.6) od (2.8), dobija se *Gibs-Duhem*-ova jednačina:

$$n_1 dX_1 + n_2 dX_2 + n_3 dX_3 = 0 \quad (2.9)$$

Poslednja jednačina pokazuje važnu osobinu parcijalnih molarnih veličina: 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.

Parcijalna molarna zapremina komponente  $X$  može se zamisliti kao promena zapremine smeše pri dodavanju veoma male količine komponente  $X$  smeši pri konstantnom pritisku, konstantom broju molova ostalih komponenti smeše i konstantnoj temperaturi. Parcijalna molarna zapremina komponente  $X$  može se takođe zamisliti i kao promena zapremine smeše pri dodavanju jednog mola komponente  $X$  beskrajno velikoj količini smeše. Parcijalna molarna zapremina nije obavezno jednaka zapremini jednog mola čiste komponente. Interakcije komponenata smeše mogu se razlikovati od interakcija u čistim komponentama. Zato što okruženje svakog molekula u smeši zavisi od sastava smeše, parcijalne molarne zapremine komponenata takođe zavise od sastava smeše. Termodinamičke osobine smeša menjaju se sa promenom sastava kao posledica promene međumolekulskih interakcija.

Ukoliko se binarna smeša ponaša idealno, njena zapremina jednaka je sumi zapremina čistih komponenti smeše i može se izraziti jednačinom:

$$V = n_1V_1^0 + n_2V_2^0 \quad (2.10)$$

gde je  $V_1^0$  molarna zapremina čiste komponente 1 i  $V_2^0$  molarna zapremina čiste komponente 2.

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

$$dV = V_1dn_1 + V_2dn_2 \quad (2.11)$$

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

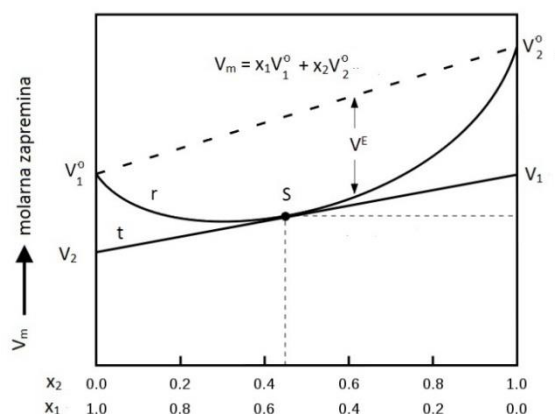
gde su  $V_1$  i  $V_2$  parcijalne molarne zapremine komponenata 1 i 2. Ove zapremine dakle odgovaraju povećanju zapremine sistema (uz uslov da su  $p$  i  $T$  konstantni) pri dodatku jednog mola jedne komponente količini sistema dovoljno velikoj da se promene koncentracija ostalih komponenti mogu 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 2.13:

$$V_m = x_1V_1 + x_2V_2 \quad (2.13)$$

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

Na **Slici 2.16** prikazana je zavisnost molarne zapremine od sastava sistema. Ponašanje idealnog sistema prikazano je isprekidanom linijom. Ova linija povezuje molarne zapremine komponenata,  $V_1^0$  i  $V_2^0$ . Linija  $r$  prikazuje zavisnost molarne zapremine od sastava smeše za realan sistem. Parcijalne molarne zapremine komponenata 1 i 2 mogu se odrediti geometrijskim odnosima. Za sistem čiji je sastav predstavljen tačkom  $S$ , parcijalne molarne zapremine komponenata odgovaraju vrednostima odsečaka tangente  $t$ , konstruisane u tački  $S$ , na ordinatnim osama. Eksperimentalno određivanje parcijalne molarne zapremine je jednostavno i zasniva se na merenju gustina smeša poznatih koncentracija ili molskih udela.



**Slika 2.16.** Zavisnost molarne zapremine binarne smeše od sastava sistema;  $V_1^0$ ,  $V_2^0$  – molarne zapremine čistih komponenti,  $V_1$ ,  $V_2$  – parcijalne molarne zapremine,  $V^E$  – dodatna molarna zapremina,  $x_1$ ,  $x_2$  – molski udeli komponenti.

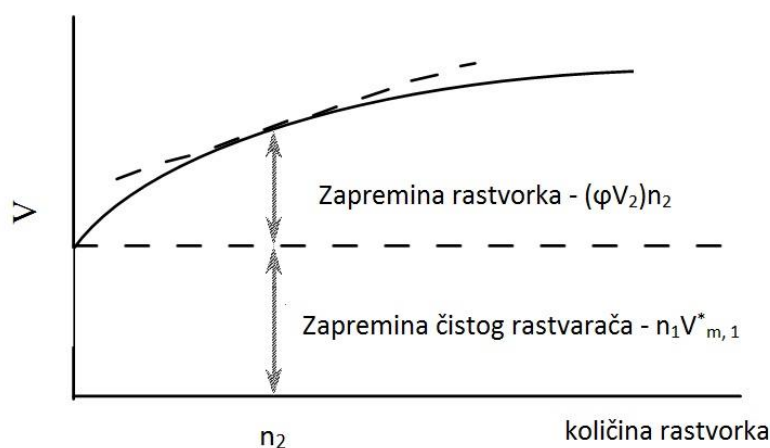
## II.4.2. Prividna molarna zapremina

Prividna molarna zapremina komponente sistema povezana je sa njenom parcijalnom molarnom zapreminom. Na osnovu gore pomenutih činjenica, kod razblaženih rastvora parcijalne molarne zapremine rastvarača i rastvorene supstance mogu se različito izraziti. Za razblažene sisteme, za ukupnu zapreminu sistema,  $V$ , važi i jednačina:

$$V = V_1^{\circ} n_1 + (V_{\phi 2}) n_2 \quad (2.14)$$

U ovoj jednačini  $n_1$  i  $n_2$  su količine rastvarača i rastvorene supstance, respektivno.  $V_1^{\circ}$  je molarna zapremina čistog rastvarača i ( $V_{\phi 2}$ ) je prividna molarna zapremina komponente 2.

Prividna molarna zapremina komponente 2 odgovara njenoj parcijalnoj molarnoj zapremini pri beskonačnom razblaženju. U beskonačno razblaženom rastvoru, čestice rastvorene supstance sa svojim solvatnim ljuskama potpuno su okružene molekulima rastvarača. Kada se ovom sistemu doda nešto rastvarača, njegovi molekuli će samo povećavati masu rastvarača između agregacija koje čine molekuli rastvorene supstance sa svojim solvatnim ljuskama. U koncentrovanijim rastvorima parcijalna molarna zapremina rastvarača više nije jednaka molarnoj zapremini čistog rastvarača. Na **Slici 2.17** prikazana je zavisnost promene ukupne zapremine rastvora ( $V$ ) od zapremine čistog rastvarača i prividne molarne zapremine rastvorene supstance.



**Slika 2.17.** Zavisnost ukupne zapremine smeše od zapremine čistog rastvarača i prividne zapremine rastvorka.

Kako poslednja jednačina pokazuje, prividna molarna zapremina nudi drugačiju perspektivu na zapreminu smeše. Kad se razmatraju prividne molarne zapremine, čista molarna zapremina rastvarača smatra se efektivnom zapreminom rastvarača. Sve promene zapremine sistema opisuju se prividnom molarnom zapreminom rastvorka. Kad se razmatraju parcijalne molarne zapremine, promena zapremine sistema opisuje se zbirnom promenom zapremine rastvarača i rastvorka.



### II.4.3. Dodatna molarna zapremina

Dodatna molarna zapremina,  $V^E$ , predstavlja razliku između realne zapremine,  $V^{\text{real}}$ , i idealne zapremine,  $V^{\text{id}}$ , na datom pritisku i temperaturi. Povezanost  $V^E$ ,  $V^{\text{real}}$  i  $V^{\text{id}}$  može se izraziti jednačinom:

$$V^E = V^{\text{real}} - V^{\text{id}} \quad (2.15)$$

Izraz za dodatnu molarnu zapreminu dobija se deljenjem prethodne jednačine sa ukupnim brojem molova komponenti u sistemu:

$$V^E = V^{\text{real}} - V^{\text{id}} = x_1 V_1^E + x_2 V_2^E \quad (2.16)$$

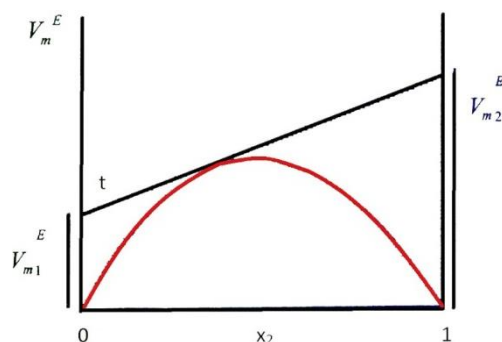
gde su:  $V^E$  – dodatna molarna zapremina,  $V^{\text{real}}$  – realna molarna zapremina,  $V^{\text{id}}$  – idealna molarna zapremina,  $x_1$  i  $x_2$  – molski udeli komponentata 1 i 2 binarne smeše,  $V_1^E$  i  $V_2^E$  – dodatne parcijalne molarne zapremine komponenti 1 i 2. Gibbs-Duhem-ova jednačina za dodatnu molarnu zapreminu glasi:

$$dV^E = V_1^E dx_1 + V_2^E dx_2 \quad (2.17)$$

Iz prethodne jednačine sledi:

$$\frac{dV^E}{dx_2} = (-V_1^E + V_2^E) \quad (2.18)$$

Zavisnost dodatne molarne zapremine  $V^E$  od molskog udela komponente 2 dat je na **Slici 2.14**.



**Slika 2.18.** Određivanje parcijalnog viška molarne zapremine metodom odsečka.

Jednačina za pravu  $t$  sa **Slike 2.18** glasi:

$$V^E = V_1^E + \frac{dV^E}{dx_2} x_2 \quad (2.19)$$

Kobinovanjem poslednje dve jednačine dobija se jednačina:

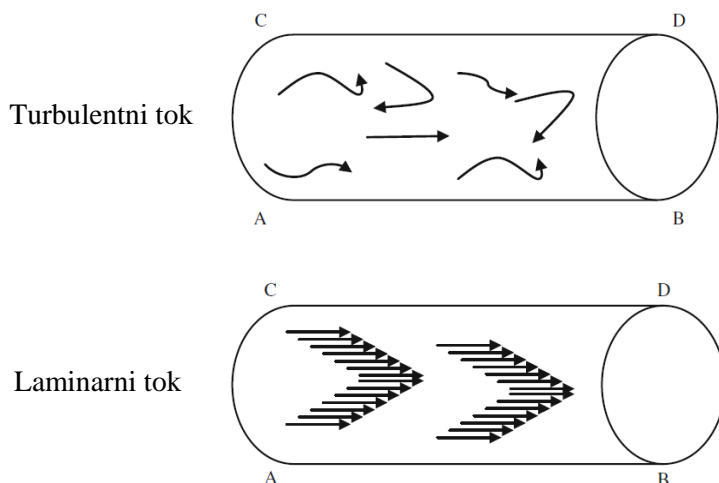
$$V^E = V_1^E + (-V_1^E + V_2^E) x_2 \quad (2.20)$$

Na osnovu datog izraza sledi da se dodatne parcijalne molarne zapremine čistih komponenti mogu odrediti sa grafika metodom odsečka.

## II.5. Viskoznost tečnosti

Viskoznost se definiše kao mera unutrašnjeg trenja između pojedinih slojeva tečnosti i posledica je različitih faktora kao što su međumolekulske interakcije, veličina i oblik molekula. Drugim rečima, viskoznost predstavlja meru otpora proticanju tečnosti.

Prilikom proticanja tečnosti kroz zatvoren sistem, u zavisnosti od brzine kretanja tečnosti i njene viskoznosti, razlikujemo dva tipa protoka, turbulentan i laminaran (*Slika 2.19*).



*Slika 2.19. Turbulentni i laminarni tok tečnosti*

*Reynolds* je definisao kriterijum na osnovu koga se može utvrditi tip protoka:

$$Re = \frac{u \cdot d}{\nu} \quad (2.21)$$

gde je  $Re$  – *Reynolds*-ov broj,  $u$  – brzina protoka tečnosti,  $d$  – prečnik cevi,  $\nu$  – kinematička viskoznost. *Reynolds* je eksperimentima utvrdio da promena tipa protoka nastaje pri tačno određenoj vrednosti  $Re$ , bez obzira na vrstu fluida, njegovu brzinu i prečnik cevi. Laminarni protok postoji pri  $Re$  vrednostima manjim od 2320, dok je za turbulentni tok  $Re > 10000$ . Vrednosti  $2320 < Re < 10000$  predstavljaju prelazni tip strujanja [100].

Za merenje viskoznosti jonskih tečnosti najčešće se koriste viskozimetri sa rotirajućim cilindrom i kapilarni viskozimetri [101]. U eksperimentalnom delu biće detaljnije opisan princip merenja viskoznosti kapilarnim viskozimetrom dok će na ovom mestu biti objašnjeni pojmovi dinamičke i kinematičke viskoznosti pri čemu je podrazumevano da je protok tečnosti laminaran.

Njutnov zakon viskoznog toka definisan je jednačnion (2.22):

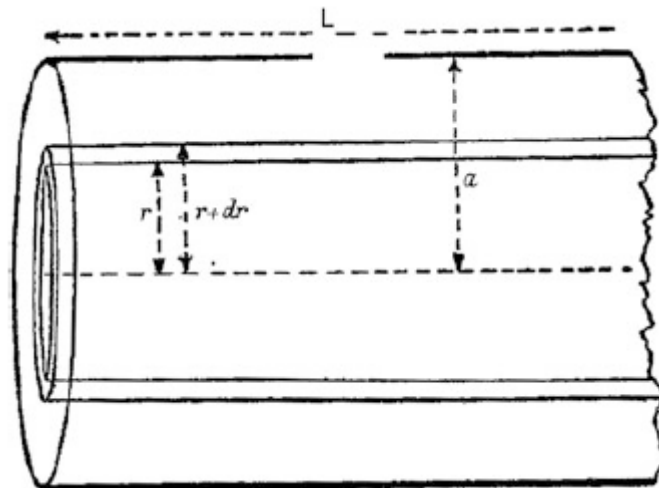
$$F = \eta A \frac{dv}{dy} \quad (2.22)$$

gde je  $\eta$  – dinamička viskoznost,  $A$  – površina sloja tečnosti,  $dv/dy$  – gradijent brzine protoka tečnosti.

SI jedinica za dinamičku viskoznost je Pa·s:

$$\eta = \frac{\text{N/m}^2}{(\text{m/s})/\text{m}} = \frac{\text{Pa}}{1/\text{s}} = \text{Pa} \cdot \text{s} \quad (2.23)$$

Da bismo definisali kinematičku viskoznost, na **Slici 2.20** je prikazana kapilara viskozimetra.



**Slici 2.20.** Prikaz kapilare viskozimetra.

Ako je  $v$  brzina sloja tečnosti u kapilari na rastojanju  $r$ , odnosno  $v - dv$  na rastojanju  $r + dr$ , gradijent brzine će biti  $-dv/dr$  a na osnovu jednačine (2.22) tangencijalna sila je data izrazom:

$$-\eta \frac{dv}{dr} \quad (2.24)$$

Razlika pritiska između dve tačke na rastojanju  $L$  je  $p$ , a sila koja deluje na tečnost je:

$$\pi r^2 p \quad (2.25)$$

dok će sila viskoznosti biti

$$-\eta \frac{dv}{dr} 2\pi r L \quad (2.26)$$

gde je  $2\pi r L$  površina cilindričnog sloja na rastojanju  $r$ . Ukoliko je sva pokretačka sila iskorišćena za kompenzaciju sile viskoznosti sledi:

$$p\pi r^2 = -\eta \frac{dv}{dr} 2\pi r L \quad (2.27)$$

odnosno,

$$\frac{dv}{dr} = -\frac{rp}{2\eta L} \quad (2.28)$$

Kako je brzina sloja uz zid kapilare jednaka nuli, odnosno  $v = 0$  na rastojanju  $r = a$ , integraljenjem prethodnog izraza u granicama od 0 do  $a$  dobijamo:

$$v = \frac{P}{4\eta L} (a^2 - r^2) \quad (2.29)$$

Ukoliko se protok tečnosti definiše kao proizvod brzine kretanja tečnosti i površine poprečnog preseka

$$dQ = 2\pi r v dr \quad (2.30)$$

Zamenom izraza za  $v$  iz jednačine (2.29) i integraljenjem u granicama 0 do  $a$  dobijamo:

$$dQ = 2\pi \frac{P}{4\eta L} \int_0^a r(a^2 - r^2) dr \quad (2.31)$$

$$Q = \frac{p\pi a^4}{8\eta L} \quad (2.32)$$

Ako za vreme  $T$  poteče zapremina tečnosti  $V$  sledi:

$$\frac{V}{T} = Q = \frac{p\pi a^4}{8\eta L} \quad (2.33)$$

Odakle se dobija izraz za dinamičku viskoznost:

$$\eta = \frac{p\pi a^4}{8VL} T \quad (2.34)$$

Daljim uvođenjem korekcije za kinetičku energiju dobija se izraz:

$$\frac{\eta}{\rho} = CT - \frac{E}{T^2} \quad (2.35)$$

gde količnik  $\eta/\rho$  predstavlja kinetičku viskoznost,  $v$ ,  $T$  je vreme protoka tečnosti a  $C$  i  $E$  su karakteristične konstante.

## II.6. Elektrohemijska karakterizacija

### II.6.1. Električna provodljivost

Električni otpor elektrolita se može prikazati izrazom koji važi i za električni otpor provodnika prve vrste tj. metala:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (2.36)$$

gde je  $R$  – električni otpor,  $\rho$  – specifični električni otpor,  $l$  rastojanje između elektrolita u cm a  $A$  površina elektroda.

Kada se u jednačinu umesto  $\rho$  uvrsti  $1/\kappa$  dobija se:

$$\kappa = \frac{l}{R \cdot A} \quad (2.37)$$

gde  $\kappa$  predstavlja električnu (jonsku) provodljivost elektrolita, dok količnik  $l/A$  predstavlja konstantu ćelije. Konstanta konduktometrijske ćelije određuje se kalibracijom, najčešće pomoću standardnih rastvora kalijum-hlorida.

Električna provodljivost jednog elektrolita zavisi od: temperature, prirode rastvarača i koncentracije rastvora. Ova zavisnost električne provodljivosti od koncentracije rastvora elektrolita onemogućava upoređivanje različitih elektrolita u pogledu njihove provodljivosti. Zbog toga je definisan pojam molarne provodljivosti:

$$A_m = \frac{\kappa}{c} \quad (2.38)$$

gde je  $c$  koncentracija rastvora elektrolita.

*Kolrausch* je proučavajući rezultate određivanja provodljivosti jakih elektrolita došao do zaključka da postoji linearna zavisnost između električne provodljivosti i  $c^{1/2}$  i definisao zakon danas poznat kao *Kolrausch-ov zakon kvadratnog korena*:

$$A_m = A_0 - ac^{1/2} \quad (2.39)$$

gde je  $A_0$  molarna provodljivost pri beskonačnom razblaženju.

Do danas je mnogo teorija za određivanje  $A_0$  različitih elektrolita odnosno konstatni asocijacije/disocijacije slabih elektrolita a jedan od najčešće primenjenih modela je tzv lcCM model (*Low-concentration chemical model*) razvijen od strane *Barthel*-a i saradnika [102].

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

$$\frac{A_m}{\alpha} = A_0 - S\alpha c^{1/2} + E\alpha c \ln(\alpha c) + J_1\alpha c - J_2(\alpha c)^{3/2} \quad (2.40)$$

$$K_A^0 = \frac{1 - \alpha}{\alpha^2 c (y_{\pm}')^2} \quad (2.41)$$

$$y_{\pm}' = \exp\left(-\frac{\kappa_d q}{1 + \kappa_d R}\right) \quad (2.42)$$

$$\kappa_d = 16\pi N_A q \alpha c \quad (2.43)$$

$$q = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon k_b T} \quad (2.44)$$

$$K_A^0 = 4\pi N_A \int_a^R r^2 \exp\left[\frac{2q}{r} - \frac{W_{\pm}^*}{k_b T}\right] dr \quad (2.45)$$

Sve veličine u jednačinama 2.40-2.45 i način njihovog određivanja detaljno su objašnjeni u literaturi [102].

## II.6.2. Walden-ov zakon

Walden-ov zakon se intenzivno koristi u naučnoj literaturi za opisivanje međusobne zavisnosti provodljivosti i viskoznosti jonskih tečnosti. Na osnovu ovog pravila mogu se izvesti zaključci o stepenu jonske asocijacije poređenjem Walden-ovog grafika jonskih tečnosti sa tzv. idealnim rastvorom elektrolita, odnosno  $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  vodenim rastvorom kalijum hlorida koji je pri tim uslovima potpuno disosovan.

Walden je 1906. godine empirijski ustanovio relaciju, danas poznatu kao Walden-ov zakon [103]. On glasi da je proizvod granične molarne provodljivosti  $\Lambda_m$  i viskoznosti  $\eta$  konstantan za beskonačno razblažene rastvore elektrolita.

$$\Lambda_m \eta = C = \text{konstanta} \quad (2.46)$$

$$\log \Lambda_m = \log C + \log \eta^{-1} \quad (2.47)$$

Empirijski je utvrđeno da se Walden-ovo pravilo može primeniti u rastvorima velikih i slabo koordinisanih jona u rastvorima sa nespecifičnim jon-rastvarač interakcijama. U tom slučaju su jonska mobilnost i provodljivost isključivo određene difuzijom prema Stokes–Einstein-ovoj jednačini:

$$D_i^0 = u_i k T \quad (2.48)$$

gde je  $D_i^0$  difuzioni koeficijent jona  $i$ ,  $u_i$  je njegova mobilnost,  $k$  Boltzmann-ova konstanta a  $T$  apsolutna temperatura. Mobilnost je povezana sa provodljivošću pojedinačnog jona relacijom:

$$\lambda_i^0 = z_i F u_i \quad (2.49)$$

$$\lambda_i^0 \eta = \frac{e_0 z_i F}{f} \frac{1}{R_i} \quad (2.50)$$

gde je  $e_0$  elementarno naelektrisanje,  $z_i$  naelektrisanje jona,  $F$  Faraday-eva konstanta,  $f$  Stokes-ov faktor ( $f = 6\pi$ ), dok je  $R_i$  Stokes-ov radijus jona koji uključuje jonski radijus i doprinos molekula rastvarača u solvacionoj sferi.

### II.6.3. Elektrohemijska stabilnost

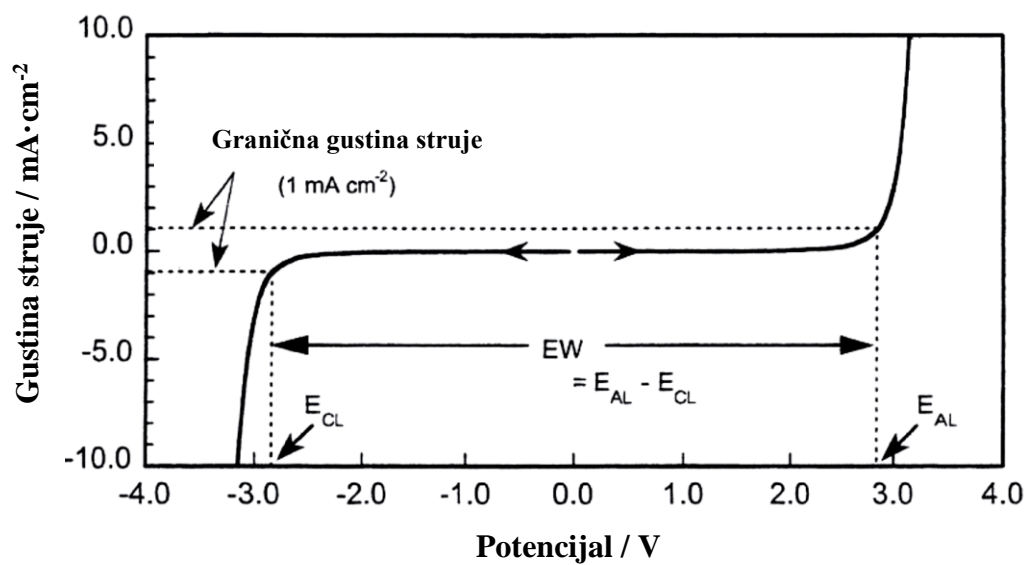
Prilikom razmatranja jonskih tečnosti kao potencijalnih elektrolita u litijum jonskim baterijama, od izuzetnog je značaja poznavanje njihove elektrohemijske stabilnosti u odnosu na odabranu elektrodu. U tu svrhu se elektrohemijskim metodama određuje opseg potencijala u kome ne dolazi do razlaganja elektrolita na radnoj elektrodi. Ovaj opseg potencijala se naziva „elektrohemijski prozor“ (*the 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 [104].

Ciklična voltametrij (CV) i voltametrij sa linearnom promenom potencijala (linearna voltametrij – LV) su elektrohemijske metode koje se primenjuju za određivanje širine elektrohemijskog prozora elektrolita. Ove metode su jednostavne i brze i najčešće se primenjuju uprkos komplikacijama koje nastaju prilikom poređenja voltamograma dobijenih od strane različitih autora čak i u slučaju istih jonskih tečnosti. Pored tehničkih problema, kao što je pad napona (tzv. IR-pad), razlike u širinama elektrohemijskog prozora jedne iste jonske tečnosti mogu poticati od različitih uslova pod kojima se vrši merenje [105]. Pod ovim se podrazumeva primena različitih radnih i/ili referentnih elektroda, različita brzina promene potencijala kao i odabir granične gustine struje koja određuje katodni i anodni granični potencijal. Pored toga kvalitet i čistoća same jonske tečnosti, odnosno pripremljenog elektrolita, u velikoj meri utiču na rezultate merenja. Naime, prisustvo vode ne može biti zanemareno čak ni u količinama koje su reda veličine 100 ppm zbog toga što su elektrohemijska merenja generalno osetljiva na vodu i nečistoće [57]. Ipak, i pored svih navedenih problema poređenje širine elektrohemijskog prozora različitih jonskih tečnosti obezbeđuje značajne informacije za planiranje sinteze elektrohemijski stabilnih jonskih tečnosti.

#### Određivanje redukcionog i oksidacionog potencijala jonskih tečnosti voltametrijom

U cilju ispitivanja elektrohemijskog prozora elektrolita, određuju se redukcion i oksidacioni potencijal prema određenoj referentnoj elektrodi (RefE). Međutim, određivanje ovih potencijala sa sobom nosi određene poteškoće bilo da se radi o cikličnoj ili linearnoj voltametrij. S obzirom na to da su reakcije oksidacije i redukcije jonske tečnosti elektrohemijski gledano ireverzibilne, odgovarajući redukcion i oksidacioni potencijali ne mogu biti specifično određeni za razliku od elektrohemijski reverzibilnih sistema.

Na **Slici 2.21** je prikazan tipičan linearni voltamogram jonske tečnosti. Može se uočiti da redukciona i oksidaciona struja monotono rastu sa povećanjem potencijala u katodnom i anodnom smeru, respektivno. S obzirom da se na voltamogramu ne opažaju pikovi čak ni pri visokim gustinama struje ( $10 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), mora se proizvoljno odabrati tzv. granična gustina struje na kojoj će se očitati vrednost potencijala. Ovako određeni potencijali nazivaju se granični ili limitirajući katodni  $E_{KL}$  i anodni  $E_{AL}$  potencijal. To praktično znači da će se  $E_{KL}$  i  $E_{AL}$  menjati u zavisnosti od arbitražno odabrane granične gustine struje. U mnogim studijama se ova vrednost kreće između  $0,1$  i  $1,0 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  [56]. U studijama vezanim za primenu u kondenzatorima granična gustina struje se definiše ispod  $0,1 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ .



**Slika 2.21.** Tipičan prikaz elektrohemijuskog prozora jonskih tečnosti.



## II.7. Litijum jonske baterije

Baterije su elektrohemijski sistemi za skladištenje i konverziju energije. Princip njihovog rada se zasniva na pretvaranju hemijske energije u električnu zahvaljujući oksido-redukcionim procesima na granicama faza elektroda/elektrolit. Baterije se dele na primarne i sekundarne. Primarne baterije služe za jednokratnu upotrebu, i ne mogu se ponovo napuniti, odnosno koriste se dok se sav aktivni materijal u njima ne potroši. Sekundarne baterije se nakon pražnjenja mogu dovesti u početno stanje punjenjem električnom strujom u smeru suprotnom od smera pražnjenja [106].

Osnovna komponente svake baterije su elektrode, katoda i anoda kao i elektrolit koji služi kao medijum za prenos naelektrisanja između dve elektrode. Kako se reakcije na anodi obično dešavaju na nižem elektrohemijskom potencijalu nego reakcije na katodi, anoda predstavlja negativnu elektrodu, dok katoda predstavlja pozitivnu, iako striktno govoreći ovo važi samo za proces pražnjenja [106].

Interesovanje za litijum kao anodni materijal bilo je aktuelno još sredinom XX veka iz dva razloga. Prvo, to je najelektronegativniji metal (približno  $-3,0$  V u odnosu na standardnu vodoničnu elektrodu) i drugo, to je najlakši metal ( $0,534$  g·cm<sup>-3</sup>). Prvi razlog omogućuje visok napon ćelije u kombinaciji sa određenim katodnim materijalima, dok drugi uslovljava visok teorijski specifični kapacitet ( $3,86$  Ah/g) [107]. Pedesetih godina utvrđeno je da je metalni litijum stabilan u brojnim nevodenim rastvaračima uprkos njegovoj reaktivnosti i ova stabilizacija je pripisana formiranju filma na površini litijuma koji sprečava dalje razlaganje elektrolita. Dalji napori da se hemija litijuma proširi na tehnologiju punjivih baterija naišli su na poteškoće u smislu broja ciklusa (*cycle life*) i bezbednosti. Utvrđeno je da izvor problema leži u morfologiji litijumovih kristala koji se formiraju prilikom punjenja. Igličasti litijumovi kristali (nazvani „dendriti“) rastu na anodi prilikom punjenja, i tokom narednog pražnjenja postaju električno izolovani od elektrode zbog nejednake brzine rastvaranja na različitim mestima na dendritu. Direktna posledica je smanjena energetska gustina jer dodatni litijum mora biti korišćen u ćeliji da nadoknadi gubitak. Kada dendrit naraste i probuši separator uzrokuje kratak spoj, požar ili/i eksploziju [108].

Problem formiranja dendrita na litijumskoj anodi usmerio je istraživanja ka prevazilaženju drastičnih morfoloških promena na anodi u toku cikliranja. Rešenje je nađeno u tzv. domaćin-gost hemiji (*host-guest chemistry*). Ovaj koncept reverzibilne hemije, poznat i kao interkalacija ili insercija već je bio primenjen za katodne materijale baterija sa metalnim litijumom. Većina *host* materijala su oksidi prelaznih metala ili halkogenidi sa stabilnim kristalnim rešetkama a njihova slojevita ili tunelska 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. Za vreme ciklusa interkalacije i deinterkalacije ne odigravaju se fardejski procesi na gostujućem jonu. Ako bi sličan interkalatni materijal mogao biti korišćen i kao anodni materijal, tada bi i baterija koja sadrži interkalacione katode i anode samo zahtevala litijumov jon da se kreće napred-nazad između elektroda bez prisustva metalnog litijuma.

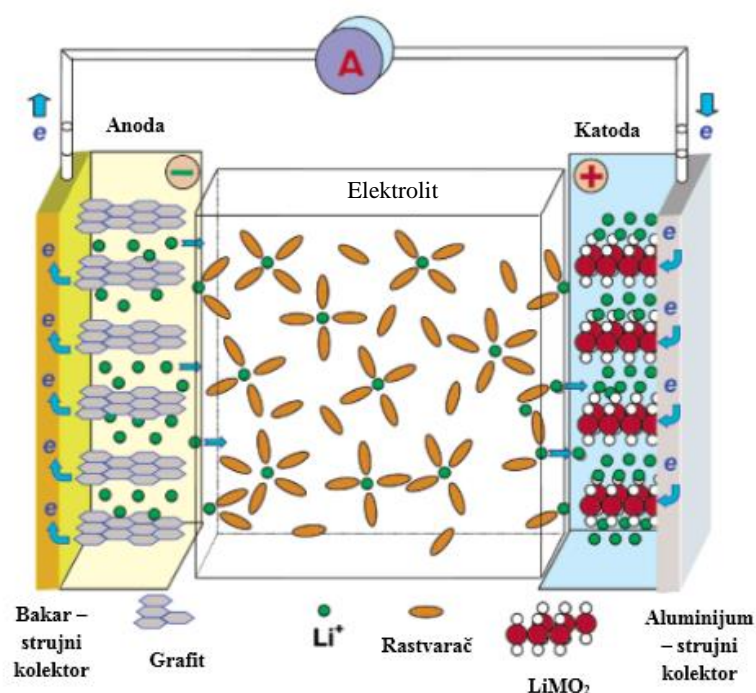
Ispostavilo se da ugljenični materijali mogu biti korišćeni kao interkalacioni anodni materijal i da formiranje zaštitnog, tzv. SEI (*Solid Electrolyte Interphase*) sloja produžava životni vek Li-jon baterija [109]:

1) Rastvarač se redukuje na ugljениčnoj 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 se dešava 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 struktura rastvarača utiče na prirodu zaštitnog filma, Nađeno je da je etilen karbonat najpogodniji rastvarač koji štiti kristalnu strukturu grafita.

Izgled tipične Li-jon baterije i princip njenog rada ilustrirani su na *Slici 2.22*.



*Slika 2.22. Izgled tipične litijum jonske ćelije.*

Ovakve litijum jonske baterije odlikuju sledeće karakteristike [110]:

- visok radni napon u odnosu na ostale baterije (oko 3,6 V)
- velika brzina punjenja (za 1 h do 80-90% radnog kapaciteta)
- velika brzina pražnjenja (iznad 3 C)
- temperaturni opseg od –20 do 60 °C
- kompaktnost, mala težina i velika gustina energije
- dug radni vek (preko 500 ciklusa punjenja i pražnjenja)
- mala vrednost samopražnjenja (8 do 12% mesečno)
- bezbednost
- dug život same baterije (oko 5 godina)
- odsustvo memorijskog efekta
- ekološka prihvatljivost s obzirom na to da ne sadrže toksične metale (Pb, Hg, Cd).

Katodni materijali, pored pomenutog uslova da im radni potencijali leže unutar elektrohemijskog prozora elektrolita, moraju da ispunjavaju i druge kriterijume [111]:

- 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 (bar jedan  $\text{Li}^+$  jon po jonu prelaznog metala) 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.

Za anodne materijale u principu važe isti kriterijumi, 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 koristi umesto najčešće korišćene grafitne anode, jeste titan(IV)-oksid,  $\text{TiO}_2$  [112].

## II.8. Elektroliti u litijum jonskim baterijama

Elektroliti su prisutni u svim elektrohemijским uređajima i njihova osnovna funkcija u ćelijama za elektrolizu, kondenzatorima, gorivnim ćelijama ili baterijama je ista, da služe kao medijum za prenos naelektrisanja između para elektroda. Velika većina elektrolita su u vidu rastvora koji čine so rastvorena u pogodnom rastvaraču, bilo vodi (vodeni rastvori) ili organskom rastvaraču (nevodeni rastvori) i koji se u opsegu radnih temperatura nalaze u tečnom stanju. Zbog svoje fizičke lokacije u elektrohemijским uređajima, u sendviču između pozitivne i negativne elektrode, elektrolit je u bliskoj interakciji sa obe elektrode. Zbog toga, kada se upotrebljavaju novi elektrodni materijali neophodan je i adekvatan elektrolit. 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 hemijским 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 mora pokazati stabilnost u odnosu na katodni i anodni materijal. Ova elektrohemijška stabilnost elektrolita, koja se u realnim uređajima obično realizuje u kinetičkom (pasivizacija) a ne u termodinamičkom smislu, je od velike važnosti za sekundarne (punjive) baterije. Potraga za novim baterijama sa višom energetsom gustinom uključuje katode i anode sa izraženijom oksidacionom i redukcijom prirodom što zahteva poboljšanja u elektrohemijškoj stabilnosti elektrolita. Redoks potencijal oba elektrodna materijala mora biti unutar elektrohemijškog prozora elektrolita da bi omogućio rad punjivih baterija.

Elektrohemijška stabilnost je samo jedan od zahteva koje elektrolit treba da zadovolji. Lista minimalnih zahteva treba da uključuje [7]:

- elektrolit mora biti dobar jonski provodnik i elektronski izolator, tako da transport jona bude olakšan, a samopražnjenje svedeno na minimum,
- treba da ima širok elektrohemijški prozor,
- treba da bude inertan prema ostalim komponentama baterije (separatori, materijali za pakovanje i sl.),
- trebalo bi da je otporan na električne, mehaničke i termičke udare,
- njegove komponente trebalo bi da imaju ekološki prihvatljiva svojstva.

Većinu elektrolita u litijum jonskim baterijama čine rastvori jedne ili više litijumovih soli u smeši dva ili više rastvarača. Formulacija komercijalnih elektrolita koji sadrže samo jedan rastvarač je veoma retka, ako uopšte i postoji. 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 permitivnosti. Zbog toga se često zajedno koriste rastvarači veoma različitih fizičkih i hemijških karakteristika. Smeša soli se, sa druge strane, obično ne koristi jer je izbor anjona ograničen i uticaj mešanja soli na performanse ili poboljšanja nije dokazan.

Čvrsti polimerni i gel polimerni elektroliti mogu se posmatrati kao specijalna varijanta „klasičnih“ elektrolita. Posebnu klasu danas čine elektroliti na bazi jonskih tečnosti, s obzirom na to da ovi sistemi ne sadrže organski rastvarač već je litijumova so rastvorena u jonskom jedinjenju niske tačke topljenja. Kao što je već rečeno, visoka viskoznost koja čini glavni nedostatak ovih elektrolita prevazilazi se dodatkom organskog rastvarača čime se traži kompromis između visoke termičke i elektrohemijske stabilnosti jonskih tečnosti i niže viskoznosti molekulskih rastvarača.

U skladu sa osnovnim zahtevima za elektrolite, idealan rastvarač u elektrolitu treba da ispuni sledeće minimalne uslove [7]:

- trebalo bi da rastvara soli u dovoljnim koncentracijama, drugim rečima da ima veliku dielektričnu konstantu,
- treba da ima malu viskoznost tako da obezbedi brz jonski transport,
- treba da bude inertan prema svim komponentama ćelije, naročito prema nalektrisanim površinama katode i anode za vreme rada ćelije,
- treba da bude u tečnom stanju u širokom opsegu temperatura, odnosno temperatura topljenja bi trebala da bude niska a temperatura ključanja visoka,
- treba da je bezbedan (visoka tačka paljenja), netoksičan i ekonomičan.

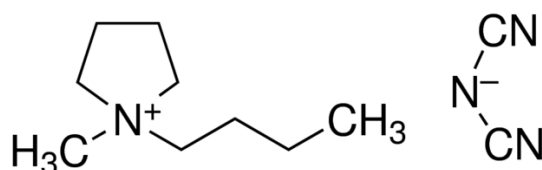
U slučaju baterija na bazi litijuma aktivna priroda anode (litijum metal ili ugljenik) i katode (oksidi prelaznih metala) isključuju mogućnost upotrebe bilo kog rastvarača koji sadrži aktivne protone, uprkos njihovoj velikoj moći solvatacije jona, zbog redukcije protona i/ili oksidacije odgovarajućeg anjona koje se odigrava uglavnom između 2,0 i 4,0 V u odnosu na Li. S druge strane, nevodeni elektroliti moraju rastvarati dovoljnu količinu litijumove soli, odnosno moraju posedovati polarnu grupu kao što su karbonil (C=O), nitril (C≡N), sulfonil (S=O).

Veliki broj različitih polarnih rastvarača je ispitivan i većina tih rastvarača spada u jednu od dve grupe jedinjenja – ciklični i aciklični estri i etri. Poređenjem njihovih fizičkih svojstava opaža se uticaj cikličnosti molekula. Dok svi etri, ciklični i aciklični imaju slične relativne permitivnosti (2 – 7) i niske viskoznosti (0,3 – 0,6) mPa·s, ciklični i aciklični estri se ponašaju kao dve potpuno različite klase jedinjenja sa stanovišta dielektrične konstante i viskoznosti. Svi ciklični estri su polarni ( $\epsilon = 40 - 90$ ) i relativno viskozni ( $\eta = 1,7 - 2,0$ ) mPa·s dok su aciklični estri slabo polarni (3 – 6) i manje viskozni (0,4 – 0,7) mPa·s. Uticaj cikličnosti na dielektričnu konstantu je pripisan intramolekulskim istežanjima cikličnih struktura, dok fleksibilnija i otvorena struktura linearnih karbonata rezultuje u međusobnom poništavanju dipola [7].

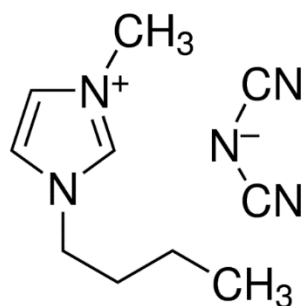
## II.9. Opšta svojstva ispitivanih supstanci

### II.9.1. Jonske tečnosti sa dicijanamidnim anjonom

Strukture ispitivanih jonskih tečnosti sa dicijanamidnim anjonom date su na *Slici 2.23* i *Slici 2.24*. Ove jonske tečnosti su higroskopne, potpuno mešljive s vodom, imaju nižu viskoznost i za (20 – 30) °C nižu tačku topljenja nego analozi s TFSI anjonom [58]. Dicianamidni anjon je dobar donorski ligand i zbog toga ove jonske tečnosti dobro rastvaraju različite soli, uključujući soli kobalta(II), bakra(II) i dr. Dobro se rastvaraju u većini rastvarača uz izuzetke, kao što su heksan i toluen [59]. Sinteza ovih jonskih tečnosti odvija se u dva koraka, kako je ranije prikazano na *Slici 2.7*.



*Slika 2.23.* Strukturna formula jonske tečnosti 1-butil-1-metilpirolidinium dicianamida.



*Slika 2.24.* Strukturna formula jonske tečnosti 1-butil-3-metilimidazolijum dicianamida.

Neke od karakterističnih fizičkih konstanti ispitivanih jonskih tečnosti prikazane su u *Tabeli 2.4*.

*Tabela 2.4.* Neki fizički parametri ispitivanih jonskih tečnosti iz NIST baze podataka.<sup>1</sup>

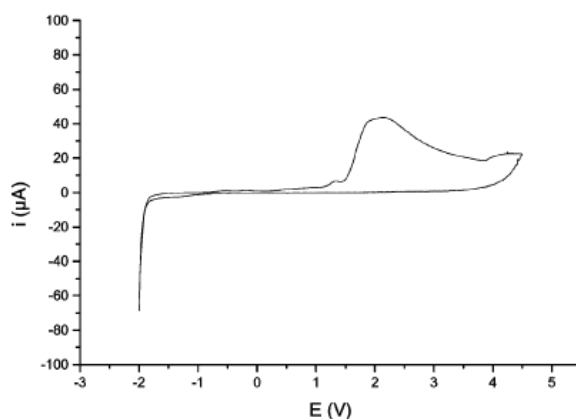
Jonska tečnost	Molarna masa g·mol <sup>-1</sup>	Temperatura topljenja °C	Toplotni kapacitet J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	Indeks refrakcije 25 °C	Gustina g·cm <sup>-3</sup> 25 °C	Viskoznost mPa·s 25 °C	Električna provodljivost mS·cm <sup>-1</sup> 25 °C
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr] [DCA]	208,30	-55	502	1,49681	1,013449	33,71	13,17
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im] [DCA]	205,26	-10	376	1,50893	1,059326	28,50	11,71

Dicianamidne jonske tečnosti na bazi pirolidinjuma i imidazolijuma se razlažu na oko 250 °C odnosno 275 °C, respektivno. Ove temperature razlaganja su niže kako od jonskih

<sup>1</sup> National Institute of Standards and Technology – <http://ilthermo.boulder.nist.gov/>

tečnosti sa TFSI, tako i od alkalnih soli dicijanamida. Ovi podaci sugerišu da razlaganje dicijanamidnih jonskih tečnosti uključuje interakcije između katjona i anjona [59].

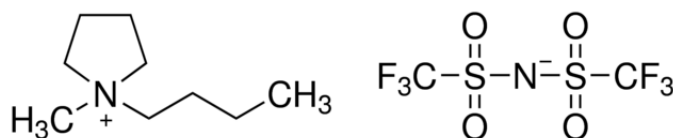
Elektrohemijska stabilnost ovih jonskih tečnosti je niža u odnosu na TFSI analoge zbog manje oksidativne stabilnosti DCA anjona. Na **Slici 2.25**. prikazan je ciklovoltamogram jonske tečnosti 1-etil-3-metilimidazolijum dicijanamida uz elektrodu od staklastog ugljenika. Ireverzibilna oksidacija koja se javlja na oko 2 V verovatno potiče od formiranja neutralnog dimera  $(CN)_2N-N(CN)_2$  [59].



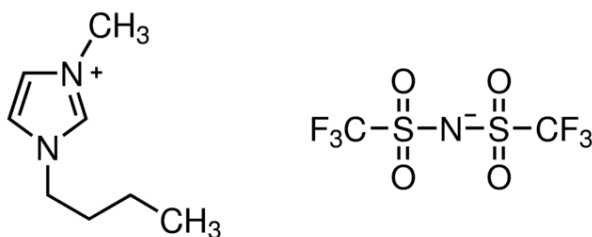
**Slika 2.25.** Elektrohemijski prozor 1-etil-3-metilimidazolijum dicijanamida na elektrodi od staklastog ugljenika.

## II.9.2. Jonske tečnosti sa bis(trifluorometilsulfonyl)imidnim anjonom

Ove jonske tečnosti su pored onih sa  $BF_4^-$  i  $PF_6^-$  anjonima među najčešće ispitivanim u naučnoj literaturi. Strukture ispitivanih jonskih tečnosti sa TFSI anjonom date su na **Slici 2.26** i **Slici 2.27**.



**Slika 2.26.** Strukturna formula jonske tečnosti 1-butil-1-metilpirolidinium bis(trifluorometilsulfonyl)imida.



**Slika 2.27.** Strukturna formula jonske tečnosti 1-butil-3-metilimidazolijum bis(trifluorometilsulfonyl)imida.

U poredjenju sa jonskim tečnostima na bazi dicijanamida, one sa TFSI anjonom imaju značajno veće gustine, višu viskoznost i 3–5 puta nižu električnu provodljivost (*Tabela 2.5*).

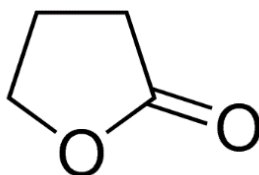
*Tabela 2.5. Neki fizički parametri ispitivanih jonskih tečnosti.*

Jonska tečnost	Molarna masa g·mol <sup>-1</sup>	Temperatura topljenja °C	Toplotni kapacitet J/K/mol	Indeks refrakcije 25 °C	Gustina g·cm <sup>-3</sup> 25 °C	Viskoznost mPa·s 25 °C	Električna provodljivost mS·cm <sup>-1</sup> 25 °C
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr] [TFSI]	422,41	-10	606	1,42302	1,39457	76,70	2,77
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im] [TFSI]	419,36	-5	565	1,42692	1,43430	28,50	4,00

S druge strane, pored veće termičke stabilnosti, jonske tečnosti sa TFSI anjonom imaju i širi elektrohemijski prozor (preko 5 V) zbog veće elektrohemijske stabilnosti TFSI anjona. Zbog prisustva fluoroalkil grupa ove jonske tečnosti vrlo dobro rastvaraju ugljenik(IV)-oksid, za razliku od onih s DCA anjonom [113].

### II.9.3. $\gamma$ -butirolakton

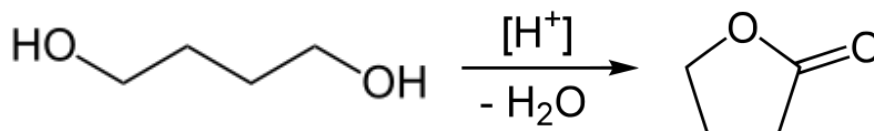
$\gamma$ -butirolakton je ciklični estar sa širokom primenom u farmaciji, petrohemiji i proizvodnji pesticida. Poznato je da predstavlja gradivne jedinice mnogih biološki aktivnih prirodnih proizvoda kao što su alkaloidi, antileukemici, feromoni i komponente različitih aroma [114]. Biološki značaj je pripisan njegovoj sličnosti sa cikličnim peptidima. Struktura  $\gamma$ -butirolaktona je prikazana na *Slici 2.28*.



*Slika 2.28. Strukturalna formula  $\gamma$ -butirolaktona.*

Krajem 80-ih godina 20. veka, uporedo sa razvojem Li-jon baterija, raste interesovanje za  $\gamma$ BL kao pogodnim rastvaračem za pripremu elektrolita zbog njegovih povoljnih fizičko-hemijskih svojstava (*Tabela 2.6*).  $\gamma$ BL je aprotični polarni rastvarač koji dobro rastvara soli litijuma. Nizak napon pare, netoksičnost, niska temperatura topljenja i visoka tačka ključanja čine  $\gamma$ BL atraktivnim za primenu u Li-jon baterijama.

$\gamma$ BL se industrijski proizvodi dehidrogenacijom 1,4-butandiola (*Slika 2.29*):



*Slika 2.29. Sintaza  $\gamma$ -butirolaktona polazeći od 1,4-butandiola.*

U laboratorijskim uslovima se dobija oksidacijom tetrahidrofurana (THF) vodenim rastvorom natrijum-bromata.



**Tabela 2.6.** Neki fizički parametri  $\gamma$ -butirolaktona.

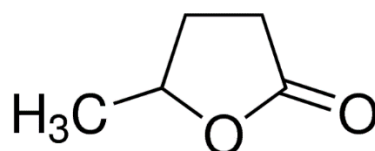
Rastvarač	Molarna masa $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Temperatura topljenja $^{\circ}\text{C}$	Temperatura ključanja $^{\circ}\text{C}$	Dipolni moment D	Gustina $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 25 $^{\circ}\text{C}$	Viskoznost $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 25 $^{\circ}\text{C}$
$\gamma\text{BL}$	86,09	-43	204	4,27	1,124588	1,71

## II.9.4. $\gamma$ -valerolakton

Struktura  $\gamma$ -valerolaktona prikazana je na **Slici 2.30**. Ovaj molekul dobija se iz levulinske kiseline, a koja se dobija iz celulozne biomase. Celuloza i hemiceluloza mogu biti korišćene za dobijanje  $\gamma\text{VL}$ . Zbog toga  $\gamma\text{VL}$  može biti korišćen kao obnovljiva sirovina za proizvodnju tečnih goriva [115]. Pored toga što poseduje svojstva koja su u skladu sa principima zelene hemije, stabilnost, biodegradabilnost, netoksičnost, koristi se i kao rastvarač za transformaciju biomase u gorivo i druge hemikalije. Zbog fizičkih svojstava koja su slična  $\gamma$ -butirolaktonu (**Tabela 2.7**), može biti korišćen i kao rastvarač u litijum jonskim baterijama.

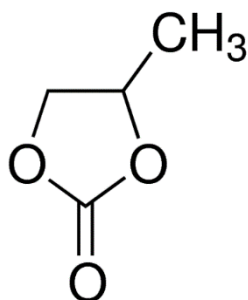
**Tabela 2.7.** Neki fizički parametri  $\gamma$ -valerolaktona.

Rastvarač	Molarna masa $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Temperatura topljenja $^{\circ}\text{C}$	Temperatura ključanja $^{\circ}\text{C}$	Dipolni moment D	Gustina $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 25 $^{\circ}\text{C}$	Viskoznost $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 25 $^{\circ}\text{C}$
$\gamma\text{VL}$	100,12	-31	208	4,71	1,049191	1,80

**Slika 2.30.** Strukturna formula  $\gamma$ -valerolaktona.

## II.9.5. Propilen karbonat

Propilen karbonat (PC) je polaran, aprotični rastvarač (**Slika 2.31**). Ima visoku relativnu permitivnost ( $\epsilon = 64$ ) i velik dipolni momenat (4,90 D). Elektrohemijski je stabilan i zbog toga je među najčešće korišćenim organskim rastvaračima u komercijalnim litijum jonskim baterijama. Takođe, moguće je koristiti PC kao rastvarač pri elektrolizi hloridnih soli natrijuma, kalijuma i drugih alkalnih metala.



**Slika 2.31.** Strukturna formula propilen karbonata.

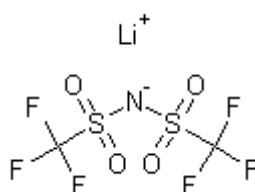
Dobija se kao sporedni proizvod pri sintezi polipropilen karbonata iz propilen oksida i ugljenik(IV)-oksida. Može se sintetisati u reakciji uree i propilen glikola, katalizovane jonima cinka ili gvožđa. Na sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku je bezbojna tečnost. U **Tabeli 2.8** prikazane su neke fizičke konstante propilen karbonata.

**Tabela 2.8.** Neki fizički parametri propilen karbonata na.

Rastvarač	Molarna masa g·mol <sup>-1</sup>	Temperatura topljenja °C	Temperatura ključanja °C	Dipolni moment D	Gustina g·cm <sup>-3</sup> 25 °C	Viskoznost mPa·s 25 °C
PC	102,09	-49	242	4,90	1,199524	2,50

## II.9.6. Litijum-bis(trifluorometilsulfonil)imid

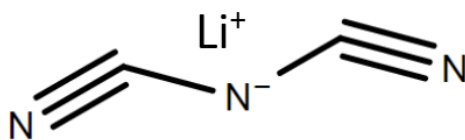
Litijum bis(trifluorometilsulfonil)imid je so koja se pokazala kao najbolja alternativa LiPF<sub>6</sub> koji se koristi u komercijalnim Li-jon baterijama, pre svega zbog visoke termičke i elektrohemijske stabilnosti. Pored toga, LiTFSI obezbeđuje dobru jonsku provodljivost, ne podleže hidrolizi i inertan je prema svim komponentama Li-jon ćelije. S druge strane, nedostatak ove soli je nemogućnost formiranja pasivizacionog sloja na aluminijumskom strujnom kolektoru [11]. Struktura LiTFSI prikazana je na **Slici 2.32**.



**Slika 2.32.** Strukturna formula litijum bis(trifluorometilsulfonil)imida

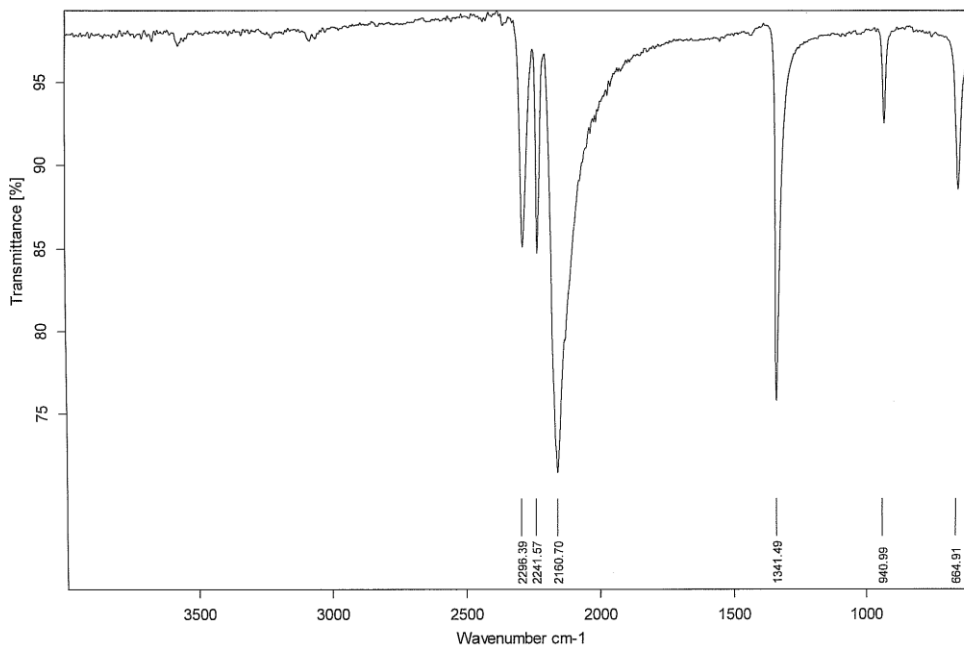
## II.9.7. Litijum-dicijanamid

Litijum-dicijanamid (**Slika 2.33**) je so koja nije komercijalno dostupna, tako da je sintetisana mešanjem ekvivalentnih količina LiCl i NaDCA u acetonu. Nakon 24 h rastvor je profiltriran kako bi se uklonio istaloženi NaCl dok je uparavanjem acetona pod vakuumom u balonu preostala čvrsta so LiDCA.



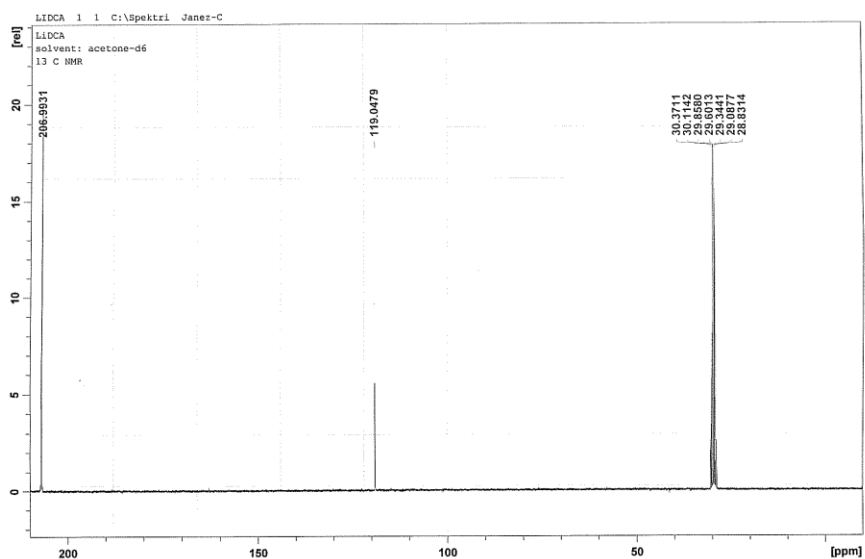
**Slika 2.33.** Strukturna formula litijum-dicijanamida.

Struktura LiDCA je potvrđena IR i NMR spektroskopijom, a dobijeni spektri prikazani su na **Slici 2.34** i **Slici 2.35**.



**Slika 2.34.** IR spektar LiDCA.

Asignacija IR spektra:  $\delta_s$  (N-C≡N) 665 (m);  $\nu_s$  (N-C) 941 (m);  $\nu_{as}$  (N-C) 1341 (s);  $\nu_{as}$  (C≡N) 2161 (vs);  $\nu_{as}$  (N-C) +  $\nu_s$  (N-C) 2242 (s)  $\nu_s$  (C≡N) 2296 (s).



**Slika 2.35.**  $^{13}\text{C}$  NMR spektar LiDCA.

## III. EKSPERIMENTALNI DEO

### III.1. Hemikalije

U toku eksperimentalnog rada korišćene su sledeće hemikalije:

#### 1-butil-1-metilpirolidinium bis(trifluorometilsulfonilimid) – [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Pyrr][TFSI]

Proizvođač: IoLiTec (artikal: IL-0035-HP)	Čistoća: 99,9%
Sadržaj halogenida	< 50 ppm
Sadržaj vode (Karl-Fischer titracija)	24 ppm
Izgled	Bezbojna tečnost

#### 1-butil-1-metilimidazolijum bis(trifluorometilsulfonilimid) – [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Im][TFSI]

IoLiTec – IL-0029-HP	99,7%
Sadržaj halogenida	< 100 ppm
Sadržaj vode (KF)	47 ppm
Izgled	Svetložuta tečnost

#### 1-butil-1-metilpirolidinium dicijanamid – [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Pyrr][DCA]

IoLiTec – IL-0041-HP	99,9%
Sadržaj halogenida	< 2%
Sadržaj vode (KF)	846 ppm
Izgled	Svetložuta tečnost

#### 1-butil-1-metilimidazolijum dicijanamid – [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Im][DCA]

IoLiTec – IL-0010-HP	99,1%
Sadržaj halogenida	< 2%
Sadržaj vode (KF)	1938 ppm
Izgled	Svetložuta tečnost

#### γ-butirolakton

Sigma Aldrich CAS: 96-48-0	99%
----------------------------	-----

#### γ-valerolakton

Sigma Aldrich CAS: 108-29-2	99%
-----------------------------	-----

#### propilen karbonat

Merck CAS: 108-32-7	99%
---------------------	-----

#### litijum-bis(trifluorometilsulfonil)imid

Sigma Aldrich CAS: 90076-65-6	99%
-------------------------------	-----

#### natrijum-dicijanamid

Sigma Aldrich CAS: 1934-75-4	96%
------------------------------	-----

#### litijum-hlorid

Sigma Aldrich CAS: 7447-41-8	99,1%
------------------------------	-------

## III.2. Aparatura

U toku eksperimentalnog rada korišćeni su sledeći aparati i pribor:

- Automatski denzimetar *Anton Paar DMA 5000*;
- *Ubbelohde* viskozimetri (*SI Analytics GmbH, Mainz, Germany, type no. 536 10 capillary I, type no. 536 20 capillary II*);
- *ViscoSystem*<sup>®</sup> *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 cm<sup>3</sup> do 30 cm<sup>3</sup>, za merenje provodljivosti koncentrovanih rastvora;
- Termostat *Lauda UB40*;
- Hladnjak *Lauda WK1400*;
- Platinski otpornički termometar Pt 100 – *MPMI 1004/300 Merz*;
- Multimetar *HP 3458A*;
- Automatski merač otpornosti visoke preciznosti – *Agilent Technologies 4248A*;
- *Wheatstone*-ov most *LEEDS & NORTHRUP* – Na temperaturi od 25 °C i relativnoj vlažnosti vazduha koja ne prelazi 50%, deklarirana nesigurnost merenja iznosi 0,02 %;
- *Millipore Mili-Q* sistem za prečišćavanje vode
- Rotavapor *Buchi R-210*
- Vakuumpumpa *Vacuubrand CVC-2*
- Analitička vaga *Sartorius* sa nesigurnošću merenja od 0,00001 g.
- *Metrohm 831* Karl-Fischer kulonometar
- Arbin BT 2042 Battery Test System
- *Metrohm-Autolab PGSTAT12*

### III.3. Merenje gustine

Za merenje gustine korišćen je automatski denzimetar *Anton Paar DMA 5000*, prikazan na **Slici 3.1**. Fabričke specifikacije instrumenta date su u **Tabeli 3.1**.



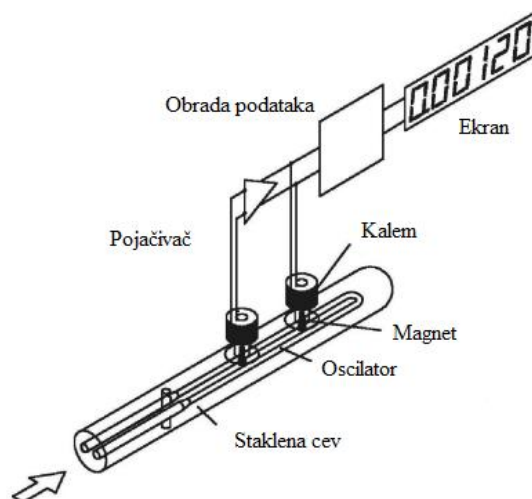
**Slika 3.1.** Automatski denzimetar *Anton Paar DMA 5000*.

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

Opseg merenja gustine	0 – 3 g·cm <sup>-3</sup>
Nesigurnost merenja	0,000005 g·cm <sup>-3</sup>
Ponovljivost merenja	0,000001 g·cm <sup>-3</sup>
Minimalna zapremina uzorka	1 ml
Temperaturni opseg	0 – 90 °C
Nesigurnost temperature merenja	0,01 °C
Ponovljivost temperature merenja	0,001 °C
Opseg radnog pritiska	0 – 10 bar

Princip rada instrumenta zasnovan je na zakonu harmonijskog oscilovanja. Merenje frekvencije i trajanja elektromagnetski indukovanih oscilacija staklene U-cevi poznate zapremine, ispunjene ispitivanim uzorkom, omogućava određivanje gustine uzorka.

Centralni deo merne ćelije instrumenta čini U-cev od borsilikatnog stakla zapremine oko 1 cm<sup>3</sup>. Cev ima duple zidove a prostor između njih je ispunjen gasom koji ima visok koeficijent toplotne provodljivosti. Platinski otpornički temperaturni senzori omogućavaju praćenje temperature ispitivanog uzorka u toku samog merenja. Ostatak instrumenta čine sistem za indukciju oscilacija i električne komponente koje obezbeđuju obradu i prenos signala do ekrana 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. Ukoliko se uzme da 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.

U toku oscilovanja U-cevi ispunjene uzorkom dolazi do prigušivanja oscilacija koje je funkcija viskoznosti uzorka. Sa druge strane, viskoznost uzorka će takođe uticati i na blago pomeranje čvora oscilacije i prividno povećati 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  $\eta$  ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ ) dinamička viskoznost uzorka.

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

Denzimetar je kalibrisan standardima dobijenim od proizvođača. Pre početka merenja i nakon svakog izmerenog uzorka proverena je kalibracija merenjem gustine destilovane vode (*Millipore Milli-Q* sistem za prečišćavanje vode) na 25 °C.

Uzorci su ubrizgavani u denzimetar pomoću medicinskih špriceva zapremine 2 cm<sup>3</sup>. Pri tome je vođeno 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.

Gustine su merene u temperaturnom opsegu od 273,15 K do 323,15 K. Temperatura denzimetra se kontroliše automatski *Peltier*-ovim principom sa nesigurnošću od 0,01 K.

Dobijeni rezultati su obrađeni programima *Microsoft Excel 2013* i *OriginPro 9*.



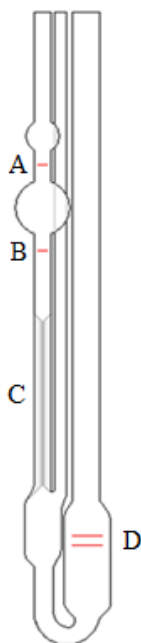
### III.4. Merenje viskoznosti

Viskoznost je merena mikro-Ubbelohde viskozimetrima (*SI Analytics GmbH, Mainz, Germany, type no. 536 10 capillary I, type no. 536 20 capillary II*) i *ViscoSystem® AVS 370* sistemom za automatsko merenje vremena protoka tečnosti. Viskozimetri su uronjeni u stakleno kupatilo za termostatiranje ispunjeno monoetilen-glikolom i obloženo stiroporom radi bolje toplotne izolacije, dok je temperatura kontrolisana simultanim radom termostata *Lauda EcoSilver* i hladnjaka *Lauda DLK 10*. Korišćena aparatura prikazana je na **Slici 3.3**.



**Slika 3.3.** Aparatura za merenje viskoznosti.

*Ubbelohde* tip viskozimetra prikazan je na **Slici 3.4**. Princip određivanja viskoznosti rastvora zasniva se na merenju vremena protoka tečnosti od oznake (A) do oznake (B) kroz kapilaru (C) određene dužine i poprečnog preseka. Rastvor čija se viskoznost meri uliva se do oznake (D).



**Slika 3.4.** Ubbelohde viskozimetar.

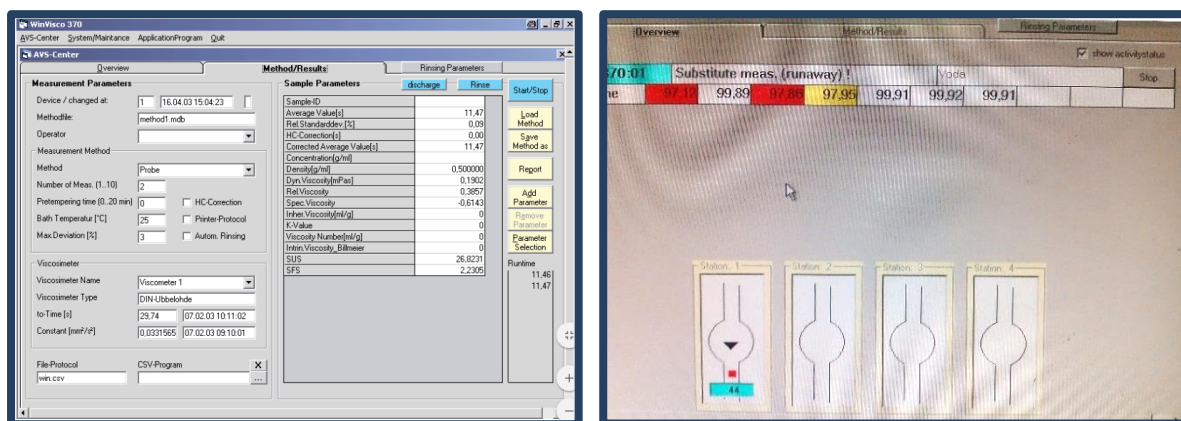
Prečnik kapilare viskozimetara korišćenih u ovom radu iznosi 0,4 mm (tip 536 10) i 0,7 mm (tip 536 20), dok je zapremina ulivene tečnosti 3-4 cm<sup>3</sup>. Na osnovu izmerenog vremena protoka tečnosti korišćenjem jednačine (3.4) može se izračunati kinematička viskoznost  $\nu$  (m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>):

$$\nu = Ct - \frac{E}{t^2} \quad (3.4)$$

gde su  $C$  i  $E$  (m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>) konstante viskozimetra a  $t$  (s) vreme protoka tečnosti. Proizvod kinematičke viskoznosti ( $\nu$ ) i gustine ( $d$ ) tečnosti daje izraz (3.5) za dinamičku viskoznost  $\eta$  (Pa·s = N·s·m<sup>-2</sup> = kg·s<sup>-1</sup>·m<sup>-1</sup>):

$$\eta = \nu \cdot d \quad (3.5)$$

Konstante viskozimetra 536 10 određene su merenjem vremena protoka destilovane vode na dve temperature (20 °C:  $d = 0,998206$ ;  $\eta = 1002$  Pa·s i 25 °C  $d = 0,997048$ ;  $\eta = 890,3$ ). Na osnovu poznatih vrednosti gustine i dinamičke viskoznosti vode kombinacijom jednačina (3.4) i (3.5) izračunate su konstante  $C = 1,007 \cdot 10^{-8}$  m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup> i  $E = 2,559 \cdot 10^{-5}$  m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>. Konstanta viskozimetra 536 20 je fabrički određena i iznosi  $C = 9,023 \cdot 10^{-8}$  m<sup>2</sup>·s<sup>-1</sup>. 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. Vreme protoka mereno je automatskim sistemom *ViscoSystem*<sup>®</sup> AVS 370 i softverom *WinVisco 370* (Slika 3.5).



Slika 3.5. Program WinVisco 370 za automatsko merenje vremena protoka tečnosti.

Parametri u okviru softvera podešeni su tako da se merenje automatski ponavlja ukoliko je odstupanje pojedinačnih merenja veće od 1%. Svako merenje ponovljeno je najmanje tri puta. Problem koji se javlja u toku merenja i dovodi do većih odstupanja su mehurići vazduha koji se mogu formirati u toku merenja i uzrokovati greške.

Kontrola rada termostata *Lauda EcoSilver* izvršena je platinskim otporničkim termometrom Pt 100 – *MPMI 1004/300 Merz* koji je kalibrisan od strane slovenačke Nacionalne laboratorije.

Nesigurnost merenja viskoznosti, uzevši u obzir greške kalibracije i kontrole temperature iznosi 0,2%.

### III.5. Merenje električne provodljivosti

Električna provodljivost razblaženih rastvora merena je u troelektrodnoj ćeliji prikazanoj na **Slici 3.6** dok je provodljivost koncentrovanih rastvora merena u sklopu od devet kapilarnih ćelija sa platinskim elektrodama (**Slika 3.7**) povezanim na LCR metar *Agilent 4284 A*.

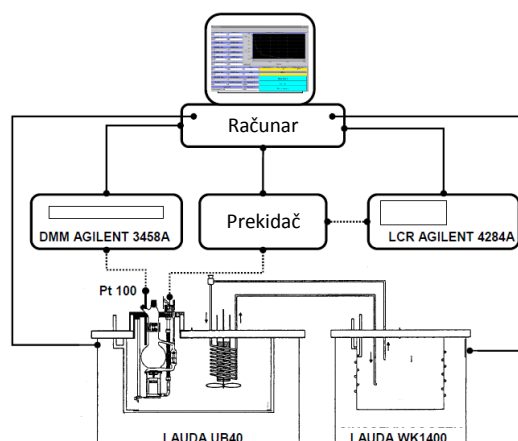


**Slika 3.6.** Troelektrodna ćelija za merenje provodljivosti razblaženih rastvora.



**Slika 3.7.** Sklop od devet ćelija za simultano merenje provodljivosti koncentrovanih rastvora.

Ćelije su uronjene u kupatilo ispunjeno silikonskim uljem, a temperatura merenja podešena je simultanim radom termostata *Lauda UB40* i hladnjaka *Lauda WK1400*. Na ovaj način omogućeno je merenje provodljivosti u temperaturnom opsegu od 0 °C do 50 °C. U toku merenja provodljivosti temperatura u kupatilu kontrolisana je otporničkim termometrom Pt 100 kao i prilikom merenja viskoznosti. Pri tome temperatura je podešena sa nesigurnošću manjom od 0,005 °C. Aparatura korišćena za merenje električne provodljivosti prikazana je na **Slici 3.8**.



**Slika 3.8.** Aparatura za merenje električne provodljivosti.

Pripremljeni koncentrovani rastvori simultano su mereni u šest kapilarnih ćelija zapremine 8-9 cm<sup>3</sup>. Na osnovu izmerene vrednosti električnog otpora,  $R$ , i poznatih vrednosti konstanti ćelija,  $B$ , datih u **Tabeli 3.2** izračunata je električna provodljivost:

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

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

Oznaka ćelije	Zapremina ćelije / cm <sup>3</sup>	Konstanta ćelije $B$ / cm <sup>-1</sup>
1	8	22,706
2	8	53,940
3	9	33,194
6	8	72,726
7	8	36,681
8	8	83,748

Da bi se izbegao efekat polarizacije elektroda električna provodljivost svih pripremljenih elektrolita merena je u opsegu frekvencija 500 Hz <  $\nu$  < 10 kHz. Dobljene vrednosti električne provodljivosti grafički su predstavljene u funkciji  $\nu^{-1}$  a zatim linearno ekstrapolisane na beskonačnu frekvenciju:

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

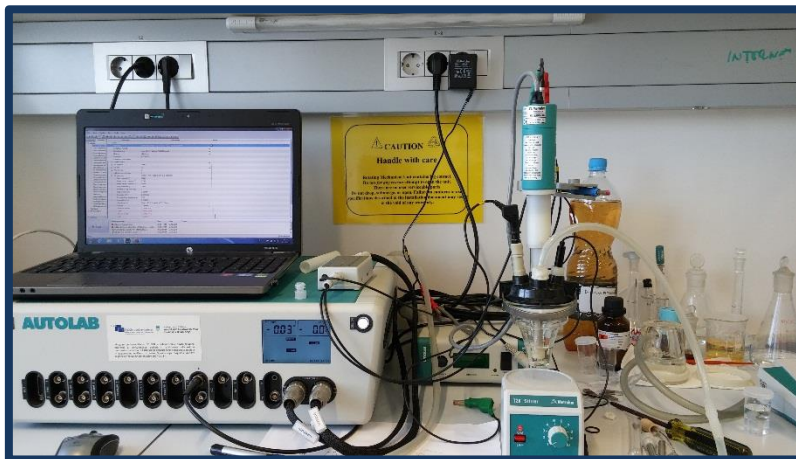
Električna provodljivost razblaženih rastvora elektrolita merena je u troelektrodnoj ćeliji čija je konstanta  $B = 2,2130 \text{ cm}^{-1}$ . Na početku merenja u ćeliju se ulije čist rastvarač i izmeri njegova električna provodljivost. Zatim se pripremi osnovni rastvor elektrolita poznate koncentracije 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  $1 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Nakon svakog dodavanja određene mase osnovnog rastvora elektrolita izmerena je provodljivost u celom opsegu temperatura i frekvencija.

Detaljan opis komponenata aparature i posebno napravljenog računarskog programa za prikupljanje i obradu eksperimentalnih podataka, dat je u publikaciji prof. dr M. Bešter-Rogač i D. Habea [116].

Uzevši u obzir moguće uzroke grešaka (priprema rastvora, kalibracija, temperatura, nečistoće) nesigurnost merenja električne provodljivosti je manja od 0,05%.

### III.6. Elektrohemijska merenja

Elektrohemijski prozori jonskih tečnosti i pripremljenih elektrolita merene su cikličnom voltametrijom na instrumentu *Metrohm-Autolab PGSTAT12* prikazanom na **Slici 3.9.**



**Slika 3.9.** Aparatura za merenje elektrohemijskih prozora cikličnom voltametrijom

Kao radne elektrode korišćene su *Metrohm-Autolab* elektrode od staklastog ugljenika, zlata, platine i borom dopovanog dijamanta prečnika 5 mm. Dve platinske elektrode korišćene su kao referentna i kontra elektroda. Troelektrodni aranžman formiran je u konusnoj staklenoj ćeliji zapremine oko 5 cm<sup>3</sup> sa plastičnim poklopcem i otvorima za elektrode. Pre ciklovoltametrijskog merenja kroz rastvor je 10 minuta produvavan argon da bi se iz ćelije uklonili vlaga i kiseonik. Voltamogrami su snimani brzinom od 20 mV·s<sup>-1</sup> dok je granična struja definisana na 50 μA·cm<sup>-2</sup>. Merenje je vršeno od potencijala otvorenog kola ka pozitivnim (anodni smer) i negativnim (katodni smer) potencijalima.

Radi testiranja performansi litijum jonske ćelije primenom galvanostatskog cikliranja i ciklične voltametrije pripremljene su ćelije u dvoelektrodnom, odnosno troelektrodnom aranžmanu (**Slika 3.10**).



**Slika 3.10.** Pripremljena troelektrodna ćelija

Kao anoda, odnosno referentna i kontra elektroda, korišćen je metalni litijum, a kao katoda, odnosno radna elektroda TiO<sub>2</sub> nanocevi pripremljene anodnom oksidacijom titanske folije debljine 0,25 mm. Anodizacija je vršena u 0,7% rastvoru NH<sub>4</sub>F u glicerolu pri naponu od 30 V. Kao katoda je korišćen grafitni štapić. Nakon anodizacije koja je trajala 6 h pločice su dobro isprane destilovanom vodom, osušene, a zatim odgrejane 3 sata na 400 °C da bi se amorfne nanotube TiO<sub>2</sub> prevele u anatas fazu. Kao elektrolit je korišćen 1M rastvor LiTFSI u smeši jonske tečnosti [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Pyrr][TFSI] i  $\gamma$ -butirolaktona. Pre sklapanja ćelija, obmotavanjem teflonske trake oko pločica, njihova površina izložena elektrohemijским reakcijama ograničena je na 1 cm<sup>2</sup>. Sastavljanje ćelija rađeno je u boks u atmosferi suvog argona da bi se izbegao kontakt elektrolita, elektrode i metalnog litijuma s vlagom i vazduhom.

S tako pripremljenom ćelijom rađeno je galvanostatsko cikliranje, tj praćena je promena napona ćelije pri konstantnoj struji praćnjenja, odnosno punjenja. Cikliranje je rađeno pomoću uređaja *Arbin BT 2042* sistema za testiranje baterija brzinom od 100  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>. Urađeno je 150 ciklusa punjenja i praćnjenja, a naponi između kojih se izvodilo cikliranje su 1,0 i 3,0 V. Maksimalna snaga koja može biti oslobođena ili primljena, određena je maksimalnom brzinom praćnjenja ili punjenja baterije, koju određuju kinetićki procesi unutar baterije [112]. Brzina punjenja/ praćnjenja 1C predstavlja jaćinu struje potrebnu da se baterija u toku jednog sata potpuno isprazni/napuni, 2C oznaćava brzinu istog procesa za vreme od pola sata, a C/2 za vreme od dva sata.

Zatim je urađena ciklična voltometrija, sa razlićitim brzinama polarizacije od 1, 5, 10, 20, 50 i 100 mV s<sup>-1</sup>, u opsegu napona od 1,0 do 3,0 V, pomoću uređaja *Voltalab PGI 100* i instaliranim odgovarajućim softverom.

## IV. REZULTATI I DISKUSIJA

### IV.1. Fizičko-hemijska karakterizacija binarnih sistema

#### IV.1.1. Volumetrijska svojstva ispitivanih binarnih sistema

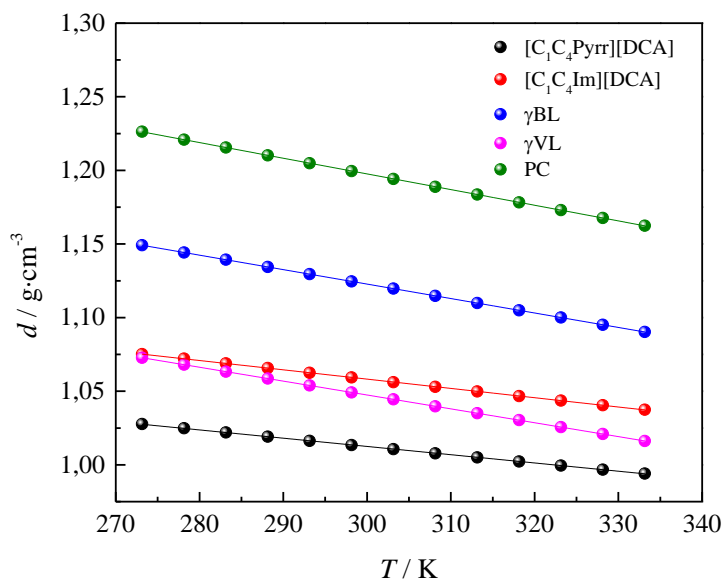
Gustine ispitivanih jonskih tečnosti i molekulskih rastvarača merene su u temperaturnom opsegu  $T = (273,15 - 333,15)$  K, a izmerene vrednosti su prikazane u **Tabeli 4.1** i na **Slici 4.1**.

**Tabela 4.1.** Eksperimentalne vrednosti gustina ( $d$ ) ispitivanih jonskih tečnosti i molekulskih rastvarača u temperaturnom opsegu  $T = (273,15 - 333,15)$  K i pri atmosferskom pritisku  $p = 0,1$  MPa.

T / K	$d / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$				
	[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA]	[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA]	$\gamma_{\text{BL}}$	$\gamma_{\text{VL}}$	PC
273,15	1,027694	1,075196	1,149155	1,072741	1,226273
278,15	1,024821	1,072131	1,144229	1,068026	1,220903
283,15	1,021962	1,068945	1,139314	1,063311	1,215540
288,15	1,019114	1,065724	1,134403	1,058602	1,210191
293,15	1,016277	1,062518	1,129493	1,053895	1,204853
298,15	1,013449	1,059326	1,124588	1,049191	1,199524
303,15	1,010638	1,056152	1,119684	1,044483	1,194198
308,15	1,007840	1,052992	1,114782	1,039776	1,188886
313,15	1,005058	1,049849	1,109874	1,035065	1,183581
318,15	1,002285	1,046721	1,104965	1,030351	1,178287
323,15	0,999525	1,043606	1,100053	1,025633	1,172991
328,15	0,996781	1,040507	1,095137	1,020915	1,167704
333,15	0,994049	1,037427	1,090216	1,016185	1,162415

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

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



**Slika 4.1.** Eksperimentalne vrednosti gustina ispitivanih jonskih tečnosti i molekulskih rastvarača u temperaturnom opsegu  $T = (273,15 - 333,15) \text{ K}$  i pri atmosferskom pritisku  $p = 0,1 \text{ MPa}$ .

Na **Slici 4.1** se vidi da vrednosti gustina ispitivanih tečnosti linearno opadaju s temperaturom. Gustine jonske tečnosti  $[\text{C}_1\text{C}_4\text{Im}][\text{DCA}]$  su veće u odnosu na  $[\text{C}_1\text{C}_4\text{Pyrr}][\text{DCA}]$  dok gustine molekulskih rastvarača opadaju u nizu  $\text{PC} > \gamma\text{BL} > \gamma\text{VL}$ .

Ekperimentalne vrednosti gustina su fitovane jednačinom 4.1 a parametri linearnog fita, zajedno sa standardnom devijacijom fita,  $\sigma$ , izračunatom pomoću jednačine 4.2 dati su u **Tabeli 4.2**.

$$d = \sum_{i=0}^1 b_i \cdot T^i \quad (4.1)$$

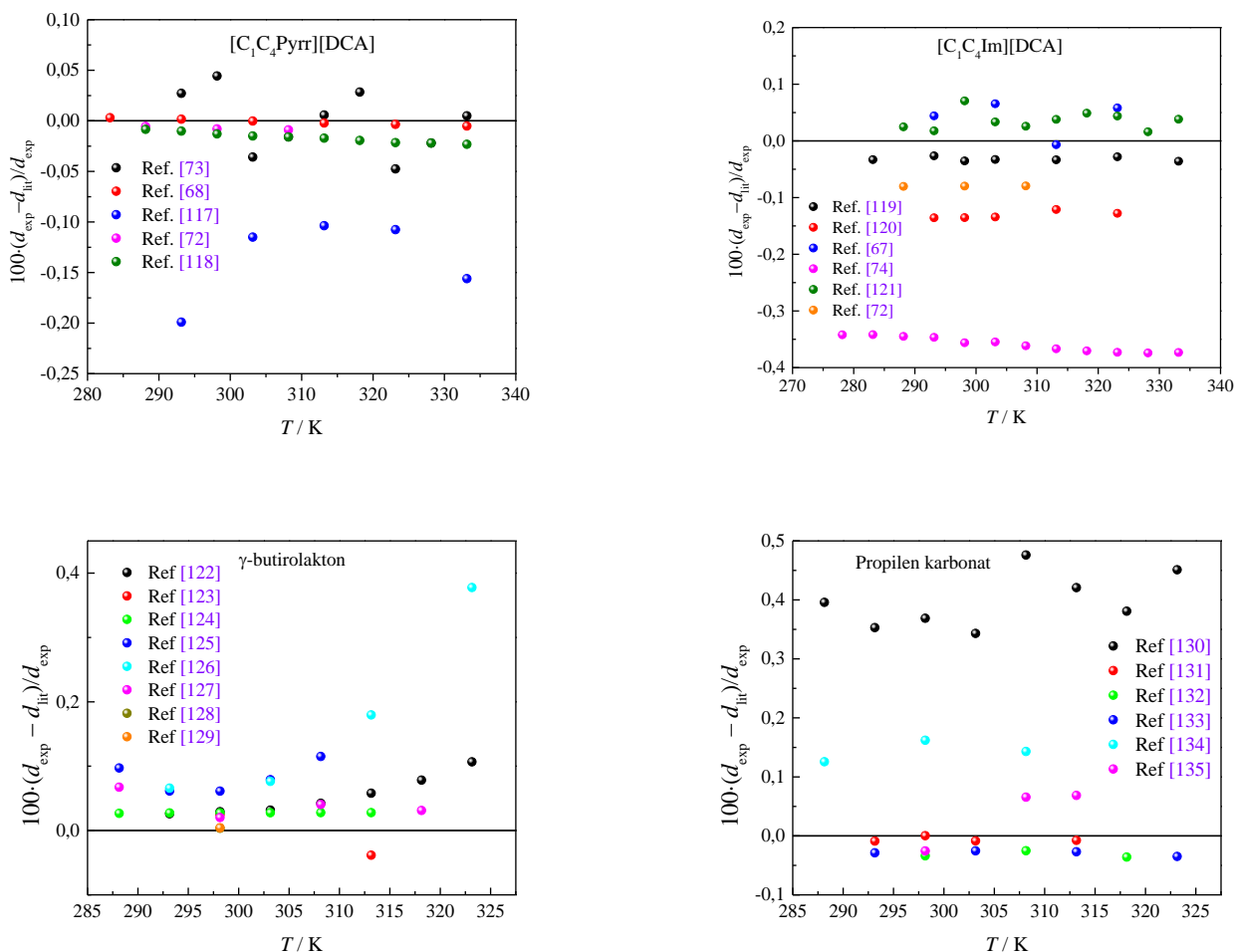
$$\sigma = \left( \frac{\sum (d_i^{\text{exp}} - d_i^{\text{cal}})^2}{n - v} \right)^{0.5} \quad (4.2)$$

**Tabela 4.2.** Koeficijenti linearnog fita gustina ispitivanih jonskih tečnosti i molekulskih rastvarača u funkciji temperature.

	$b_0 / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$b_1 \cdot 10^4 / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$	$\sigma \cdot 10^4 / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$R^2$
$[\text{C}_1\text{C}_4\text{Pyrr}][\text{DCA}]$	1,18074	-5,60	0,14	0,999
$[\text{C}_1\text{C}_4\text{Im}][\text{DCA}]$	1,24771	-6,32	0,27	0,999
$\gamma\text{BL}$	1,41734	-9,82	0,04	1,000
$\gamma\text{VL}$	1,33011	-9,42	0,07	1,000
PC	1,51681	-10,6	1,27	0,999



Poređenje vrednosti gustina čistih komponenti sa podacima dostupnim u literaturi prikazano je na **Slici 4.2**.



**Slika 4.2.** Relativna devijacija između eksperimentalnih i literaturnih vrednosti gustina jonskih tečnosti i organskih rastvarača na različitim temperaturama.

Na **Slici 4.2** se opaža odlično slaganje eksperimentalnih vrednosti gustina sa literaturnim podacima [67-68,72-74, 117-135]. U slučaju ispitivanih jonskih tečnosti vrednosti gustina se ne razlikuju za više od 0,15% osim u radovima França i saradnika [117] (0,1-0,2%) i Carvalho i saradnika [74] ( $\approx 0,35\%$ ). Slično je i u slučaju molekulskih rastvarača gde su odstupanja veća od 0,1% samo u radovima Yang i saradnika [126] pri višim temperaturama ( $\approx 0,4\%$ ) i Guevara i saradnika [130] (0,35-0,5%). Gustinu  $\gamma$ -valerolaktona merili su Aparicio i saradnici, a odstupanja su u celom opsegu temperatura manja od 0,04% [136].

Eksperimentalne vrednosti gustina binarnih smeša jonskih tečnosti i molekulskih rastvarača, u temperaturnom intervalu  $T = (293,15 - 313,15)$  K prikazane su u **Tabeli 4.3** i na **Slici 4.3**.

**Tabela 4.3.** Eksperimentalne vrednosti gustina ( $d$ ) binarnih smeša jonskih tečnosti i molekulskih rastvarača pri različitim molskim udelima jonske tečnosti ( $x_{JT}$ ), u temperaturnom opsegu  $T = (293,15 - 313,15)$  K i pri atmosferskom pritisku  $p = 0,1$  MPa.

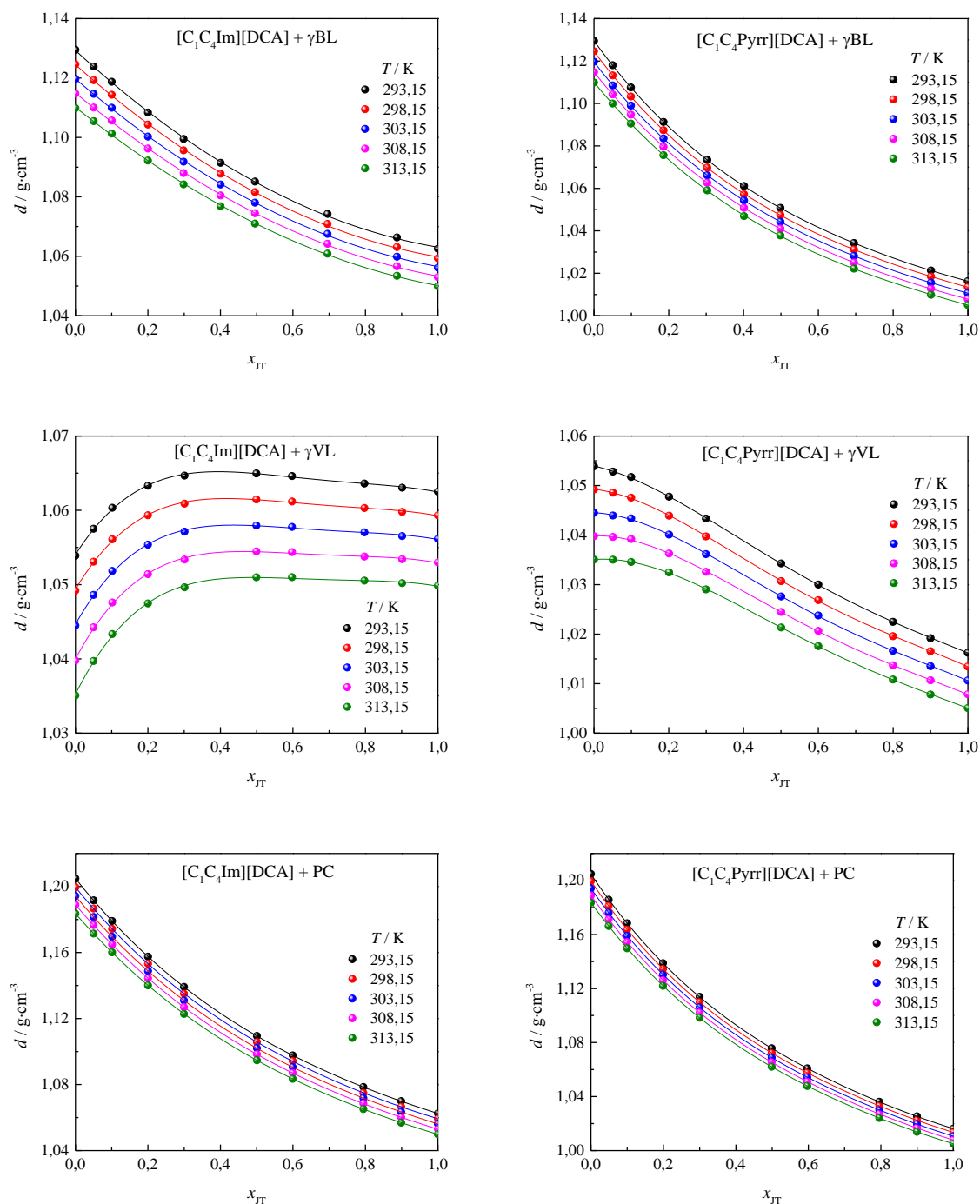
$x_{JT}$	$d / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$				
	$T / \text{K}$				
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + $\gamma$ BL					
0,0504	1,123861	1,119255	1,114667	1,110053	1,105488
0,1002	1,118727	1,114348	1,109986	1,105668	1,101274
0,2002	1,108379	1,104323	1,100283	1,096275	1,092226
0,2984	1,099488	1,095649	1,091825	1,087997	1,084216
0,4005	1,091441	1,087781	1,084145	1,080468	1,076844
0,4954	1,085134	1,081583	1,078047	1,074499	1,071020
0,6957	1,074270	1,070902	1,067549	1,064214	1,060889
0,8871	1,066339	1,063090	1,059858	1,056631	1,053443
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + $\gamma$ VL					
0,0500	1,057514	1,053084	1,048612	1,044241	1,039712
0,1017	1,060341	1,056090	1,051832	1,047587	1,043339
0,2001	1,063314	1,059334	1,055364	1,051400	1,047458
0,3010	1,064677	1,060893	1,057124	1,053366	1,049631
0,4993	1,064967	1,061458	1,057952	1,054459	1,050984
0,5974	1,064614	1,061192	1,057760	1,054375	1,050989
0,7974	1,063600	1,060310	1,057034	1,053774	1,050531
0,9014	1,063040	1,059789	1,056531	1,053412	1,050195
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + PC					
0,0503	1,191588	1,186613	1,181521	1,176623	1,171451
0,1010	1,179093	1,174339	1,169591	1,164853	1,160136
0,2003	1,157507	1,153228	1,148756	1,144401	1,140054
0,2996	1,139149	1,135037	1,130943	1,126861	1,122802
0,5007	1,109450	1,105732	1,102031	1,098346	1,094691
0,5994	1,097680	1,094207	1,090545	1,087001	1,083474
0,7946	1,078485	1,074923	1,071778	1,068447	1,065125
0,8989	1,069915	1,066541	1,063414	1,060124	1,056921

Tabela 4.3. (nastavak)

$x_{JT}$	$d / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$				
	$T / \text{K}$				
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + $\gamma$ BL					
0,0499	1,118034	1,113213	1,108496	1,104256	1,099956
0,0987	1,107563	1,103289	1,099021	1,094735	1,090512
0,1859	1,091307	1,087383	1,083471	1,079587	1,075667
0,3029	1,073370	1,069767	1,066180	1,062608	1,059035
0,4012	1,061092	1,057213	1,054311	1,050815	1,046934
0,4985	1,050781	1,047527	1,044281	1,041021	1,037833
0,6954	1,034233	1,031193	1,028171	1,025041	1,022161
0,9013	1,021315	1,018433	1,015566	1,012684	1,009872
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + $\gamma$ VL					
0,0508	1,052823	1,048555	1,043954	1,039627	1,035029
0,0994	1,051725	1,047549	1,043373	1,039198	1,034562
0,2008	1,047755	1,043921	1,040089	1,036276	1,032464
0,2996	1,043327	1,039732	1,036154	1,032578	1,029024
0,5008	1,034263	1,030704	1,027592	1,024460	1,021323
0,6000	1,030010	1,026860	1,023757	1,020649	1,017558
0,7997	1,022482	1,019576	1,016640	1,013717	1,010817
0,9001	1,019188	1,016542	1,013524	1,010673	1,007795
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + PC					
0,0491	1,204837	1,199518	1,194198	1,188886	1,183581
0,1001	1,185704	1,181123	1,176111	1,171289	1,166332
0,1991	1,168331	1,163678	1,159024	1,154394	1,149771
0,3000	1,138749	1,134536	1,130325	1,126138	1,121963
0,4988	1,113824	1,109934	1,106062	1,102202	1,098356
0,5972	1,075760	1,072320	1,068891	1,065478	1,062081
0,7957	1,060833	1,057545	1,054282	1,051031	1,047793
0,8999	1,036114	1,033095	1,030087	1,027097	1,024118

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

Standardna nesigurnost:  $u(T) = 0,015 \text{ K}$ .



**Slika 4.3.** Zavisnost gustina binarnih smeša jonskih tečnosti i molekularnih rastvarača od molskog udela jonske tečnosti ( $x_{IL}$ ) u temperaturnom opsegu  $T = (293,15 - 313,15)$  K.

Na **Slici 4.3** se može uočiti da u binarnim smešama jonskih tečnosti i  $\gamma$ -butirolaktona, odnosno propilen karbonata gustine opadaju sa porastom molskog udela jonske tečnosti. U slučaju binarnih smeša s  $\gamma$ -valerolaktonom gustine čistih komponenti se vrlo malo razlikuju pa se u slučaju binarnog sistema  $[C_1C_4im][DCA] + \gamma VL$  uočava maksimum gustina na  $x_{IL} \approx 0,4$ .

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,  $V^E$ , korišćenjem jednačine:

$$V^E = x_1 M_1 \left( \frac{1}{d} - \frac{1}{d_1} \right) + x_2 M_2 \left( \frac{1}{d} - \frac{1}{d_2} \right) \quad (4.3)$$

gde se  $x_1$ ,  $M_1$ ,  $d_1$  odnose na jonsku tečnost, a  $x_2$ ,  $M_2$ ,  $d_2$  na ispitivane organske rastvarače. Dobijene vrednosti dodatne molarne zapremine date su u **Tabeli 4.4** i prikazane na **Slici 4.4**.

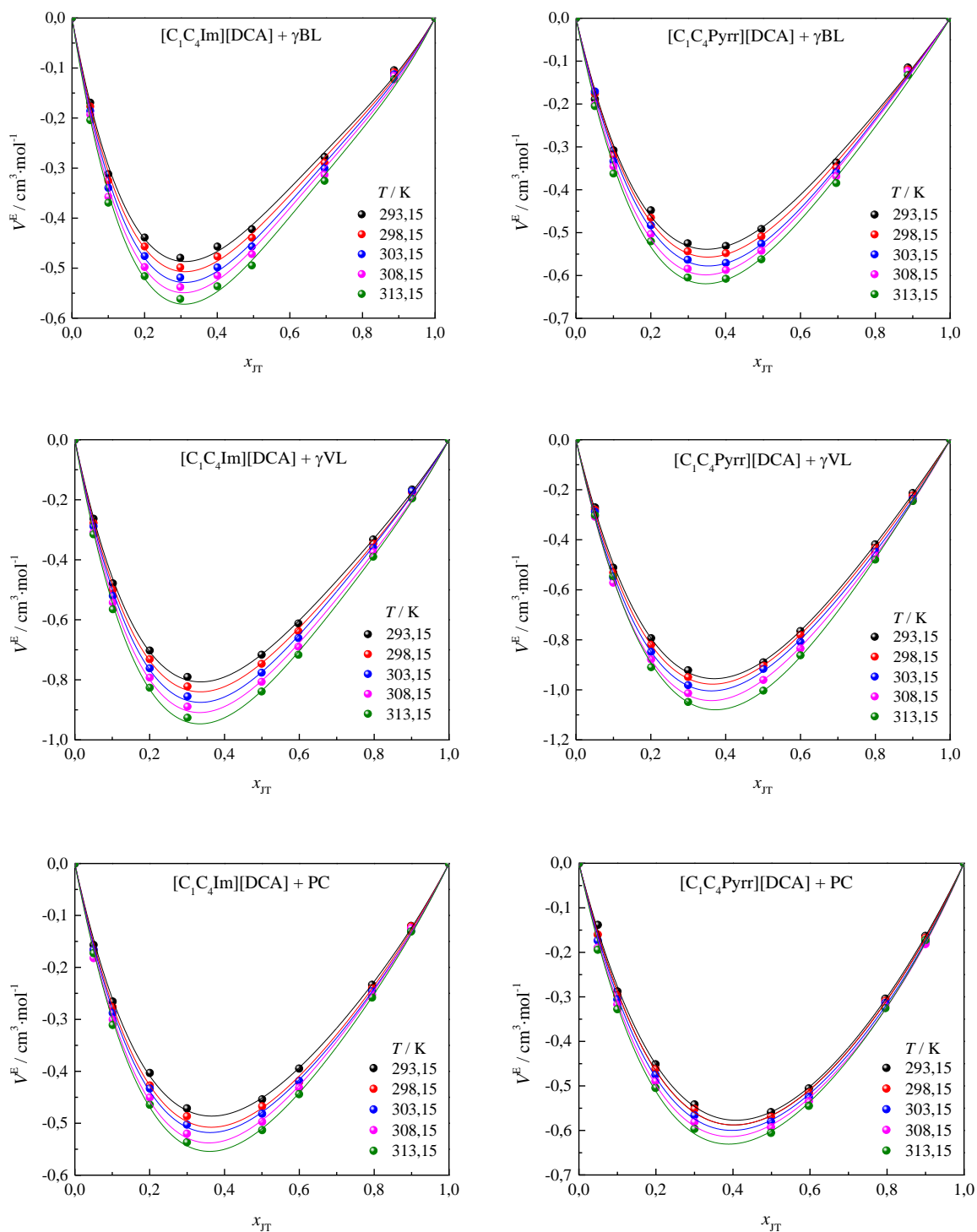
**Tabela 4.4.** Dodatne molarne zapremine ( $V^E$ ) ispitivanih binarnih sistema u intervalu temperatura  $T = (293,15 - 313,15)$  K i pri atmosferskom pritisku  $p = 0,1$  MPa.

		$V^E / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$				
		$T / \text{K}$				
$x_{JT}$		293,15	298,15	303,15	308,15	313,15
<b>[C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Im][DCA] + <math>\gamma</math>BL</b>						
0,0504		-0,1691	-0,1769	-0,1859	-0,1930	-0,2041
0,1002		-0,3121	-0,3252	-0,3395	-0,3573	-0,3693
0,2002		-0,4387	-0,4568	-0,4760	-0,4978	-0,5160
0,2984		-0,4792	-0,4985	-0,5186	-0,5378	-0,5616
0,4005		-0,4569	-0,4768	-0,4984	-0,5147	-0,5363
0,4954		-0,4222	-0,4392	-0,4568	-0,4718	-0,4945
0,6957		-0,2778	-0,2892	-0,3007	-0,3133	-0,3255
0,8871		-0,1043	-0,1085	-0,1127	-0,1156	-0,1225
<b>[C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Im][DCA] + <math>\gamma</math>VL</b>						
0,0500		-0,2632	-0,2777	-0,2887	-0,3094	-0,3154
0,1017		-0,4785	-0,4996	-0,5204	-0,5427	-0,5650
0,2001		-0,7023	-0,7312	-0,7616	-0,7925	-0,8262
0,3010		-0,7904	-0,8220	-0,8551	-0,8892	-0,9261
0,4993		-0,7164	-0,7465	-0,7762	-0,8068	-0,8390
0,5974		-0,6123	-0,6380	-0,6609	-0,6895	-0,7167
0,7974		-0,3324	-0,3462	-0,3600	-0,3746	-0,3898
0,9014		-0,1661	-0,1756	-0,1707	-0,1930	-0,1955
<b>[C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Im][DCA] + PC</b>						
0,0503		-0,1568	-0,1661	-0,1662	-0,1821	-0,1727
0,1010		-0,2657	-0,2766	-0,2877	-0,3004	-0,3109
0,2003		-0,4033	-0,4274	-0,4332	-0,4504	-0,4645
0,2996		-0,4714	-0,4864	-0,5026	-0,5201	-0,5366
0,5007		-0,4541	-0,4675	-0,4817	-0,4973	-0,5133
0,5994		-0,3948	-0,4206	-0,4186	-0,4318	-0,4441
0,7946		-0,2336	-0,2078	-0,2460	-0,2529	-0,2580
0,8989		-0,1202	-0,1054	-0,1301	-0,1246	-0,1310

Tabela 4.4. (nastavak)

$x_{JT}$	$V^E / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$				
	$T / \text{K}$				
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + $\gamma$ BL					
0,0499	-0,1887	-0,1760	-0,1707	-0,2012	-0,2049
0,0987	-0,3078	-0,3206	-0,3337	-0,3452	-0,3623
0,1859	-0,4478	-0,4650	-0,4829	-0,5033	-0,5203
0,3029	-0,5249	-0,5436	-0,5633	-0,5842	-0,6047
0,4012	-0,5310	-0,5479	-0,5707	-0,5763	-0,6076
0,4985	-0,4915	-0,5087	-0,5256	-0,5396	-0,5622
0,6954	-0,3364	-0,3478	-0,3598	-0,3527	-0,3843
0,9013	-0,1148	-0,1194	-0,1238	-0,1229	-0,1327
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + $\gamma$ VL					
0,0508	-0,2702	-0,2947	-0,2881	-0,3080	-0,3017
0,0994	-0,5116	-0,5307	-0,5513	-0,5720	-0,5455
0,2008	-0,7934	-0,8195	-0,8480	-0,8787	-0,9097
0,2996	-0,9215	-0,9489	-0,9813	-1,0136	-1,0487
0,5008	-0,8898	-0,8687	-0,9163	-0,9605	-1,0031
0,6000	-0,7648	-0,7808	-0,8087	-0,8347	-0,8621
0,7997	-0,4182	-0,4326	-0,4473	-0,4625	-0,4796
0,9001	-0,2129	-0,2568	-0,2358	-0,2445	-0,2452
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + PC					
0,0491	-0,1384	-0,1723	-0,1738	-0,1895	-0,1942
0,1001	-0,2878	-0,2964	-0,3059	-0,3168	-0,3278
0,1991	-0,4514	-0,4623	-0,4751	-0,4896	-0,5045
0,3000	-0,5417	-0,5518	-0,5662	-0,5811	-0,5966
0,4988	-0,5633	-0,5694	-0,5807	-0,5928	-0,6056
0,5972	-0,5133	-0,5151	-0,5248	-0,5348	-0,5448
0,7957	-0,3115	-0,3091	-0,3140	-0,3199	-0,3253
0,8999	-0,1633	-0,1594	-0,1770	-0,1816	-0,1724

Standardne nesigurnosti:  $u(x) = 7,5 \cdot 10^{-4}$ ,  $u(V^E) = 5,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $u(T) = 0,015 \text{ K}$ .



**Slika 4.4.** Zavisnost dodatne molarne zapremine ( $V^E$ ) binarnih smeša jonskih tečnosti i molekularnih rastvarača od molskog udela jonske tečnosti ( $x_{IL}$ ) u temperaturnom opsegu  $T = (293,15 - 313,15)$  K.

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. Na primer, 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.

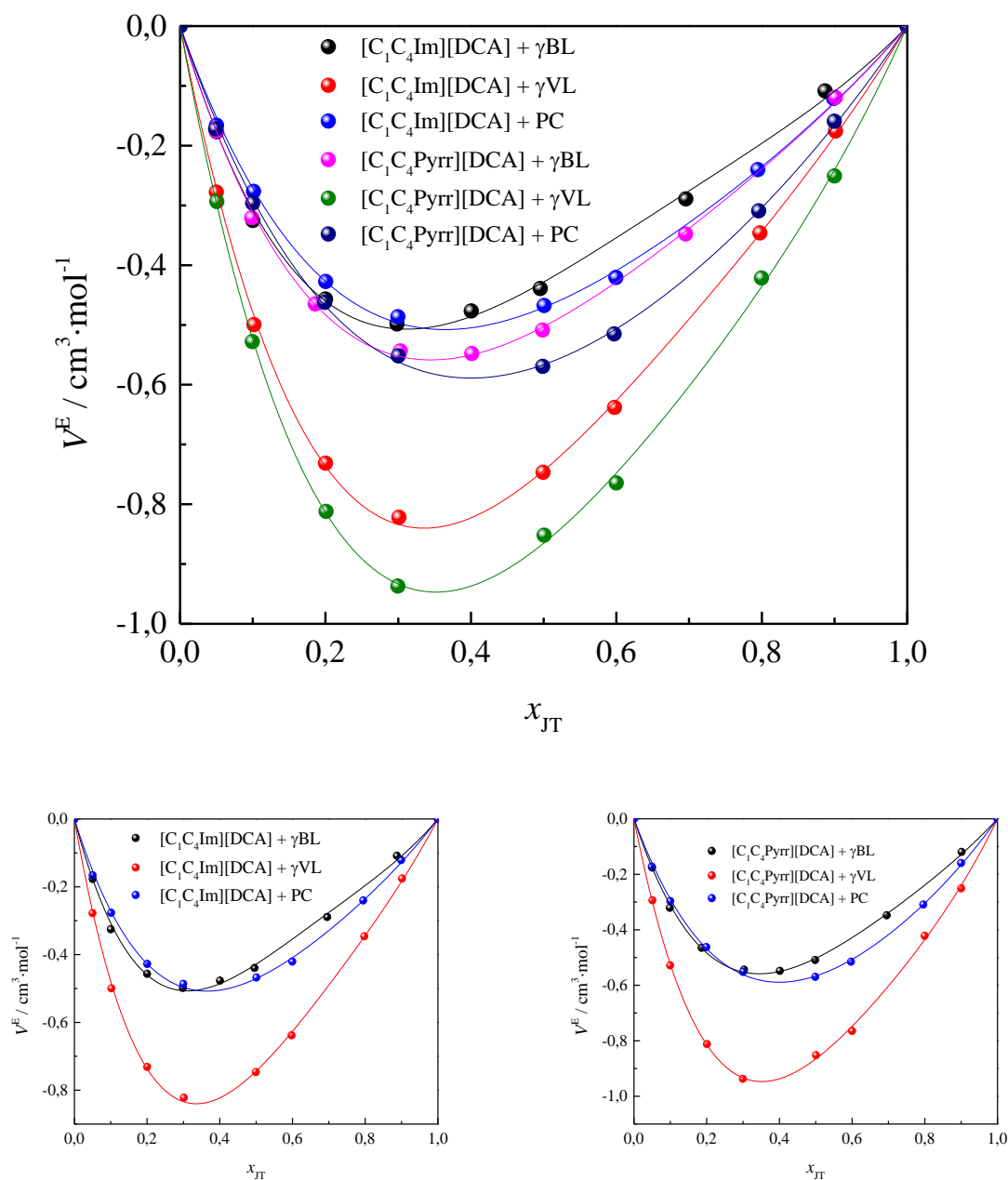
Negativne vrednosti dodatne molarne zapremine potiču od sledećih faktora:

- 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 4.4** se vidi da su vrednosti  $V^E$  negativne u celom opsegu molskih udela za sve ispitivane sisteme pri čemu se minimumi u svim ispitivanim sistemima nalaze pri molskim udelima  $x = 0,35-0,40$ . Ovo ukazuje na to da su interakcije između komponenata u binarnoj smeši jače nego u slučaju čistih komponenata, odnosno da dolazi do solvatacije katjona i anjona jonskih tečnosti molekulima rastvarača pri čemu dominiraju jon-dipol interakcije. Drugim rečima, prilikom mešanja komponenti dolazi do narušavanja jon-jon interakcija između jona jonskih tečnosti i dipol-dipol interakcija u molekulskim rastvaračima, a pored toga se relativno mali molekuli rastvarača ugrađuju u prazan prostor u strukturi jonskih tečnosti pa je ovakvo uklapanje molekula i jona geometrijski favorizovano. S porastom temperature, vrednosti  $V^E$  opadaju u slučaju svih ispitivanih binarnih smeša.

Radi razmatranja uticaja katjona jonskih tečnosti i strukture molekulskih rastvarača na dodatne molarne zapremine, na **Slici 4.5** upoređene su  $V^E$  ispitivanih sistema na  $T = 298,15$  K. Može se uočiti da su vrednosti najnegativnije u slučaju smeša JT +  $\gamma$ -valerolakton. Metil grupa  $\gamma$ -valerolaktona s jedne strane otežava međusobno geometrijsko uklapanje molekula  $\gamma$ VL, a s druge strane uzrokuje slabije dipol-dipol interakcije što za posledicu ima niže gustine  $\gamma$ VL u poređenju sa  $\gamma$ BL [136] kao i negativnije  $V^E$  u ispitivanim smešama. Iako se sumnjalo na postojanje vodoničnog vezivanja između molekula laktona *Aparicio* i saradnici [136] su primenom računarskih simulacija i različitih eksperimentalnih tehnika utvrdili da se vodonične veze između molekula laktona ne obrazuju. Dielektrična konstanta propilen karbonata ( $\epsilon = 65$ ) je znatno veća u odnosu na  $\gamma$ BL ( $\epsilon = 42$ ) i  $\gamma$ VL ( $\epsilon = 37$ ) a računarske simulacije su pokazale da između molekula PC dolazi do vodoničnog vezivanja i formiranja malih molekulskih lanaca [137].





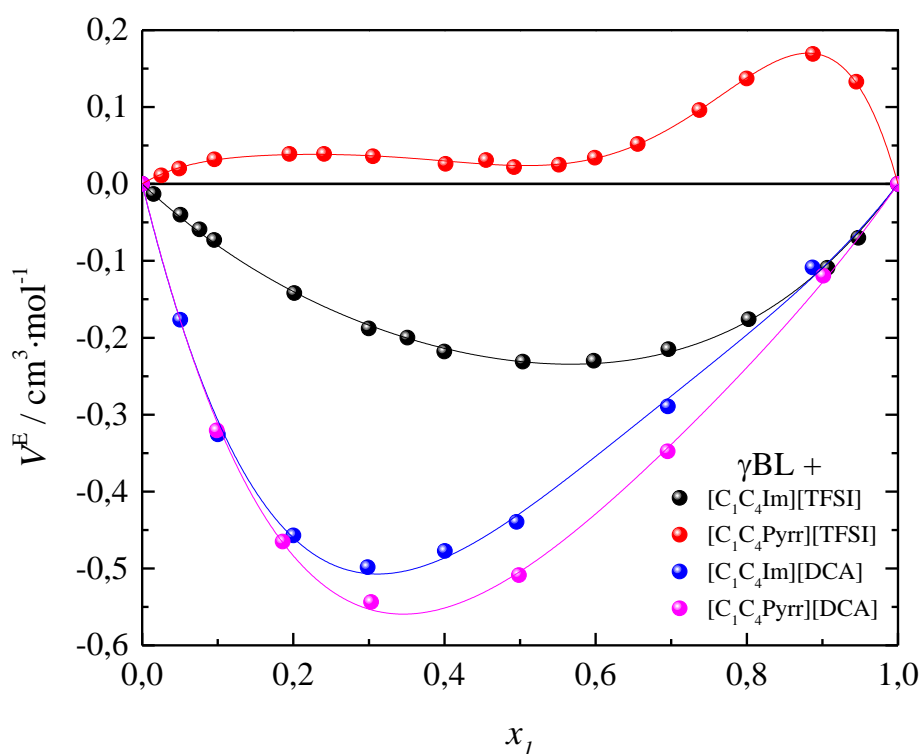
**Slika 4.5.** Poređenje dodatne molarne zapremine ( $V^E$ ) ispitivanih binarnih sistema na  $T = 298,15$  K.

U slučaju svih ispitivanih smeša jonske tečnosti sa pirolidiniumovim katjonom imaju za nijansu negativnije vrednosti  $V^E$  u odnosu na imidazolijum katjon. Eksperimentalno i teorijski dobijene vrednosti za entalpiju isparavanja jonskih tečnosti [138,139] sugerišu da su interakcije između jona jonskih tečnosti približno iste jačine:

$$\begin{aligned}
 [\text{C}_1\text{C}_4\text{Im}][\text{DCA}]: & \quad \Delta H_{\text{vap}}^{\text{exp}} = 155 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, \Delta H_{\text{vap}}^{\text{teor}} = 138 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \\
 [\text{C}_1\text{C}_4\text{Pyrr}][\text{DCA}]: & \quad \Delta H_{\text{vap}}^{\text{exp}} = 161 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}, \Delta H_{\text{vap}}^{\text{teor}} = 139 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}
 \end{aligned}$$

Pored toga, računarske simulacije su pokazale da u slučaju  $[C_1C_4Im][DCA]$  ne dolazi do formiranja vodonične veze između azota dicijanamidnog anjona i C2 ugljenika imidazolovog prstena [138].

Na **Slici 4.6** upoređene su dodatne molarne zapremine binarnih smeša  $\gamma$ -butirolaktona i jonskih tečnosti sa DCA anjonom, odnosno TFSI anjonom [122,140]. Može se uočiti značajan uticaj anjona jonske tečnosti na vrednosti  $V^E$ , pri čemu hidrofilnije jonske tečnosti sa DCA anjonom formiraju jače interakcije sa polarnim molekulima rastvarača. S druge strane TFSI anjon gradi hidrofobne jonske tečnosti pri čemu se volumetrijska svojstva smeša sa  $\gamma$ BL značajno razlikuju u odnosu na one sa DCA anjonom, naročito u slučaju  $[C_1C_4Pyrr][TFSI]$ .



**Slika 4.6.** Uticaj anjona jonske tečnosti na dodatne molarne zapremine ( $V^E$ ) ispitivanih sistema JT +  $\gamma$ BL na  $T = 298,15$  K.

Dobijene eksperimentalne vrednosti dodatne molarne zapremine su fitovane *Redlich-Kister*-ovom jednačinom [141]:

$$V^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^n A_i (2x_1 - 1)^i \quad (4.4)$$

gde su  $A_i$  koeficijenti određeni regresivnom metodom najmanjih kvadrata.

Za fitovanje eksperimentalnih podataka primenjena je *Redlich-Kister*-ova jednačina 3. reda. Standardna devijacija fita data je sledećim izrazom:

$$\sigma V^E = \left[ \sum_1^m (V_{\text{exp}}^E - V_{\text{calc}}^E)^2 / (m-n) \right]^{1/2} \quad (4.5)$$

gde su  $\sigma V^E$  – standardna devijacija fita *Redlich-Kister*-ove jednačine,  $m$  – broj fitovanih tačaka,  $n$  – stepen *Redlich-Kister*-ovog polinoma (broj koeficijenata  $A_i$ ),  $V_{\text{exp}}^E$  – eksperimentalno određene dodatne molarne zapremine,  $V_{\text{calc}}^E$  – dodatne zapremine izračunate pomoću *Redlich-Kister*-ove jednačine.

Parcijalne molarne zapremine pri beskonačnom razblaženju jonskih tečnosti ( $x_1 \rightarrow 0$ ),  $V_1^\infty$ , i molekulskih rastvarača ( $x_2 \rightarrow 0$ ),  $V_2^\infty$ , računaju se pomoću jednačina:

$$V_1^\infty = V_1^0 + \sum_{i=0}^n A_i \quad (x_1 \rightarrow 0) \quad (4.6)$$

$$V_2^\infty = V_2^0 + \sum_{i=0}^n A_i (-1)^i \quad (x_2 \rightarrow 0) \quad (4.7)$$

gde koeficijenti  $A_i$  predstavljaju parametre iz *Redlich-Kister*-ove jednačine a  $V_1^0$  i  $V_2^0$  molarne zapremine jonskih tečnosti, odnosno molekulskih rastvarača u datoj smeši. Kako *Redlich-Kister*-ova jednačina u ispitivanim sistemima dobro opisuje promenu  $V^E$  sa sastavom smeše (niske vrednosti standardne devijacije –  $\sigma$ , **Tabela 4.5**) izračunavanje vrednosti  $V_i^\infty$  pomoću ovih jednačina se pokazalo ispravnim.

Pri beskonačnom razblaženju, za izračunavanje dodatne parcijalne molarne zapremine komponenta smeše pri beskonačnom razblaženju,  $(V_i^E)^\infty$ , koriste se sledeće jednačine:

$$(V_1^E)^\infty = \sum_{i=0}^n A_i \quad (x_1 \rightarrow 0) \quad (4.8)$$

$$(V_2^E)^\infty = \sum_{i=0}^n A_i (-1)^i \quad (x_2 \rightarrow 0) \quad (4.9)$$

Vrednosti  $(V_i^E)^\infty$  pokazuju koliko se zapremine jednog mola neke komponente rastvora, pri njenom beskonačnom razblaženju u drugoj komponenti rastvora, razlikuju od zapremine koju ta komponenta ima kada se nalazi u čistom stanju. Uparavo to odstupanje je direktna posledica interakcija između čestica rastvorka i rastvarača.

Koeficijenti fita *Redlich-Kister*-ove jednačine zajedno sa podacima za standardnu devijaciju dati su u **Tabeli 4.5**.

Izračunate vrednosti parcijalnih molarnih zapremina pri beskonačnom razblaženju i dodatne parcijalne molarne zapremine pri beskonačnom razblaženju date su u **Tabeli 4.6**.

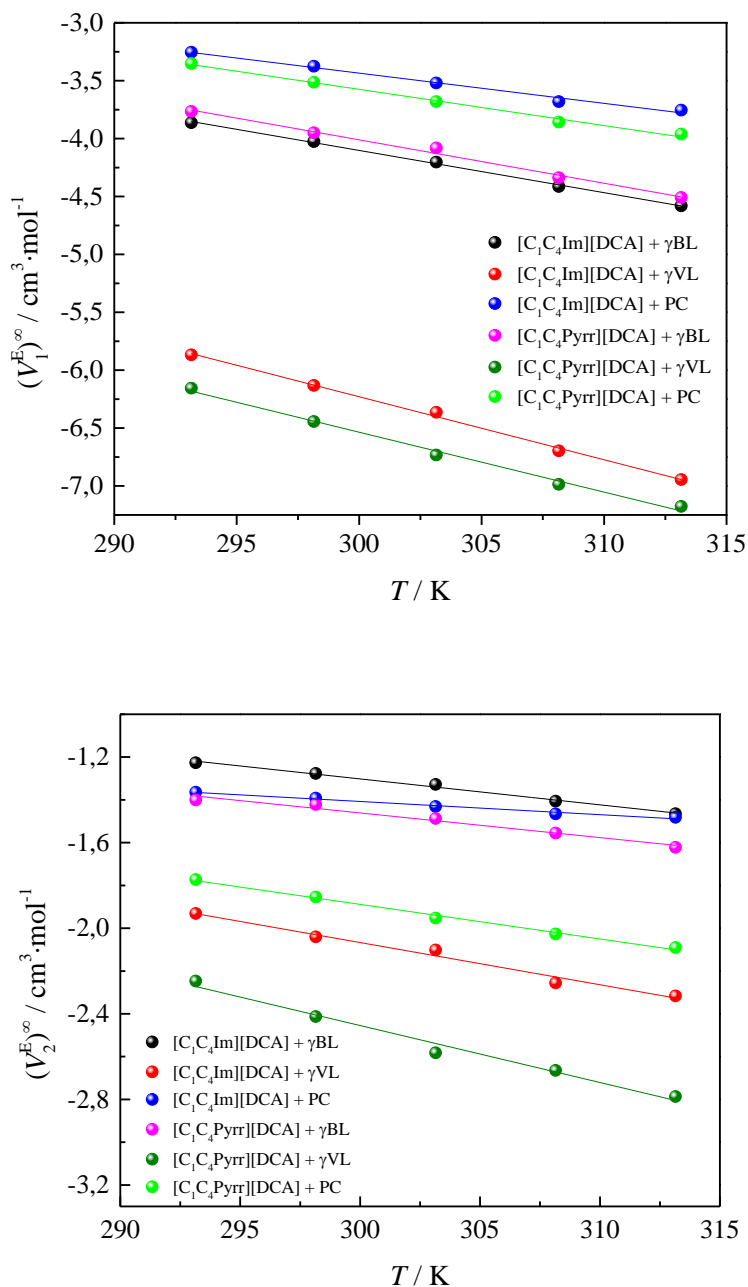
**Tabela 4.5.** Koeficijenti fita dodatne molarne zapremine Redlich-Kister-ovom jednačinom.

$T / \text{K}$	$A_0$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$A_1$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$A_2$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$R^2$	$\sigma$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + $\gamma$ BL					
293,15	-1,6448	-1,3182	-0,8999	0,99695	0,0042
298,15	-1,7126	-1,3743	-0,9385	0,99700	0,0036
303,15	-1,7831	-1,4375	-0,9820	0,99702	0,0051
308,15	-1,8414	-1,5039	-1,0683	0,99617	0,0066
313,15	-1,9235	-1,5580	-1,0991	0,99666	0,0049
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + $\gamma$ VL					
293,15	-2,8586	-1,9682	-1,0405	0,99930	0,0021
298,15	-2,9743	-2,0456	-1,1115	0,99919	0,0044
303,15	-3,0941	-2,1614	-1,1077	0,99891	0,0018
308,15	-3,2099	-2,2203	-1,2658	0,99897	0,0036
313,15	-3,3435	-2,3231	-1,2783	0,99911	0,0039
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + PC					
293,15	-1,8059	-0,9451	-0,5034	0,99907	0,0029
298,15	-1,8628	-0,9917	-0,5210	0,99891	0,0021
303,15	-1,9151	-1,0266	-0,5779	0,99927	0,0024
308,15	-1,9775	-1,1079	-0,5958	0,99792	0,0032
313,15	-2,0420	-1,1360	-0,5757	0,99920	0,0045
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + $\gamma$ BL					
293,15	-1,9394	-1,2390	-0,7003	0,99794	0,0035
298,15	-2,0112	-1,2722	-0,6826	0,99897	0,0027
303,15	-2,0888	-1,3189	-0,6734	0,99859	0,0019
308,15	-2,1432	-1,3915	-0,8035	0,99905	0,0035
313,15	-2,2192	-1,4433	-0,8461	0,99865	0,0054
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + $\gamma$ VL					
293,15	-3,54577	-1,95393	-0,6551	0,99944	0,0047
298,15	-3,61280	-2,01523	-0,8150	0,99946	0,0019
303,15	-3,70228	-2,07532	-0,9552	0,99921	0,0022
308,15	-3,84479	-2,16045	-0,9800	0,99955	0,0041
313,15	-4,02046	-2,17211	-0,6925	0,99948	0,0030
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + PC					
293,15	-2,23266	-0,78973	-0,3297	0,99912	0,0028
298,15	-2,26620	-0,82965	-0,4175	0,99941	0,0027
303,15	-2,30620	-0,86440	-0,5106	0,99902	0,0014
308,15	-2,34996	-0,91556	-0,5926	0,99819	0,0035
313,15	-2,40549	-0,99264	-0,5633	0,99823	0,0038

**Tabela 4.6.** *Parcijalne molarne zapremine pri beskonačnom razblaženju ( $V_i^\infty$ ) i dodatne parcijalne molarne zapremine pri beskonačnom razblaženju ( $(V_i^E)^\infty$ ).*

$T / K$	$V_1^\infty /$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$(V_1^E)^\infty /$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$V_2^\infty /$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$(V_2^E)^\infty /$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + $\gamma$ BL				
293,15	189,32	-3,863	74,993	-1,226
298,15	189,74	-4,025	75,275	-1,277
303,15	190,14	-4,203	75,560	-1,328
308,15	190,52	-4,414	75,819	-1,406
313,15	190,93	-4,581	76,102	-1,465
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + $\gamma$ VL				
293,15	187,31	-5,867	93,065	-1,930
298,15	187,63	-6,131	93,382	-2,040
303,15	187,98	-6,363	93,812	-2,040
308,15	188,23	-6,696	94,031	-2,255
313,15	188,57	-6,945	94,426	-2,298
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + PC				
293,15	189,93	-3,254	83,367	-1,364
298,15	190,39	-3,375	83,716	-1,392
303,15	190,83	-3,519	84,021	-1,466
308,15	191,25	-3,681	84,406	-1,465
313,15	191,76	-3,753	84,773	-1,481
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + $\gamma$ BL				
293,15	201,09	-3,878	74,819	-1,400
298,15	201,57	-3,966	75,130	-1,421
303,15	202,03	-4,081	75,444	-1,443
308,15	202,34	-4,338	75,670	-1,555
313,15	202,75	-4,508	75,945	-1,622
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + $\gamma$ VL				
293,15	198,82	-6,154	92,749	-2,247
298,15	199,10	-6,443	93,009	-2,412
303,15	199,39	-6,732	93,270	-2,582
308,15	199,70	-6,985	93,622	-2,664
313,15	200,37	-6,885	94,184	-2,540
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + PC				
293,15	201,63	-3,352	82,960	-1,772
298,15	202,03	-3,513	83,254	-1,854
303,15	202,43	-3,681	83,535	-1,952
308,15	202,82	-3,858	83,842	-2,027
313,15	203,29	-3,961	84,278	-1,976

Na **Slici 4.7** prikazana je zavisnost dodatne parcijalne molarne zapremine pri beskonačnom razblaženju,  $(V_1^E)^\infty$ , od temperature za sve ispitivane sisteme.



**Slika 4.7.** Zavisnost dodatne parcijalne molarne zapremina pri beskonačnom razblaženju  $(V_i^E)^\infty$  od temperature za sve ispitivane sisteme.

Iz **Tabele 4.6** i sa **Slike 4.7** se vidi da su vrednosti  $(V_1^E)^\infty$  negativne za sve komponente smeša i na svim temperaturama. To praktično znači da dodatak jednog mola npr.  $[C_1C_4Im][DCA]$  u beskonačno veliku zapreminu  $\gamma VL$  (na 293,15 K) dovodi do smanjenja zapremine smeše za  $5,87 \text{ cm}^3$  (oko 3%)  $(V_1^\infty)^E$  u odnosu na slučaj kada bi se sistem ponašao idealno, odnosno kada bi povećanje zapremine smeše bilo jednako molarnoj zapremini dodate jonske tečnosti ( $V_1^0 = 193,18 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  na 293,15 K).

Negativne vrednosti  $(V_1^E)^\infty$  u smešama JT + molekularni rastvarač ukazuju na jače interakcije između jona i molekula rastvarača u odnosu na interakcije u čistom rastvaraču. Značajno negativnije vrednosti  $(V_1^E)^\infty$  u sistemima sa  $\gamma$ VL idu u prilog tvrdnji da su u ovom rastvaraču međumolekulske interakcije slabije nego što je to slučaj u druga dva rastvarača.

Negativne vrednosti  $(V_2^E)^\infty$  za  $\gamma$ BL,  $\gamma$ VL i PC ukazuju na smanjenje molarne zapremine smeše u odnosu na idealnu, po dodatku ovih rastvarača u beskonačno veliku zapreminu jonske tečnosti, što je posledica geometrijskog uklapanja molekula rastvarača u prazan prostor između jona jonskih tečnosti.

Parcijalne molarne zapremine,  $V_1$  i  $V_2$ , komponenata proučavanih binarnih smeša jonskih tečnosti molskog udela  $x_1$  i molekularnog rastvarača čiji je molski udeo  $(1-x_1)$  mogu se izračunati pomoću jednačina (4.10) i (4.11) iz nagiba tangente  $(\partial V^E / \partial x_1)$ :

$$V_1 = V^E + V_1^o + (1-x_1) \left( \frac{\partial V^E}{\partial x_1} \right)_{p,T} \quad (4.10)$$

$$V_2 = V^E + V_2^o - x_1 \left( \frac{\partial V^E}{\partial x_1} \right)_{p,T} \quad (4.11)$$

gde su  $V_1^o$  i  $V_2^o$  molarne zapremine jonske tečnosti i molekularnog 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:

$$V_1 = V_1^o + (1-x_1)^2 \sum_{i=0}^n A_i (1-2x_1)^i - 2x_1 (1-x_1)^2 \sum_{i=0}^n A_i i (1-2x_1)^{i-1} \quad (4.12)$$

$$V_2 = V_2^o + x_1^2 \sum_{i=0}^n A_i (1-2x_1)^i + 2x_1^2 (1-x_1) \sum_{i=0}^n A_i i (1-2x_1)^{i-1} \quad (4.13)$$

gde vrednosti  $A_i$  predstavljaju koeficijente *Redlich-Kister*-ove jednačine.

Izračunate vrednosti parcijalnih molarnih zapremina komponenti za sve sisteme na različitim temperaturama, date su u **Tabeli 4.7** i **Tabeli 4.8** i grafički prikazane na **Slici 4.8** i **Slici 4.9**.

**Tabela 4.7.** *Parcijalne molarne zapremine ( $V_1$ ) jonskih tečnosti u ispitivanim binarnim sistemima u opsegu temperatura  $T = (293,15 - 313,15)$  K i pri atmosferskom pritisku  $p = 0,1$  MPa.*

$x_{JT}$	$V_1 / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$				
	$T / \text{K}$				
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + $\gamma$ BL					
0,0504	189,32	189,74	190,14	190,52	190,93
0,1002	190,24	190,70	191,15	191,58	192,04
0,2002	190,98	191,47	191,95	192,43	192,92
0,2984	192,03	192,57	193,10	193,64	194,17
0,4005	192,64	193,20	193,76	194,33	194,89
0,4954	192,97	193,54	194,12	194,70	195,27
0,6957	193,10	193,68	194,26	194,84	195,42
0,8871	193,14	193,72	194,31	194,88	195,47
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + $\gamma$ VL					
0,0500	187,31	187,63	187,98	188,23	188,57
0,1017	188,59	188,97	189,36	189,71	190,09
0,2001	189,67	190,11	190,54	190,96	191,38
0,3010	191,18	191,68	192,18	192,69	193,18
0,4993	192,14	192,69	193,22	193,78	194,31
0,5974	192,96	193,53	194,11	194,68	195,26
0,7974	193,08	193,65	194,24	194,81	195,39
0,9014	193,15	193,72	194,31	194,88	195,47
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + PC					
0,0503	189,93	190,36	190,83	191,25	191,76
0,1010	190,59	191,05	191,55	192,01	192,53
0,2003	191,14	191,63	192,16	192,65	193,17
0,2996	191,95	192,47	193,04	193,57	194,11
0,5007	192,47	193,02	193,60	194,16	194,71
0,5994	192,97	193,54	194,13	194,71	195,29
0,7946	193,06	193,64	194,22	194,81	195,39
0,8989	193,15	193,73	194,31	194,89	195,48



Tabela 4.7. (nastavak)

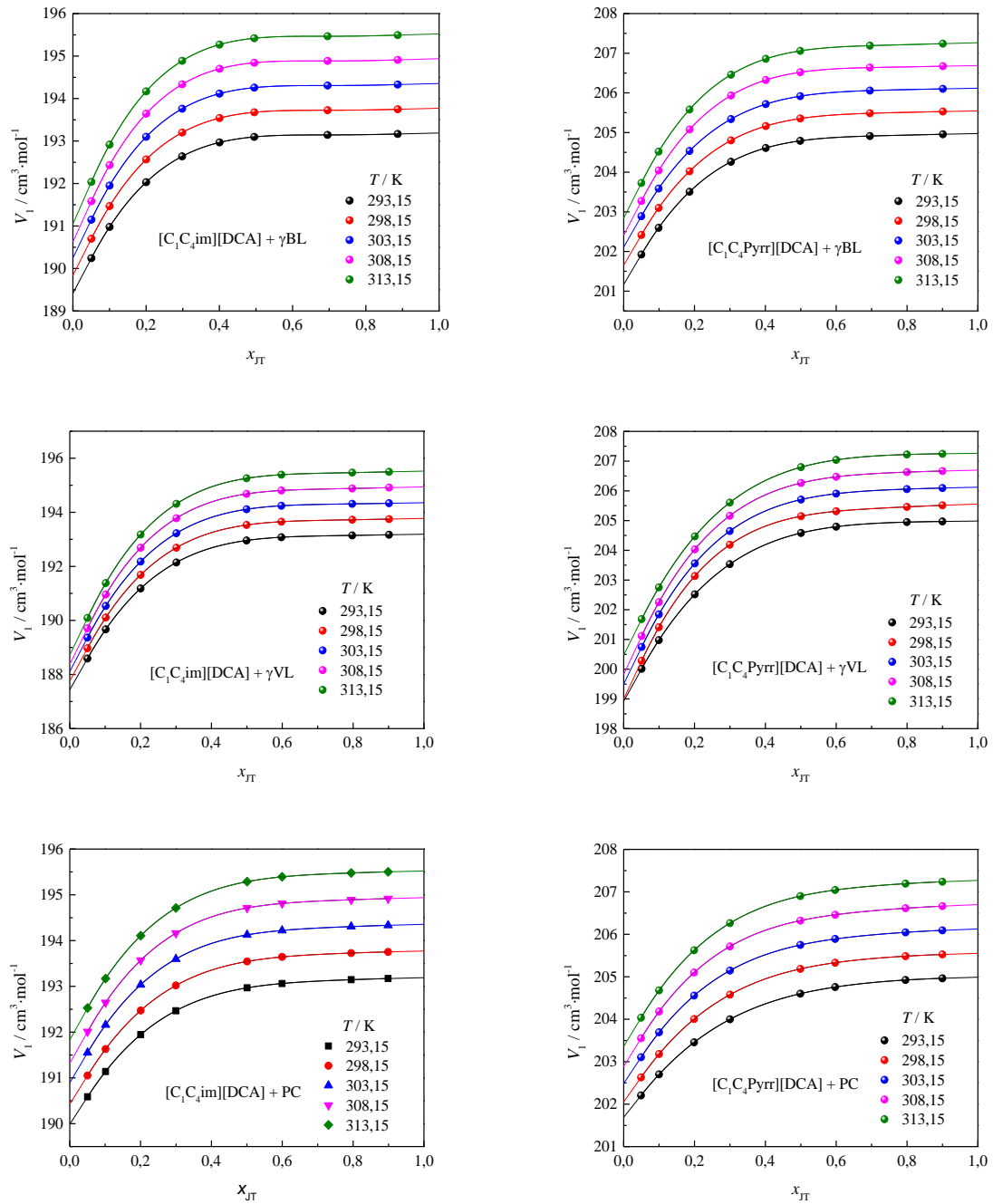
$x_{JT}$	$V_1 / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$				
	$T / \text{K}$				
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + $\gamma$ BL					
0,0499	201,09	201,57	202,03	202,32	202,75
0,0987	201,92	202,42	202,89	203,27	203,73
0,1859	202,60	203,10	203,59	204,04	204,52
0,3029	203,50	204,02	204,53	205,08	205,58
0,4012	204,26	204,80	205,34	205,93	206,46
0,4985	204,61	205,16	205,72	206,32	206,86
0,6954	204,79	205,35	205,92	206,52	207,06
0,9013	204,91	205,48	206,06	206,64	207,19
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + $\gamma$ VL					
0,0508	198,82	198,86	199,38	199,70	200,37
0,0994	200,01	200,28	200,75	201,12	201,68
0,2008	200,98	201,41	201,84	202,25	202,75
0,2996	202,52	203,13	203,56	204,03	204,47
0,5008	203,53	204,19	204,65	205,16	205,60
0,6000	204,58	205,15	205,71	206,26	206,80
0,7997	204,79	205,31	205,90	206,47	207,04
0,9001	204,95	205,46	206,06	206,63	207,22
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + PC					
0,0491	201,65	202,00	202,43	202,83	203,29
0,1001	202,21	202,63	203,10	203,55	204,04
0,1991	202,70	203,18	203,69	204,18	204,68
0,3000	203,46	204,00	204,56	205,10	205,62
0,4988	204,00	204,58	205,15	205,71	206,26
0,5972	204,60	205,19	205,75	206,32	206,90
0,7957	204,76	205,33	205,89	206,46	207,04
0,8999	204,92	205,48	206,05	206,61	207,19

**Tabela 4.8.** *Parcijalne molarne zapremine ( $V_2$ ) molekulskih rastvarača u ispitivanim binarnim sistemima u opsegu temperatura  $T = (293,15 - 313,15)$  K i pri atmosferskom pritisku  $p = 0,1$  MPa.*

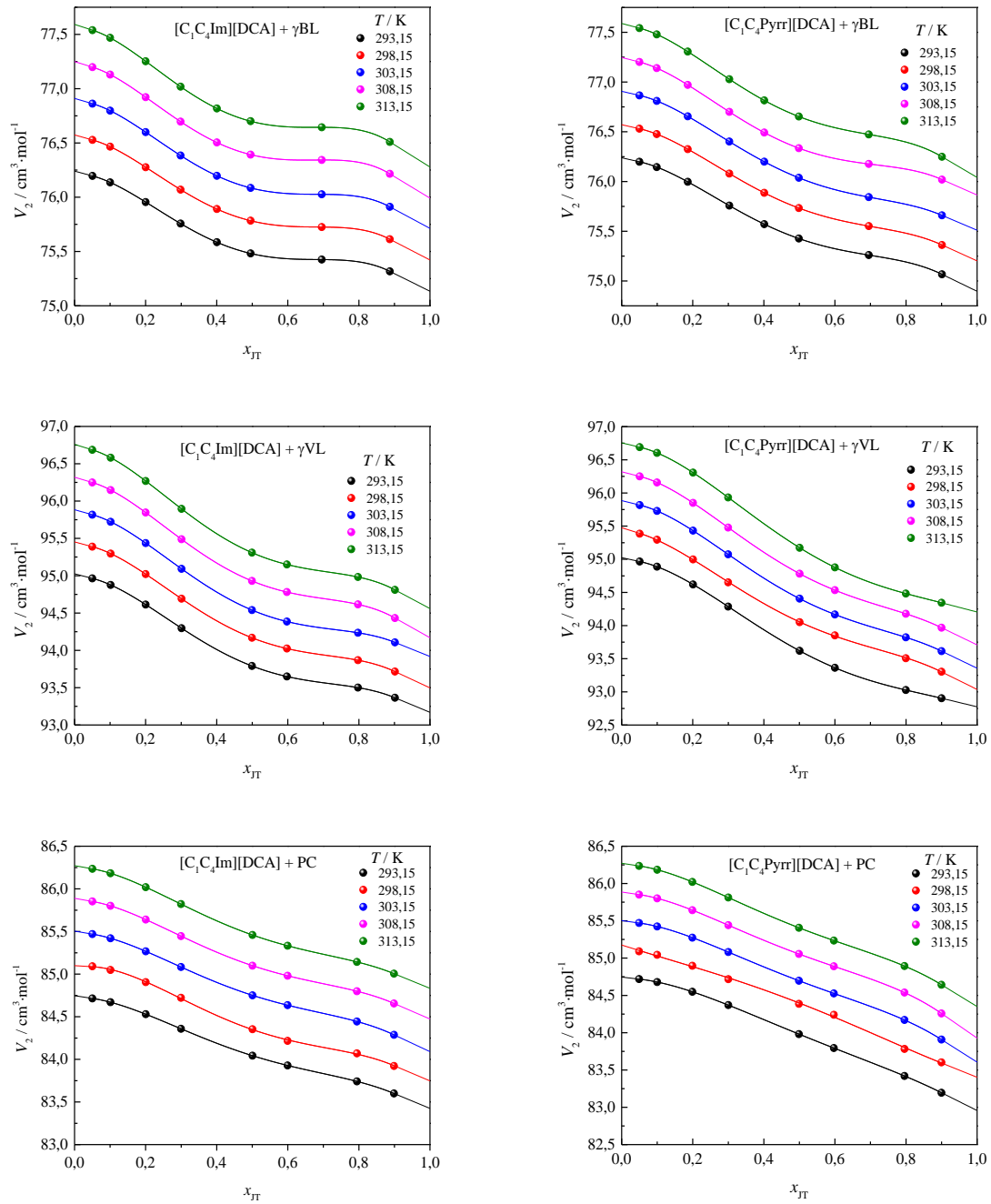
$x_{JT}$	$V_2 / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$				
	$T / \text{K}$				
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + $\gamma$ BL					
0,0504	76,220	76,552	76,887	77,225	77,567
0,1002	76,196	76,528	76,862	77,198	77,539
0,2002	76,137	76,466	76,797	77,130	77,468
0,2984	75,955	76,276	76,599	76,921	77,252
0,4005	75,757	76,070	76,384	76,696	77,018
0,4954	75,586	75,891	76,197	76,504	76,818
0,6957	75,482	75,784	76,086	76,393	76,700
0,8871	75,426	75,725	76,027	76,343	76,644
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + $\gamma$ VL					
0,0500	94,996	95,422	95,852	96,286	96,724
0,1017	94,964	95,389	95,818	96,249	96,686
0,2001	94,876	95,296	95,722	96,147	96,581
0,3010	94,614	95,022	95,437	95,847	96,269
0,4993	94,297	94,692	95,093	95,488	95,896
0,5974	93,791	94,168	94,540	94,930	95,309
0,7974	93,650	94,024	94,386	94,781	95,151
0,9014	93,501	93,868	94,236	94,616	94,983
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + PC					
0,0503	84,732	85,108	85,488	85,871	86,254
0,1010	84,715	85,092	85,469	85,852	86,235
0,2003	84,670	85,048	85,420	85,800	86,183
0,2996	84,530	84,905	85,267	85,640	86,020
0,5007	84,358	84,721	85,083	85,446	85,821
0,5994	84,043	84,353	84,751	85,099	85,459
0,7946	83,929	84,217	84,635	84,981	85,332
0,8989	83,741	84,070	84,444	84,799	85,143

Tabela 4.8. (nastavak)

$x_{JT}$	$V_2 / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$				
	$T / \text{K}$				
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15
	[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + $\gamma$ BL				
0,0499	76,220	76,552	76,887	77,225	77,567
0,0987	76,199	76,531	76,866	77,201	77,542
0,1859	76,145	76,476	76,810	77,140	77,479
0,3029	75,997	76,326	76,655	76,971	77,306
0,4012	75,757	76,080	76,401	76,700	77,029
0,4985	75,571	75,886	76,199	76,492	76,816
0,6954	75,427	75,733	76,037	76,335	76,653
0,9013	75,260	75,552	75,843	76,176	76,473
	[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + $\gamma$ VL				
0,0508	94,996	95,422	95,852	96,286	96,724
0,0994	94,966	95,386	95,817	96,250	96,691
0,2008	94,888	95,295	95,729	96,158	96,605
0,2996	94,620	94,997	95,432	95,850	96,307
0,5008	94,286	94,651	95,074	95,479	95,932
0,6000	93,619	94,051	94,406	94,783	95,174
0,7997	93,364	93,851	94,167	94,534	94,878
0,9001	93,028	93,507	93,822	94,178	94,483
	[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + PC				
0,0491	84,733	85,108	85,488	85,870	86,254
0,1001	84,719	85,090	85,471	85,852	86,236
0,1991	84,679	85,044	85,424	85,801	86,185
0,3000	84,548	84,897	85,274	85,643	86,021
0,4988	84,370	84,717	85,081	85,441	85,812
0,5972	83,981	84,387	84,697	85,055	85,407
0,7957	83,794	84,267	84,527	84,890	85,235
0,8999	83,420	84,076	84,171	84,538	84,894



**Slika 4.8.** Parcijalne molarne zapremine jonskih tečnosti ( $V_1$ ) na različitim temperaturama.



**Slika 4.9.** Parcijalne molarne zapremine molekularnih rastvarača ( $V_2$ ) na različitim temperaturama.

Na *Slici 4.8* i *Slici 4.9* može se uočiti da u svim ispitivanim sistemima parcijalne molarne zapremine jonskih tečnosti rastu s molskim udelom jonske tečnosti dok parcijalne molarne zapremine molekulskih rastvarača monotonno opadaju dodatkom jonskih tečnosti. Pri  $x_{JT} > 0,5$  vrednosti  $V_1$  se vrlo malo menjaju što znači da se u tom opsegu sastava zapremina smeše smanjuje na račun molekula rastvarača koji se ugrađuju u prazan prostor između jona jonske tečnosti. Pri udelima  $x_{JT} < 0,5$  odnosno ukoliko posmatramo tok promene  $V_1$  s desna na levo, dodatkom sve veće količine molekuskog rastvarača ( $\gamma$ BL,  $\gamma$ VL, PC)  $V_1$  počinje naglo da opada usled solvatacije jona jonskih tečnosti molekulima rastvarača. Kao što je već rečeno, katjoni ispitivanih jonskih tečnosti nemaju značajan uticaj na volumetrijska svojstva ispitivanih binarnih sistema. Ipak, ova tvrdnja važi u slučaju jonskih tečnosti sa DCA anjonom, dok je s druge strane pokazano na *Slici 4.6* da u slučaju jonskih tečnosti sa TFSI anjonom postoji značajna razlika ukoliko je prisutan pirolidinijum, odnosno imidazolijum katjon.

Prividne molarne zapremine jonskih tečnosti,  $V_{\Phi_1}$ , i molekulskih rastvarača,  $V_{\Phi_2}$ , izačunate su upotrebom sledećih jednačina:

$$V_{\Phi_1} = \frac{(d_2 - d)}{m_1 d d_2} + \frac{M_1}{d} \quad (4.14)$$

$$V_{\Phi_2} = \frac{(d_1 - d)}{m_2 d d_1} + \frac{M_2}{d} \quad (4.15)$$

gde su:  $M_1$  – molarna masa jonskih tečnosti,  $M_2$  – molarna masa molekulskih rastvarača,  $m_1$  – molalitet jonskih tečnosti,  $m_2$  – molalitet molekulskih rastvarača,  $d$  – gustina smeše,  $d_1$  – gustina jonskih tečnosti,  $d_2$  – gustina rastvarača. Izračunate vrednosti prividnih molarnih zapremina za sve sisteme, na različitim temperaturama, date su u *Tabeli 4.9* i *Tabeli 4.10* i grafički prikazane na *Slici 4.10*. i *Slici 4.11*.

**Tabela 4.9.** Pravidne molarne zapremine ( $V_{\Phi 1}$ ) jonskih tečnosti u ispitivanim binarnim sistemima u opsegu temperatura  $T = (293,15 - 313,15)$  K i pri atmosferskom pritisku  $p = 0,1$  MPa.

$x_{JT}$	$V_{\Phi 1} / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$				
	$T / \text{K}$				
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + $\gamma$ BL					
0,0504	189,83	190,26	190,66	191,10	191,47
0,1002	190,07	190,52	190,96	191,36	191,83
0,2002	190,99	191,48	191,97	192,44	192,94
0,2984	191,58	192,09	192,61	193,13	193,63
0,4005	192,04	192,57	193,10	193,64	194,17
0,4954	192,33	192,88	193,42	193,98	194,52
0,6957	192,78	193,35	193,91	194,48	195,05
0,8871	193,06	193,64	194,22	194,80	195,38
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + $\gamma$ VL					
0,0500	187,92	188,21	188,58	188,74	189,21
0,1017	188,48	188,85	189,23	189,60	189,96
0,2001	189,67	190,11	190,54	190,97	191,38
0,3010	190,56	191,03	191,51	191,98	192,44
0,4993	191,75	192,27	192,79	193,31	193,83
0,5974	192,16	192,70	193,24	193,78	194,31
0,7974	192,77	193,33	193,90	194,46	195,02
0,9014	193,00	193,58	194,16	194,72	195,30
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + PC					
0,0503	190,07	190,46	191,04	191,31	192,08
0,1010	190,55	191,03	191,50	191,96	192,44
0,2003	191,17	191,63	192,18	192,68	193,19
0,2996	191,61	192,14	192,67	193,19	193,72
0,5007	192,28	192,83	193,38	193,94	194,49
0,5994	192,52	193,06	193,65	194,21	194,77
0,7946	192,89	193,46	194,04	194,61	195,19
0,8989	193,05	193,63	194,20	194,79	195,37

Tabela 4.9. (nastavak)

$x_{JT}$	$V_{\Phi 1} / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$				
	$T / \text{K}$				
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15
	[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + $\gamma$ BL				
0,0499	201,19	202,01	202,69	202,65	202,69
0,0987	201,85	202,29	202,73	203,19	203,59
0,1859	202,56	203,04	203,51	203,98	204,46
0,3029	203,24	203,75	204,25	204,76	205,26
0,4012	203,64	204,31	204,69	205,25	205,93
0,4985	203,98	204,52	205,06	205,60	206,13
0,6954	204,48	205,04	205,59	206,18	206,70
0,9013	204,84	205,41	205,97	206,55	207,11
	[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + $\gamma$ VL				
0,0508	199,66	199,74	200,44	200,62	201,32
0,0994	199,83	200,20	200,57	200,93	201,77
0,2008	201,03	201,46	201,89	202,31	202,72
0,2996	201,90	202,37	202,84	203,30	203,76
0,5008	203,20	203,81	204,28	204,77	205,25
0,6000	203,70	204,24	204,76	205,29	205,82
0,7997	204,45	205,00	205,55	206,11	206,66
0,9001	204,74	205,25	205,85	206,41	206,98
	[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + PC				
0,0491	202,16	202,03	202,57	202,83	203,30
0,1001	202,10	202,58	203,05	203,52	203,98
0,1991	202,71	203,22	203,72	204,22	204,72
0,3000	203,17	203,70	204,22	204,75	205,27
0,4988	203,85	204,40	204,95	205,50	206,04
0,5972	204,12	204,68	205,23	205,79	206,34
0,7957	204,59	205,15	205,72	206,28	206,85
0,8999	204,80	205,36	205,91	206,48	207,06

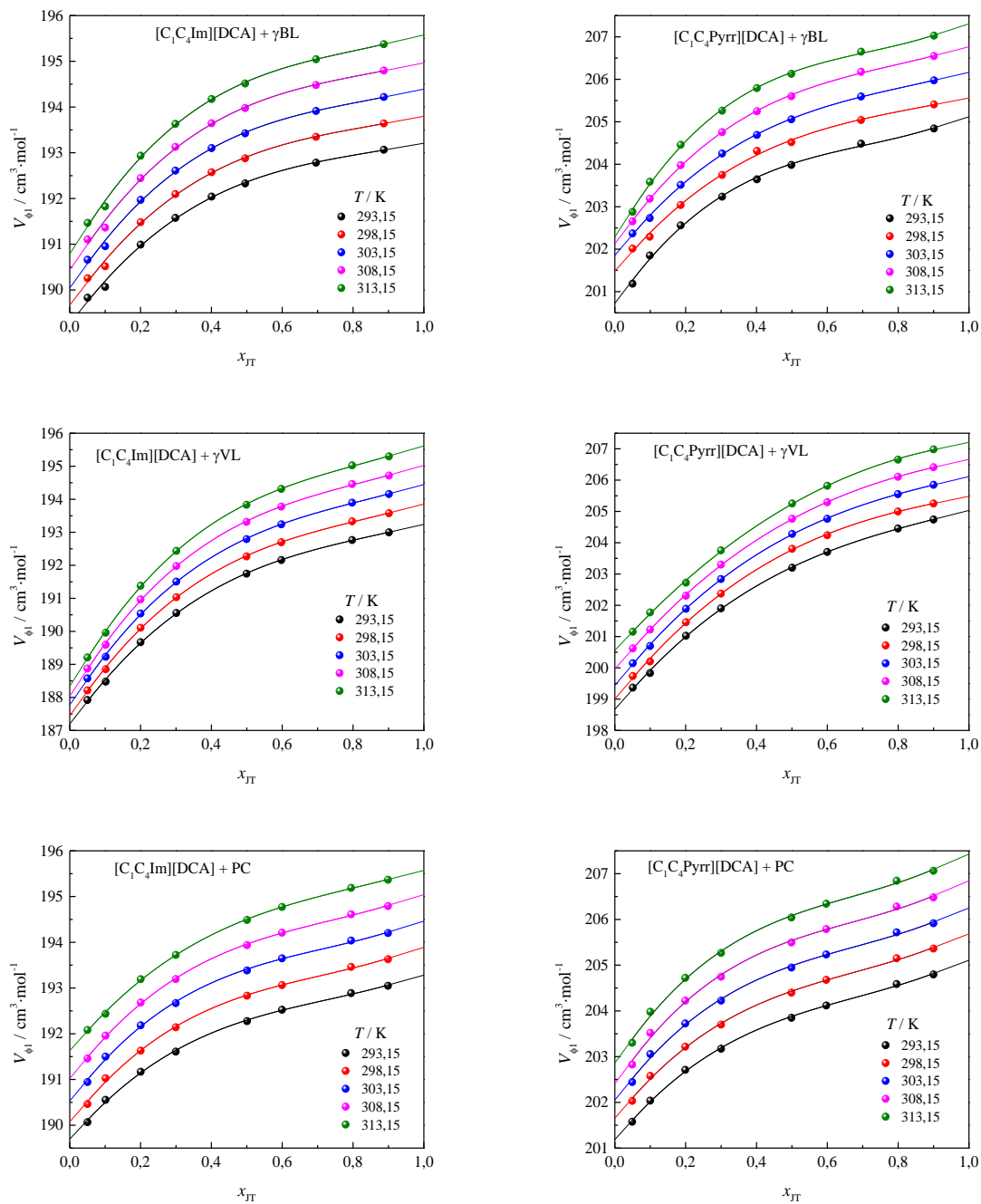


**Tabela 4.10.** Prividne molarne zapremine ( $V_{\phi 2}$ ) molekulskih rastvarača u ispitivanim binarnim sistemima u opsegu temperatura  $T = (293,15 - 313,15)$  K i pri atmosferskom pritisku  $p = 0,1$  MPa.

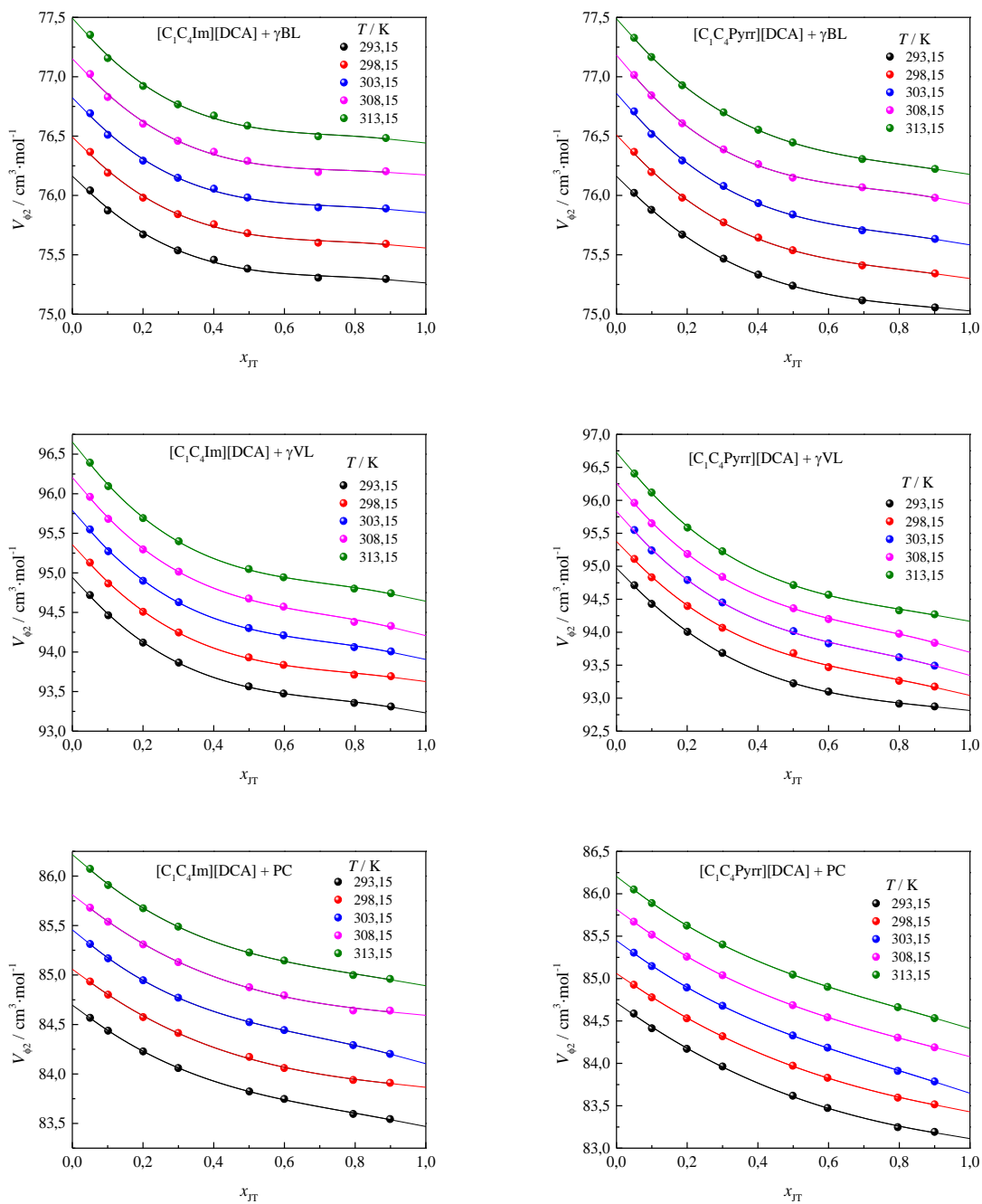
$x_{JT}$	$V_{\phi 2} / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$				
	$T / \text{K}$				
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + $\gamma$ BL					
0,0504	76,042	76,366	76,692	77,023	77,353
0,1002	75,873	76,191	76,510	76,829	77,157
0,2002	75,672	75,981	76,293	76,604	76,922
0,2984	75,537	75,842	76,149	76,459	76,767
0,4005	75,458	75,757	76,057	76,368	76,673
0,4954	75,384	75,682	75,983	76,291	76,588
0,6957	75,307	75,602	75,900	76,197	76,498
0,8871	75,297	75,592	75,890	76,203	76,483
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + $\gamma$ VL					
0,0500	94,719	95,130	95,548	95,960	96,392
0,1017	94,464	94,866	95,273	95,682	96,095
0,2001	94,118	94,508	94,900	95,295	95,692
0,3010	93,865	94,246	94,629	95,014	95,400
0,4993	93,566	93,931	94,302	94,675	95,049
0,5974	93,475	93,837	94,211	94,573	94,944
0,7974	93,356	93,714	94,076	94,438	94,801
0,9014	93,312	93,694	94,122	94,329	94,742
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + PC					
0,0503	84,567	84,934	85,313	85,680	86,073
0,1010	84,437	84,801	85,168	85,538	85,909
0,2003	84,228	84,574	84,947	85,309	85,674
0,2996	84,059	84,414	84,771	85,130	85,489
0,5007	83,823	84,172	84,524	84,876	85,227
0,5994	83,747	84,059	84,444	84,794	85,147
0,7946	83,596	83,939	84,291	84,641	85,000
0,8989	83,544	83,910	84,202	84,640	84,960

Tabela 4.10. (nastavak)

$x_{JT}$	$V_{\Phi 2} / (\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$				
	$T / \text{K}$				
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15
	[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + $\gamma$ BL				
0,0499	76,021	76,367	76,708	77,014	77,328
0,0987	75,879	76,197	76,518	76,843	77,165
0,1859	75,670	75,981	76,295	76,608	76,928
0,3029	75,467	75,773	76,080	76,388	76,700
0,4012	75,333	75,730	75,935	76,264	76,676
0,4985	75,240	75,538	75,840	76,150	76,446
0,6954	75,116	75,411	75,707	76,068	76,306
0,9013	75,057	75,343	75,634	75,980	76,223
	[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + $\gamma$ VL				
0,0508	94,712	95,112	95,549	95,962	96,407
0,0994	94,429	94,833	95,240	95,651	96,119
0,2008	94,006	94,397	94,791	95,187	95,586
0,2996	93,685	94,067	94,451	94,839	95,227
0,5008	93,224	93,682	94,017	94,362	94,715
0,6000	93,099	93,470	93,830	94,199	94,569
0,7997	92,949	93,263	93,620	93,978	94,331
0,9001	92,956	92,852	93,492	93,839	94,271
	[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + PC				
0,0491	84,587	84,927	85,304	85,670	86,050
0,1001	84,414	84,779	85,147	85,517	85,890
0,1991	84,171	84,531	84,894	85,258	85,624
0,3000	83,963	84,320	84,678	85,039	85,402
0,4988	83,618	83,972	84,329	84,686	85,046
0,5972	83,473	83,829	84,184	84,542	84,902
0,7957	83,247	83,596	83,951	84,303	84,662
0,8999	83,192	83,516	83,720	84,055	84,532



**Slika 4.10.** Prividne molarne zapremine jonskih tečnosti ( $V_{\phi 1}$ ) na različitim temperaturama.



**Slika 4.11.** Prividne molarne zapremine molekulskih rastvarača ( $V_{\phi_2}$ ) na različitim temperaturama.

Na **Slici 4.10.** i **Slici 4.11.** se vidi da prividne molarne zapremine jonske tečnosti monotono rastu sa porastom molskog udela jonskih tečnosti. Sa druge strane prividne molarne zapremine molekulskih rastvarača monotono opadaju što je u skladu sa diskusijom u vezi parcijalnih molarnih zapremina.

Na osnovu volumetrijskih podataka, može se izračunati termički koeficijent širenja  $\alpha_{ip}$  i  $\alpha_p$ , za pojedinačne komponente i smeše, respektivno:

$$\alpha_{ip} = \frac{1}{V_i^o} \left( \frac{\partial V_i^o}{\partial T} \right)_p \quad (4.16)$$

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4.17)$$

Pri konstantnom molalitetu izraz (4.17) se može napisati kao:

$$\alpha_p = -\frac{1}{d} \left( \frac{\partial d}{\partial T} \right)_p \quad (4.18)$$

Vrednosti ovih koeficijenata  $\alpha_{ip}$  i  $\alpha_p$  na različitim temperaturama su dati u **Tabeli 4.11** i grafički prikazani na **Slici 4.12.**

Pored toga, izračunati su i dodatni termički koeficijenti širenja  $\alpha_p^E$  na  $T = 293,15$  K koristeći jednačinu (4.19):

$$\alpha_p^E = \alpha_p - \sum_{i=1}^{i=2} \phi_i \alpha_{ip} \quad (4.19)$$

gde je  $\phi_i$  zapreminski udeo čiste komponente  $i$ , definisan kao:

$$\phi_i = x_i V_i^o / \sum_{i=1}^{i=2} x_i V_i^o \quad (4.20)$$

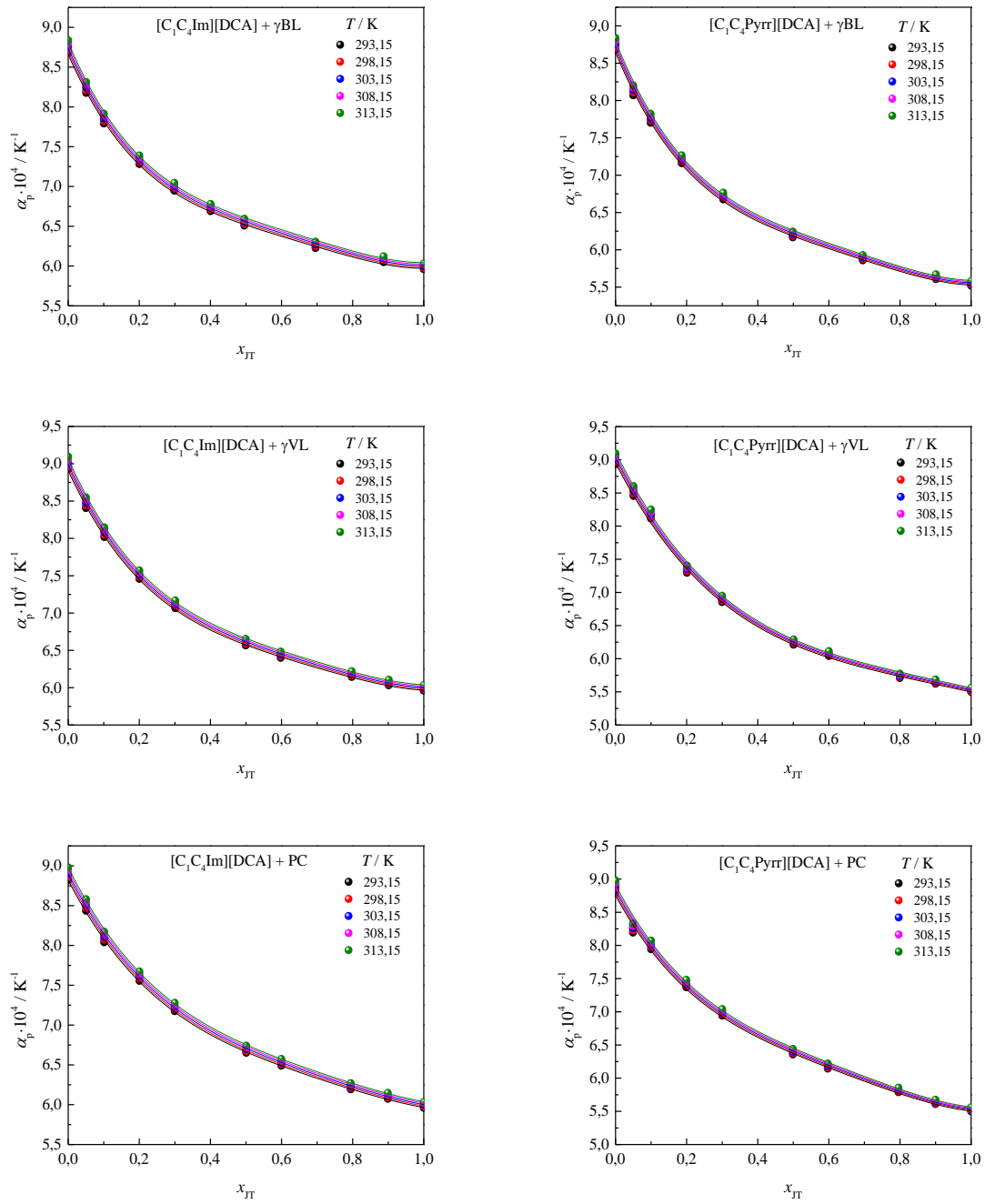
Vrednosti dodatnog termičkog koeficijenta širenja na različitim temperaturama su dati u **Tabeli 4.12** i grafički prikazani na **Slici 4.13.**

**Tabela 4.11.** Koeficijent termičkog širenja ( $\alpha_p$ ) ispitivanih binarnih smeša u opsegu temperatura  $T = (293,15 - 313,15)$  K i pri atmosferskom pritisku  $p = 0,1$  MPa.

$x_{JT}$	$\alpha_p \cdot 10^4 / K^{-1}$				
	$T / K$				
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15
	[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + $\gamma$ BL				
0,0000	8,684	8,722	8,760	8,799	8,838
0,0504	8,177	8,210	8,244	8,279	8,313
0,1002	7,792	7,823	7,853	7,884	7,916
0,2002	7,282	7,308	7,335	7,362	7,389
0,2984	6,948	6,972	6,997	7,021	7,046
0,4005	6,690	6,712	6,735	6,758	6,780
0,4954	6,508	6,530	6,551	6,573	6,594
0,6957	6,227	6,247	6,267	6,286	6,306
0,8871	6,049	6,067	6,086	6,104	6,123
1,0000	5,962	5,980	5,998	6,016	6,034
	[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + $\gamma$ VL				
0,0000	8,934	8,974	9,014	9,055	9,096
0,0500	8,406	8,441	8,477	8,513	8,550
0,1017	8,018	8,050	8,082	8,115	8,148
0,2001	7,458	7,486	7,514	7,542	7,571
0,3010	7,067	7,092	7,117	7,143	7,168
0,4993	6,566	6,588	6,610	6,632	6,654
0,5974	6,400	6,421	6,441	6,462	6,483
0,7974	6,144	6,163	6,182	6,201	6,220
0,9014	6,033	6,052	6,070	6,088	6,107
1,0000	5,962	5,980	5,998	6,016	6,034
	[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + PC				
0,0000	8,822	8,861	8,900	8,940	8,980
0,0503	8,436	8,472	8,508	8,544	8,581
0,1010	8,040	8,073	8,105	8,138	8,171
0,2003	7,556	7,584	7,614	7,643	7,672
0,2996	7,176	7,202	7,228	7,254	7,280
0,5007	6,653	6,675	6,697	6,720	6,742
0,5994	6,490	6,510	6,532	6,553	6,575
0,7946	6,194	6,213	6,233	6,252	6,272
0,8989	6,075	6,093	6,112	6,131	6,149
1,0000	5,962	5,980	5,998	6,016	6,034

Tabela 4.11. (nastavak)

$x_{JT}$	$\alpha_p \cdot 10^4 / K^{-1}$				
	$T / K$				
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + $\gamma$ BL					
0,0000	8,684	8,722	8,760	8,799	8,838
0,0499	8,070	8,105	8,139	8,171	8,203
0,0987	7,703	7,733	7,763	7,793	7,823
0,1859	7,161	7,187	7,213	7,239	7,265
0,3029	6,676	6,698	6,721	6,744	6,766
0,4012	6,543	6,567	6,585	6,607	6,632
0,4985	6,167	6,186	6,206	6,225	6,244
0,6954	5,859	5,876	5,893	5,911	5,928
0,9013	5,607	5,623	5,639	5,655	5,671
1,0000	5,520	5,535	5,550	5,566	5,581
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + $\gamma$ VL					
0,0000	8,934	8,974	9,014	9,055	9,096
0,0508	8,457	8,491	8,528	8,564	8,602
0,0994	8,116	8,148	8,181	8,213	8,250
0,2008	7,297	7,324	7,351	7,378	7,405
0,2996	6,855	6,879	6,902	6,926	6,950
0,5008	6,212	6,233	6,252	6,271	6,291
0,6000	6,042	6,060	6,079	6,097	6,116
0,7997	5,709	5,726	5,742	5,759	5,775
0,9001	5,623	5,638	5,655	5,671	5,687
1,0000	5,500	5,515	5,531	5,546	5,561
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + PC					
0,0000	8,822	8,861	8,900	8,940	8,980
0,0491	8,194	8,226	8,261	8,295	8,330
0,1001	7,944	7,975	8,007	8,040	8,072
0,1991	7,371	7,399	7,426	7,454	7,482
0,3000	6,943	6,968	6,992	7,016	7,041
0,4988	6,358	6,379	6,399	6,420	6,440
0,5972	6,145	6,164	6,183	6,202	6,221
0,7957	5,789	5,806	5,823	5,840	5,857
0,8999	5,611	5,627	5,642	5,658	5,675
1,0000	5,500	5,515	5,531	5,546	5,561



**Slika 4.12.** Termički koeficijenti širenja ( $\alpha_p$ ) ispitivanih binarnih sistema na različitim temperaturama.

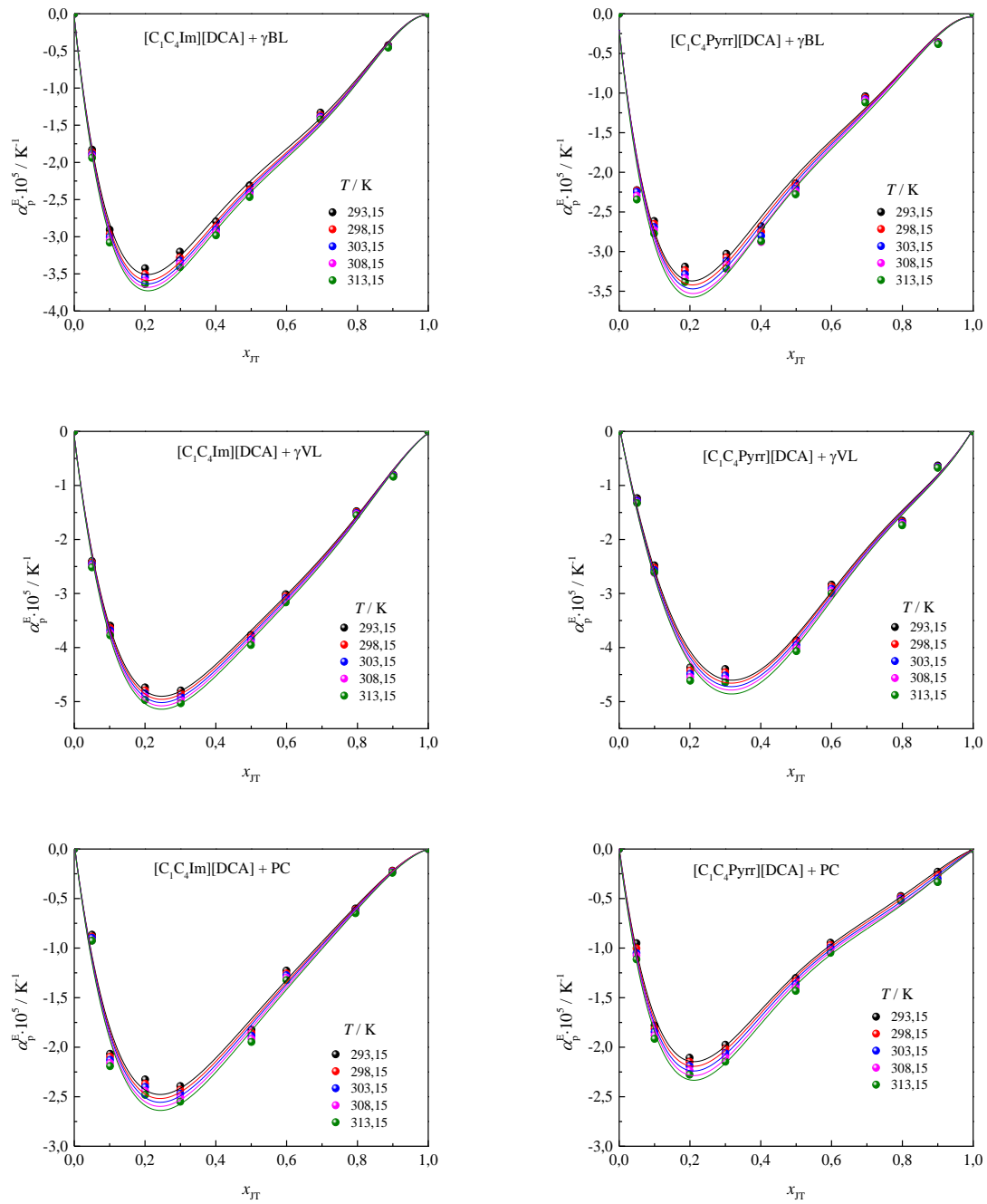


**Tabela 4.12.** Dodatni termički koeficijent širenja ( $\alpha_p^E$ ) ispitivanih binarnih smeša u opsegu temperatura  $T = (293,15 - 313,15)$  K i pri atmosferskom pritisku  $p = 0,1$  MPa.

$x_{JT}$	$\alpha_p^E \cdot 10^5 / K^{-1}$				
	$T / K$				
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + $\gamma$ BL					
0,0504	-1,829	-1,867	-1,891	-1,913	-1,940
0,1002	-2,906	-2,967	-3,003	-3,043	-3,079
0,2002	-3,425	-3,502	-3,547	-3,593	-3,638
0,2984	-3,202	-3,280	-3,322	-3,365	-3,411
0,4005	-2,796	-2,867	-2,906	-2,942	-2,982
0,4954	-2,309	-2,370	-2,401	-2,432	-2,467
0,6957	-1,331	-1,367	-1,385	-1,404	-1,423
0,8871	-0,423	-0,436	-0,442	-0,448	-0,455
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + $\gamma$ VL					
0,0500	-2,401	-2,431	-2,457	-2,493	-2,516
0,1017	-3,596	-3,640	-3,683	-3,728	-3,774
0,2001	-4,738	-4,794	-4,851	-4,910	-4,970
0,3010	-4,795	-4,851	-4,909	-4,968	-5,030
0,4993	-3,767	-3,812	-3,858	-3,905	-3,953
0,5974	-3,014	-3,051	-3,087	-3,125	-3,164
0,7974	-1,478	-1,496	-1,514	-1,532	-1,552
0,9014	-0,803	-0,811	-0,818	-0,832	-0,840
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + PC					
0,0503	-0,865	-0,885	-0,896	-0,923	-0,925
0,1010	-2,067	-2,097	-2,128	-2,160	-2,191
0,2003	-2,326	-2,370	-2,402	-2,442	-2,481
0,2996	-2,393	-2,430	-2,469	-2,510	-2,550
0,5007	-1,825	-1,854	-1,884	-1,916	-1,948
0,5994	-1,228	-1,257	-1,274	-1,299	-1,323
0,7946	-0,601	-0,613	-0,624	-0,636	-0,648
0,8989	-0,219	-0,224	-0,231	-0,234	-0,241

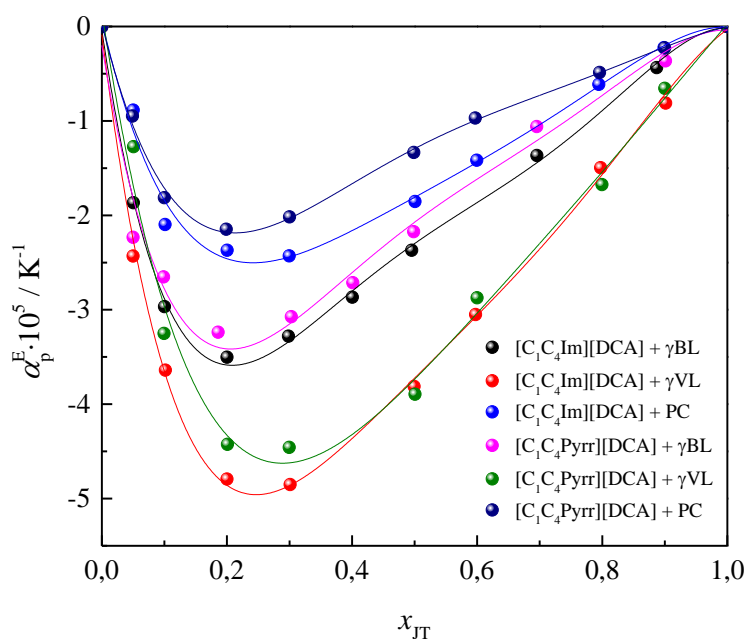
Tabela 4.12. (nastavak)

$\chi_{JT}$	$\alpha_p^E \cdot 10^5 / K^{-1}$				
	$T / K$				
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + $\gamma$ BL					
0,0499	-2,225	-2,232	-2,247	-2,297	-2,343
0,0987	-2,614	-2,652	-2,691	-2,729	-2,773
0,1859	-3,191	-3,238	-3,286	-3,336	-3,385
0,3029	-3,028	-3,073	-3,120	-3,168	-3,216
0,4012	-1,060	-1,066	-1,132	-1,162	-1,167
0,4985	-2,140	-2,173	-2,207	-2,241	-2,278
0,6954	-1,041	-1,060	-1,080	-1,093	-1,120
0,9013	-0,358	-0,364	-0,370	-0,375	-0,383
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + $\gamma$ VL					
0,0508	-1,236	-1,272	-1,282	-1,315	-1,326
0,0994	-1,610	-1,649	-1,688	-1,728	-1,732
0,2008	-4,367	-4,426	-4,486	-4,548	-4,612
0,2996	-4,398	-4,458	-4,519	-4,582	-4,647
0,5008	-3,865	-3,895	-3,952	-4,009	-4,066
0,6000	-2,836	-2,874	-2,914	-2,954	-2,995
0,7997	-1,652	-1,674	-1,695	-1,715	-1,737
0,9001	-0,633	-0,655	-0,656	-0,666	-0,674
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + PC					
0,0491	-2,611	-2,664	-2,687	-2,723	-2,750
0,1001	-1,781	-1,814	-1,847	-1,881	-1,916
0,1991	-2,107	-2,148	-2,190	-2,233	-2,278
0,3000	-1,976	-2,017	-2,059	-2,102	-2,146
0,4988	-1,303	-1,334	-1,365	-1,398	-1,431
0,5972	-0,946	-0,970	-0,996	-1,022	-1,048
0,7957	-0,475	-0,487	-0,499	-0,512	-0,525
0,8999	-0,539	-0,547	-0,558	-0,566	-0,569



**Slika 4.13.** Dodatni termički koeficijenti širenja ( $\alpha_p^E$ ) ispitivanih binarnih sistema na različitim temperaturama.

Sa **Slike 4.13** se vidi da su vrednosti dodatnog termičkog koeficijenta širenja negativne za sve ispitivane sisteme u celom opsegu molskih udela i na svim temperaturama. Na **Slici 4.14** su upoređenje vrednosti  $\alpha_p^E$  za sve ispitivane sisteme na 25 °C. Pozitivne vrednosti  $\alpha_p^E$  ukazuju na samoasocijaciju pojedinih komponenata smeše [142]. S druge strane, interakcije između jona i rastvarača i odsustvo vodoničnog vezivanja između molekula rastvarača uzrokuju negativnu vrednost dodatnog termičkog koeficijenta širenja. Vidi se da su vrednosti  $\alpha_p^E$  najnegativnije u slučaju  $\gamma$ -valerolaktona što opet sugerise da su u ovom rastvaraču međumolekulske interakcije slabije u poređenju sa druga dva rastvarača. Ovi zaključci su u skladu sa ranije diskutovanim vrednostima dodatne molarne zapremine.



**Slika 4.14.** Poređenje dodatnog termičkog koeficijenta širenja ( $\alpha_p^E$ ) ispitivanih binarnih sistema na  $T = 298,15$  K.

### IV.1.2. Viskoznost ispitivanih binarnih sistema

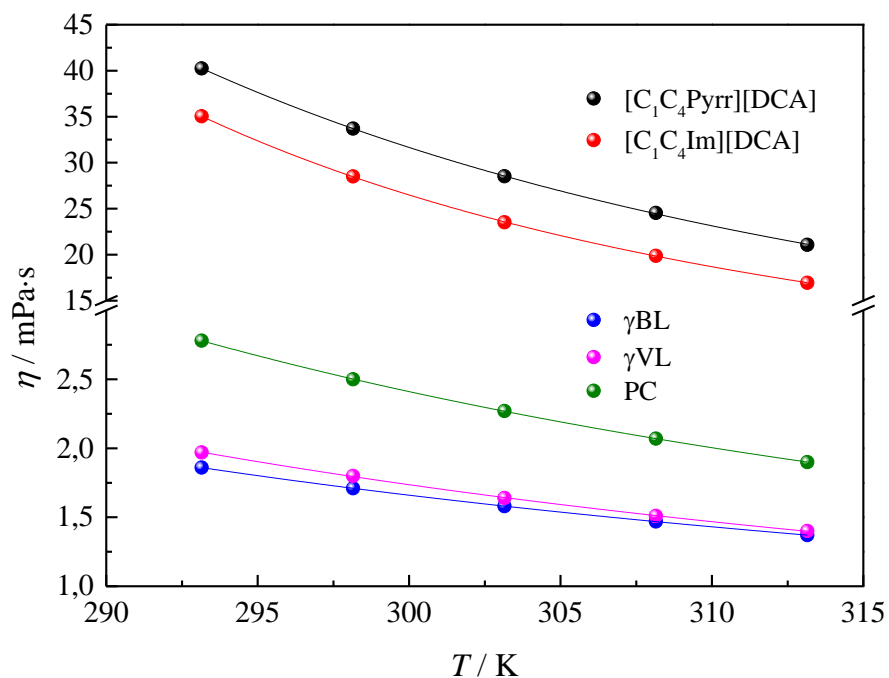
Viskoznost jonskih tečnosti i molekulskih rastvarača merena je u temperaturnom opsegu  $T = (293,15 - 313,15)$  K, a izmerene vrednosti su prikazane u **Tabeli 4.13** i na **Slici 4.15**.

**Tabela 4.13.** Dinamičke viskoznosti ( $\eta$ ) ispitivanih jonskih tečnosti i molekulskih rastvarača u temperaturnom opsegu  $T = (293,15 - 313,15)$  K i pri atmosferskom pritisku  $p = 0,1$  MPa.

T / K	$\eta$ / (mPa·s)				
	[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA]	[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA]	$\gamma$ BL	$\gamma$ VL	PC
293,15	40,25	35,04	1,86	1,97	2,78
298,15	33,71	28,50	1,71	1,80	2,50
303,15	28,53	23,52	1,58	1,64	2,27
308,15	24,53	19,87	1,47	1,51	2,07
313,15	21,07	16,95	1,37	1,40	1,90

Relativna standardna nesigurnost:  $u(\eta) = 1\%$ ,  $u(p) = 1,5\%$ .

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



**Slika 4.15.** Eksperimentalne vrednosti dinamičke viskoznosti ( $\eta$ ) jonskih tečnosti i molekulskih rastvarača u temperaturnom opsegu  $T = (293,15 - 313,15)$  K.

Vrednosti dinamičke viskoznosti su fitovane *Vogel-Fulcher-Tammann*-ovom (VFT) jednačinom:

$$\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (4.21)$$

gde je  $\eta$  viskoznost,  $T$  temperatura u kelvinima, a  $\eta_0$ ,  $B$  i  $T_0$  su koeficijenti VFT jednačine čije su vrednosti date u **Tabeli 4.14** zajedno sa standardnom devijacijom fita izračunatom upotrebom jednačine 4.22.

$$\sigma_\eta = \left( \frac{\sum (\eta_i^{\text{exp}} - \eta_i^{\text{cal}})^2}{n - v} \right)^{0.5} \quad (4.22)$$

gde  $n$  predstavlja broj eksperimentalnih tačaka, a  $v$  broj promenljivih.

**Tabela 4.14.** Parametri fita viskoznosti VFT jednačinom u funkciji temperature  $T = (293,15 - 313,15)$  K za ispitivane jonske tečnosti i molekulske rastvarače.

Komponenta	$10^{-1} \cdot \eta_0 / (\text{mPa} \cdot \text{s})$	$10^2 \cdot B / (\text{K})$	$T_0 / (\text{K})$	$\sigma / (\text{mPa} \cdot \text{s})$
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA]	1,61	8,34	141,99	0,13
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA]	4,83	4,20	195,19	0,09
$\gamma$ BL	1,52	3,60	149,14	0,01
$\gamma$ VL	0,98	4,63	138,66	0,01
PC	1,45	3,98	157,99	0,02

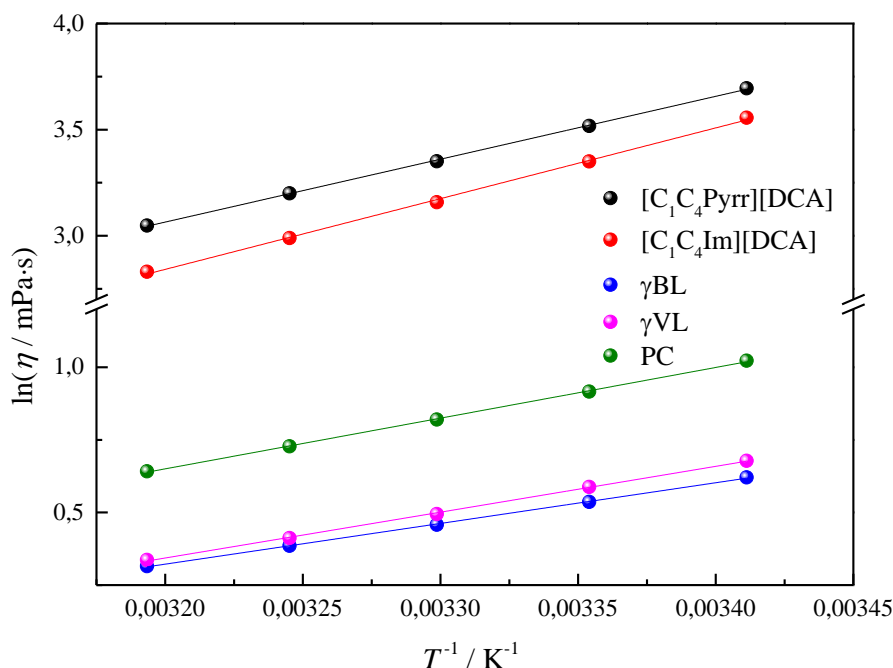
Na **Slici 4.16** prikazana je viskoznost u logaritamskom obliku u funkciji recipročne temperature. Podaci su fitovani *Arrhenius*-ovom jednačinom:

$$\ln(\eta) = \ln(\eta_\infty) + \frac{E_\eta}{RT} \quad (4.23)$$

gde  $\eta_\infty$  predstavlja viskoznost na beskonačnoj temperaturi,  $E_\eta$  je energija aktivacije viskoznog toka a  $R$  univerzalna gasna konstanta. Parametri fita dati su u **Tabeli 4.15**.

**Tabela 4.15.** Parametri fita *Arrhenius*-ovom jednačinom u opsegu temperatura  $T = (293,15 - 313,15)$  K za ispitivane jonske tečnosti i molekulske rastvarače.

Komponenta	$10^{-2} \cdot \eta_\infty / (\text{mPa} \cdot \text{s})$	$E_\eta / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$R^2$
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA]	0,16	24,62	0,999
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA]	0,04	27,70	0,998
$\gamma$ BL	1,56	11,65	0,999
$\gamma$ VL	0,90	13,11	0,999
PC	0,72	14,51	0,999

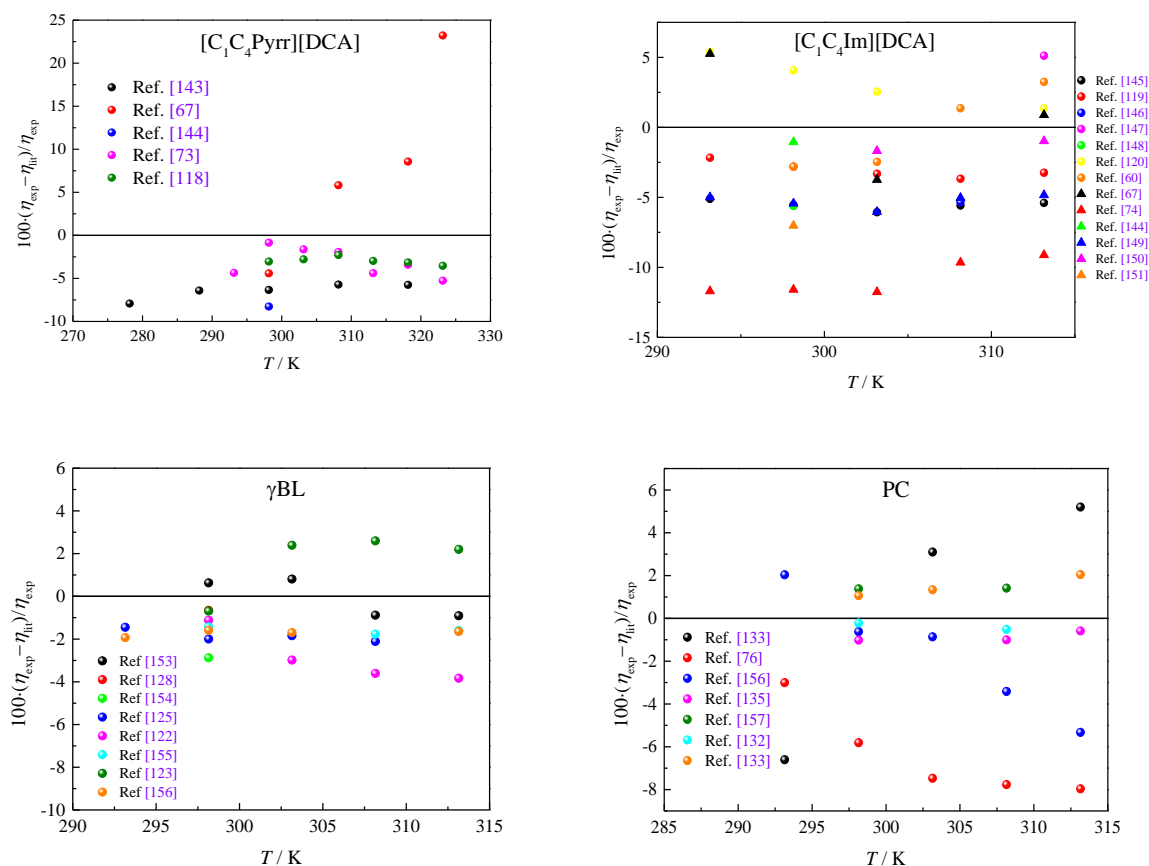


**Slika 4.16.** Zavisnost logaritma viskoznosti od recipročne temperature u opsegu  $T = (293,15 - 313,15) \text{ K}$ .

Na **Slici 4.15** i **Slici 4.16** može se uočiti da viskoznost svih ispitivanih tečnosti opada s temperaturom. Na vrednost dinamičke viskoznosti utiču s jedne strane oblik i veličina molekula i jona, a s druge strane jačina međumolekulskih interakcija. Jonska tečnost s pirolidinium katjonom je nešto viskoznija u odnosu na jonsku tečnost s imidazolijum katjonom, dok je  $E_\eta$ , energija aktivacije viskoznog toka (nagib prave – **Slika 4.16**) nešto veća u slučaju jonske tečnosti [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Im][DCA].

U slučaju molekulskih rastvarača viskoznost opada u nizu  $PC > \gamma VL > \gamma BL$  što je u skladu s tvrdnjom da su međumolekulske interakcije najjače u propilen karbonatu. Iako je prilikom tumačenja volumetrijskih rezultata rečeno da su međumolekulske interakcije nešto jače u  $\gamma BL$  nego u  $\gamma VL$ , veća viskoznost  $\gamma$ -valerolaktona 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  $\gamma BL$  i  $\gamma VL$  se praktično izjednačavaju [136]. Vrednosti  $E_\eta$  su nešto veće u slučaju  $\gamma VL$  i može se uočiti izuzetno dobro slaganje sa vrednostima koje su Aparicio i saradnici dobili za iste rastvarače [136].

Na **Slici 4.17** prikazano je poređenje eksperimentalnih i literaturnih vrednosti dinamičkih viskoznosti ispitivanih jonskih tečnosti i molekulskih rastvarača na različitim temperaturama.



**Slika 4.17.** Relativna devijacija između eksperimentalnih i literaturnih vrednosti dinamičkih viskoznosti jonskih tečnosti i organskih rastvarača na različitim temperaturama.

Na **Slici 4.17** se vidi odlično slaganje eksperimentalnih vrednosti viskoznosti sa literaturnim podacima. U slučaju jonske tečnosti [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Pyrr][DCA] vrednosti u radovima *Nazet* i saradnika [143], odnosno *McHale* i saradnika [144] odstupaju za nešto više od 5%. Najveće odstupanje je u radu *Sánchez* i saradnika gde odstupanje ide i do 20% [67], a kod istih autora primećeno je veliko odstupanje i u slučaju gustina ove jonske tečnosti. Devijacija od literaturnih vrednosti za [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Im][DCA] je u granicama od oko 5% dok su veća odstupanja u radu *Carvalho* i saradnika [74] gde, takođe, postoji i veliko odstupanje izmerenih gustina.

U slučaju molekularnih rastvarača devijacija je do 5% osim u slučaju propilen karbonata gde je odstupanje u radu *Pires* i saradnika [133] preko 5%, a takođe i u jednom od naših prethodnih radova [76] gde je korišćena drugačija aparatura. Viskoznost  $\gamma$ -valerolaktona merili su *Aparicio* i saradnici [133], a devijacija je 1,5 – 3,5% u ispitivanom opsegu temperatura.

Dinamička viskoznost binarnih smeša jonskih tečnosti i molekularnih rastvarača merena je u opsegu temperatura  $T = (293,15 - 313,15)$  K, a dobijene vrednosti prikazane su u **Tabeli 4.16** i na **Slici 4.18**.

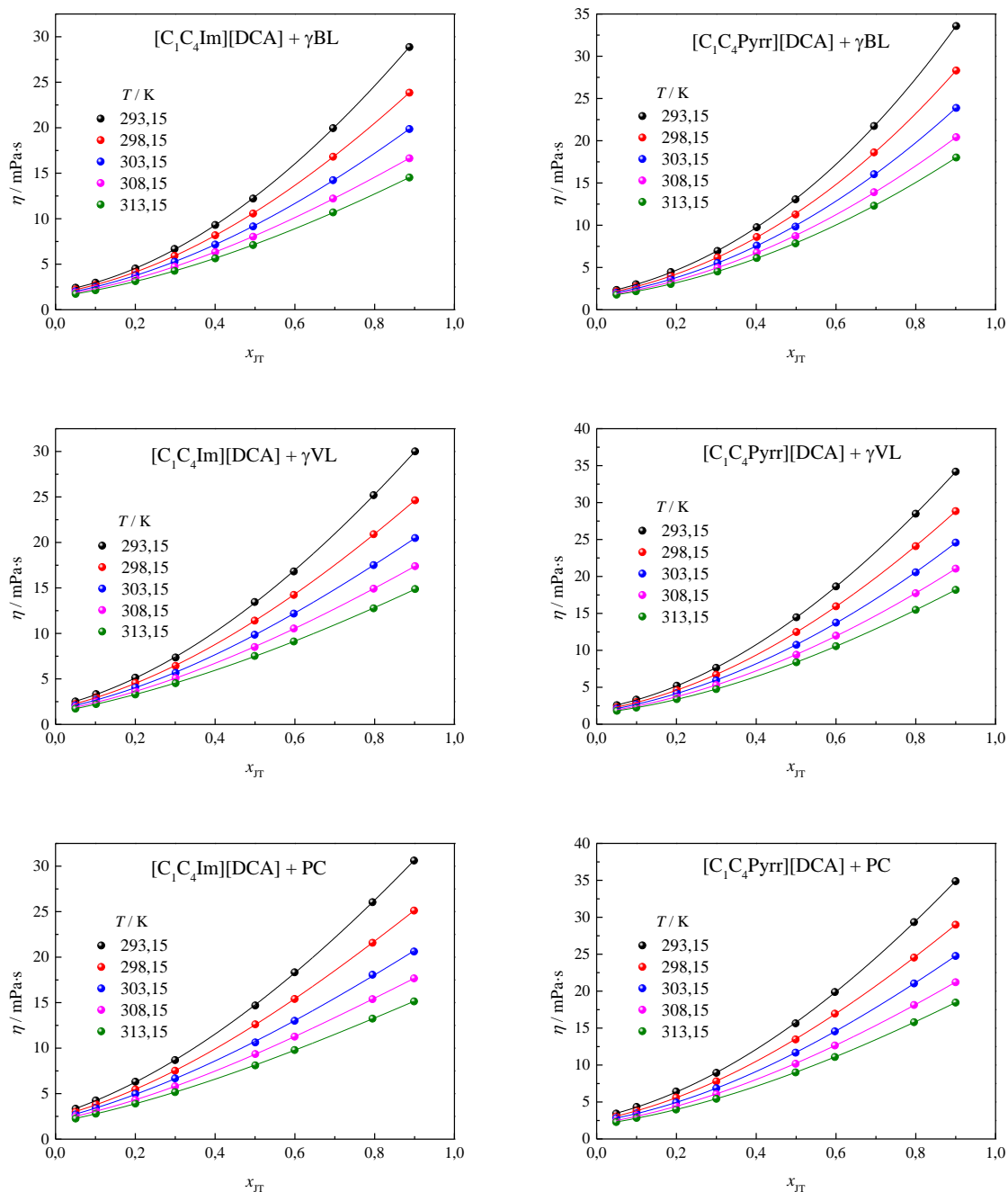


**Tabela 4.16.** Dinamička viskoznost ( $\eta$ ) binarnih smeša jonskih tečnosti i molekularnih rastvarača u temperaturnom opsegu  $T = (293,15 - 313,15)$  K i na atmosferskom pritisku  $p = 0,1$  MPa.

$x_{JT}$	$\eta / (\text{mPa}\cdot\text{s})$				
	$T / \text{K}$				
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + $\gamma$ BL					
0,0504	2,42	2,22	2,03	1,88	1,74
0,1002	2,97	2,72	2,50	2,31	2,14
0,2002	4,53	4,16	3,81	3,47	3,14
0,2984	6,68	5,92	5,27	4,73	4,27
0,4005	9,31	8,18	7,16	6,33	5,64
0,4954	12,22	10,57	9,15	8,02	7,11
0,6957	19,95	16,81	14,23	12,22	10,69
0,8871	28,87	23,85	19,86	16,64	14,53
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + $\gamma$ VL					
0,0500	2,52	2,24	2,08	1,87	1,73
0,1017	3,33	2,99	2,70	2,45	2,24
0,2001	5,14	4,58	4,09	3,64	3,29
0,3010	7,35	6,43	5,67	5,08	4,53
0,4993	13,45	11,41	9,86	8,51	7,53
0,5974	16,81	14,23	12,18	10,54	9,11
0,7974	25,19	20,90	17,51	14,92	12,76
0,9014	30,01	24,63	20,48	17,39	14,88
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + PC					
0,0503	3,34	3,01	2,71	2,51	2,26
0,1010	4,25	3,84	3,44	3,09	2,80
0,2003	6,31	5,46	4,98	4,31	3,91
0,2996	8,69	7,52	6,68	5,80	5,17
0,5007	14,69	12,62	10,63	9,35	8,11
0,5994	18,33	15,40	13,01	11,26	9,79
0,7946	26,04	21,58	18,07	15,38	13,24
0,8989	30,62	25,12	20,62	17,67	15,14

Tabela 4.16. (nastavak)

$\chi_{JT}$	$\eta / (\text{mPa}\cdot\text{s})$				
	$T / \text{K}$				
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + $\gamma$ BL					
0,0499	2,34	2,16	2,01	1,88	1,78
0,0987	3,01	2,76	2,54	2,34	2,18
0,1859	4,46	4,02	3,64	3,31	3,04
0,3029	6,96	6,19	5,53	4,97	4,52
0,4012	9,76	8,61	7,59	6,77	6,12
0,4985	13,06	11,27	9,84	8,71	7,85
0,6954	21,74	18,62	16,03	13,90	12,31
0,9013	33,58	28,31	23,88	20,42	18,01
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + $\gamma$ VL					
0,0508	2,58	2,30	2,11	1,92	1,81
0,0994	3,33	2,99	2,70	2,46	2,25
0,2008	5,21	4,61	4,21	3,76	3,39
0,2996	7,63	6,70	5,93	5,29	4,75
0,5008	14,47	12,48	10,75	9,40	8,38
0,6000	18,65	15,96	13,75	11,99	10,56
0,7997	28,49	24,10	20,56	17,73	15,48
0,9001	34,18	28,84	24,58	21,05	18,18
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + PC					
0,0491	3,43	3,04	2,81	2,44	2,28
0,1001	4,33	3,87	3,46	3,13	2,84
0,1991	6,42	5,61	4,94	4,45	3,98
0,3000	8,95	7,80	6,86	6,07	5,43
0,4988	15,64	13,47	11,68	10,18	9,01
0,5972	19,88	16,96	14,55	12,65	11,09
0,7957	29,35	24,54	21,04	18,13	15,80
0,8999	34,88	28,99	24,77	21,21	18,46



**Slika 4.18.** Dinamička viskoznost ( $\eta$ ) binarnih smeša u temperaturnom opsegu  $T = (293,15 - 313,15)$

Devijacija viskoznosti  $\Delta\eta$  izračunata je pomoću jednačine 4.24

$$\Delta\eta = \eta - (x_1\eta_1 + x_2\eta_2) \quad (4.24)$$

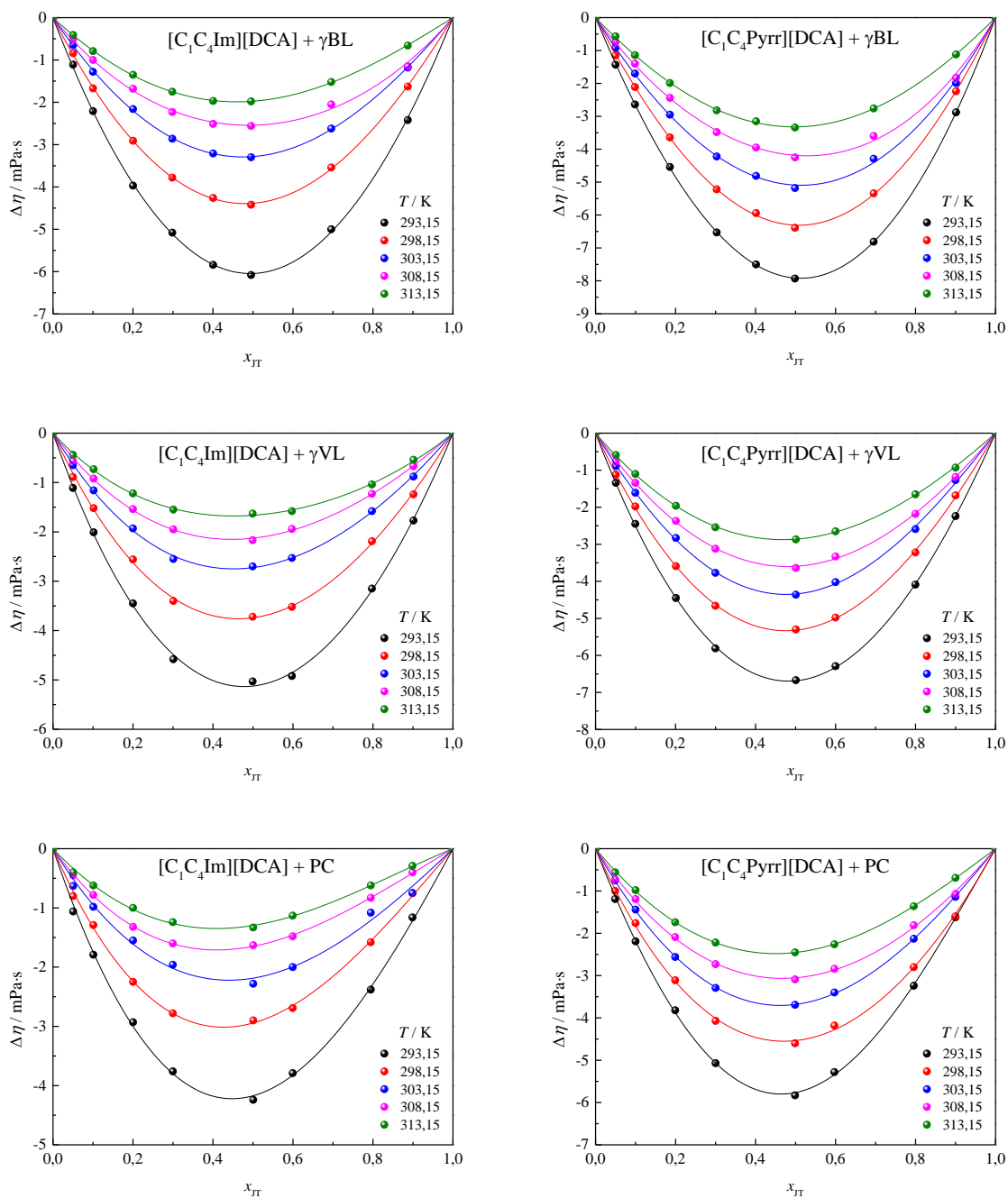
gde su  $x_1$  i  $x_2$  molski udeli jonske tečnosti i molekuskog rastvarača, a  $\eta$ ,  $\eta_1$  i  $\eta_2$  viskoznosti smeše, jonske tečnosti i molekuskog rastvarača. Izračunate vrednosti date su u **Tabeli 4.17** i prikazane na **Slici 4.19**.

**Tabela 4.17.** Devijacija viskoznosti binarnih smeša jonskih tečnosti i molekulskih rastvarača u temperaturnom opsegu  $T = (293,15 - 313,15)$  K i na atmosferskom pritisku  $p = 0,1$  MPa.

$x_{JT}$	$\Delta\eta / (\text{mPa}\cdot\text{s})$				
	$T / \text{K}$				
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + $\gamma$ BL					
0,0504	-1,11	-0,84	-0,65	-0,51	-0,41
0,1002	-2,21	-1,67	-1,28	-1,00	-0,79
0,2002	-3,97	-2,91	-2,16	-1,68	-1,35
0,2984	-5,08	-3,78	-2,86	-2,23	-1,75
0,4005	-5,84	-4,26	-3,21	-2,51	-1,97
0,4954	-6,08	-4,42	-3,30	-2,56	-1,98
0,6957	-5,00	-3,54	-2,62	-2,05	-1,52
0,8871	-2,42	-1,63	-1,18	-1,15	-0,66
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + $\gamma$ VL					
0,0500	-1,11	-0,89	-0,65	-0,56	-0,44
0,1017	-2,01	-1,52	-1,16	-0,92	-0,73
0,2001	-3,45	-2,56	-1,93	-1,54	-1,22
0,3010	-4,58	-3,40	-2,55	-1,95	-1,55
0,4993	-5,03	-3,72	-2,70	-2,17	-1,63
0,5974	-4,92	-3,52	-2,53	-1,94	-1,58
0,7974	-3,15	-2,19	-1,58	-1,23	-1,04
0,9014	-1,77	-1,24	-0,88	-0,67	-0,54
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + PC					
0,0503	-1,06	-0,80	-0,63	-0,45	-0,40
0,1010	-1,79	-1,29	-0,98	-0,78	-0,62
0,2003	-2,93	-2,25	-1,55	-1,32	-1,00
0,2996	-3,76	-2,78	-1,96	-1,60	-1,24
0,5007	-4,24	-2,90	-2,28	-1,63	-1,33
0,5994	-3,79	-2,69	-2,00	-1,48	-1,13
0,7946	-2,38	-1,58	-1,08	-0,83	-0,62
0,8989	-1,16	-0,75	-0,75	-0,40	-0,29

Tabela 4.17. (nastavak)

$x_{JT}$	$\Delta\eta / (\text{mPa}\cdot\text{s})$				
	$T / \text{K}$				
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + $\gamma$ BL					
0,0499	-1,43	-1,15	-0,92	-0,74	-0,57
0,0987	-2,64	-2,11	-1,70	-1,40	-1,14
0,1859	-4,54	-3,64	-2,95	-2,44	-1,99
0,3029	-6,53	-5,22	-4,22	-3,48	-2,82
0,4012	-7,50	-5,94	-4,81	-3,95	-3,15
0,4985	-7,93	-6,39	-5,18	-4,25	-3,34
0,6954	-6,81	-5,34	-4,29	-3,60	-2,76
0,9013	-2,88	-2,24	-1,99	-1,83	-1,12
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + $\gamma$ VL					
0,0508	-1,34	-1,12	-0,89	-0,76	-0,59
0,0994	-2,45	-1,98	-1,61	-1,34	-1,10
0,2008	-4,45	-3,59	-2,83	-2,37	-1,96
0,2996	-5,81	-4,66	-3,77	-3,12	-2,54
0,5008	-6,67	-5,30	-4,36	-3,64	-2,87
0,6000	-6,29	-4,98	-4,02	-3,33	-2,65
0,7997	-4,09	-3,22	-2,59	-2,18	-1,65
0,9001	-2,24	-1,68	-1,27	-1,18	-0,93
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + PC					
0,0491	-1,19	-1,00	-0,75	-0,73	-0,56
0,1001	-2,19	-1,76	-1,44	-1,19	-0,98
0,1991	-3,82	-3,11	-2,56	-2,09	-1,74
0,3000	-5,07	-4,07	-3,29	-2,73	-2,22
0,4988	-5,83	-4,60	-3,69	-3,09	-2,45
0,5972	-5,28	-4,18	-3,40	-2,84	-2,26
0,7957	-3,24	-2,80	-2,13	-1,81	-1,36
0,8999	-1,62	-1,60	-1,14	-1,07	-0,69

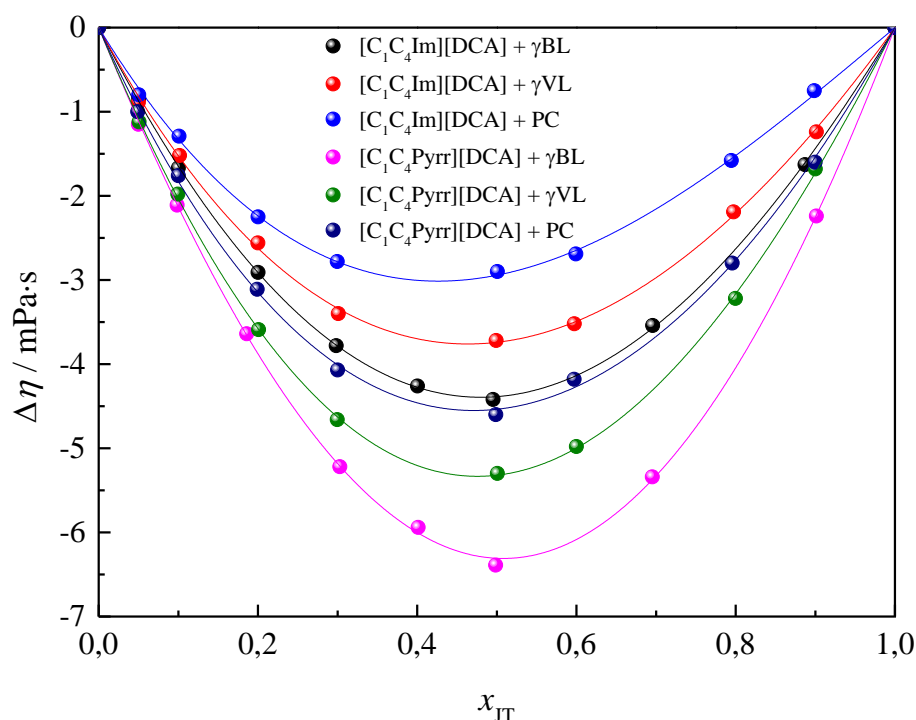


**Slika 4.19.** Devijacija viskoznosti ( $\Delta\eta$ ) binarnih smeša u temperaturnom opsegu  $T = (293,15 - 313,15) K$

Na **Slici 4.19** se uočava da su vrednosti devijacije viskoznosti negativne za sve ispitivane sisteme u celom opsegu molskih udela sa minimumom na  $x_{JT} \approx 0,5$ . S druge strane vrednosti  $\Delta\eta$  rastu sa povećanjem temperature za sve ispitivane sisteme, dok se pozicija minimuma ne menja značajno s temperaturom. Na **Slici 4.20** upoređene su vrednosti  $\Delta\eta$  za sve ispitivane sisteme na 298,15 K. 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, 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 [158].

Vrednosti devijacija viskoznosti su veće na višim temperaturama, a to se objašnjava slabljenjem jon-dipol interakcija pri povećanju temperature.

U slučaju ispitivanih sistema negativnije vrednosti devijacije viskoznosti se opažaju za sisteme sa  $[C_1C_4\text{Im}]^+$  katjonom u odnosu na  $[C_1C_4\text{Im}]^+$ . S druge strane u slučaju molekulskih rastvarača devijacija viskoznosti opada u nizu  $PC > \gamma\text{VL} > \gamma\text{BL}$ , što može biti posledica nešto jačih interakcija između molekula PC u odnosu na laktone, kao i oblika molekula. Bočna metil grupa koja je prisutna u strukturi PC i  $\gamma\text{VL}$  takođe doprinosi povećanju vrednosti  $\Delta\eta$  u odnosu na GBL.



**Slika 4.20.** Poređenje vrednosti devijacije viskoznosti ( $\Delta\eta$ ) binarnih smeša na  $T = 298,15$  K.

Dodatna Gibsova energija viskoznog toka računata je jednačinom (4.25):

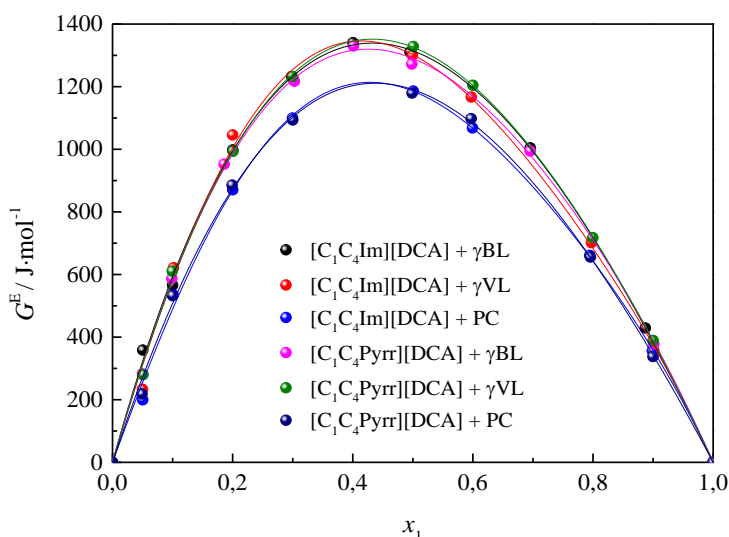
$$\frac{G^E}{RT} = \left[ \ln\left(\frac{\eta V}{\eta_2 V_2}\right) - x_1 \ln\left(\frac{\eta_1 V_1}{\eta_2 V_2}\right) \right] \quad (4.25)$$

gde je  $V$  molarna zapremina smeše, računata po formuli:

$$V = \frac{x_1 M_1 + (1 - x_1) M_2}{d} \quad (4.26)$$

$x_1$  je molski udeo jonske tečnosti,  $V_1$  i  $V_2$  su molarne zapremine čiste jonske tečnosti i rastvarača,  $\eta_1$  i  $\eta_2$  su viskoznosti čiste jonske tečnosti i molekuskog rastvarača.

Vrednosti dodatne Gibsove energije za viskozni tok izračunate su na  $T = 298,15$  K i predstavljene na **Slici 4.21**.



**Slika 4.21.** Poređenje vrednosti dodatne Gibsove funkcije viskoznog toka binarnih smeša na  $T = 298,15$  K.

$G^E$  pokazuje maksimalnu vrednost pri molskom udelu oko  $x = 0,5$  za sve ispitivane binarne sisteme. To je u skladu sa prethodnim tvrdnjama da su pri tom sastavu privlačne interakcije između molekula rastvarača i jona najizraženije. Termodinamički parametri za viskozni tok  $\Delta G^*$ ,  $\Delta H^*$  i  $\Delta S^*$  izračunati su korišćenjem jednačine (4.27):

$$\ln\left(\frac{\eta V}{h N_A}\right) = \frac{\Delta H^*}{RT} - \frac{\Delta S^*}{R} \quad (4.27)$$

gde su:  $\eta$  viskoznost jonske tečnosti,  $h$ ,  $N_A$  i  $V$  su Plankova konstanta, Avogadrov broj i molarna zapremina.

Nagib prave koja predstavlja zavisnost  $\ln(\eta V / h N_A)$  od  $1/T$  je jednak  $\Delta H^*/R$ , a odsečak je jednak  $-\Delta S^*/R$ . Fitovanjem metodom najmanjih kvadrata, aktivacioni parametri  $\Delta H^*$  i  $\Delta S^*$  su izračunati za ispitivane sisteme i prikazani u **Tabeli 4.18**.



**Tabela 4.18.** Aktivacioni parametri  $\Delta H^*$  i  $\Delta S^*$  za ispitivane sisteme.

$x_{JT}$	$\Delta H^* / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^* / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$x_{JT}$	$\Delta H^* / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^* / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
	[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + $\gamma$ BL			[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + $\gamma$ BL	
0,0000	11,01	-0,184	0,0000	11,01	-0,184
0,0504	11,96	-0,183	0,0499	9,86	-0,190
0,1002	11,91	-0,186	0,0987	11,82	-0,186
0,2002	13,39	-0,185	0,1859	14,05	-0,183
0,2984	16,56	-0,178	0,3029	16,02	-0,181
0,4005	18,71	-0,175	0,4012	17,43	-0,180
0,4954	20,24	-0,172	0,4985	19,02	-0,177
0,6957	23,44	-0,167	0,6954	21,40	-0,175
0,8871	26,01	-0,162	0,9013	23,60	-0,172
1,0000	27,25	-0,160	1,0000	24,20	-0,172
	[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + $\gamma$ VL			[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + $\gamma$ VL	
0,0000	12,50	-0,181	0,0000	12,50	-0,181
0,0500	13,60	-0,179	0,0508	12,95	-0,182
0,1017	14,41	-0,179	0,0994	14,29	-0,180
0,2001	16,56	-0,176	0,2008	15,67	-0,180
0,3010	17,85	-0,176	0,2996	17,51	-0,177
0,4993	21,70	-0,169	0,5008	20,54	-0,174
0,5974	22,81	-0,167	0,6000	21,28	-0,174
0,7974	25,45	-0,163	0,7997	22,89	-0,173
0,9014	26,29	-0,162	0,9001	23,66	-0,172
1,0000	27,25	-0,160	1,0000	24,20	-0,172
	[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + PC			[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + PC	
0,0000	13,84	-0,178	0,0000	13,84	-0,178
0,0503	14,05	-0,179	0,0491	15,20	-0,176
0,1010	15,39	-0,177	0,1001	15,56	-0,177
0,2003	17,65	-0,174	0,1991	17,58	-0,174
0,2996	19,28	-0,172	0,3000	18,55	-0,175
0,5007	22,21	-0,167	0,4988	20,63	-0,174
0,5994	23,44	-0,166	0,5972	21,84	-0,172
0,7946	25,37	-0,163	0,7957	23,10	-0,172
0,8989	26,43	-0,161	0,8999	23,78	-0,172
1,0000	27,25	-0,160	1,0000	24,20	-0,172

U **Tabeli 4.18.** se vidi da promena entropije aktivacije viskoznog toka u sistemima sa većim udalom PC ima negativan predznak, odnosno da tokom viskoznog toka ovi sistemi postaju uređeniji.

### IV.1.3. Električna provodljivost ispitivanih binarnih sistema

#### IV.1.3.1. Električna provodljivost u celom opsegu molskih udela

Električna provodljivost jonskih tečnosti merena je u temperaturnom opsegu  $T = (293,15 - 313,15)$  K. U **Tabeli 4.19** predstavljene su izmerene vrednosti, zajedno sa vrednostima električne provodljivosti dostupnim u literaturi za ispitivane jonske tečnosti.

**Tabela 4.19.** Električna provodljivost jonskih tečnosti u temperaturnom opsegu  $T = (293,15 - 313,15)$  K i pri atmosferskom pritisku  $p = 0,1$  MPa.

$T / \text{K}$	$\kappa / (\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1})$			
	$[\text{C}_1\text{C}_4\text{Pyrr}][\text{DCA}]$	Literatura	$[\text{C}_1\text{C}_4\text{Im}][\text{DCA}]$	Literatura
293,15	11,23	-	9,72	-
298,15	13,17	11,90 [143]	11,71	11,39 [159] 10,52 [160]
303,15	15,27	-	13,90	-
308,15	17,54	16,08 [143]	16,29	14,83 [160]
313,15	19,97	-	18,86	-

Iz **Tabele 4.19** se može videti da je dostupno vrlo malo literaturnih podataka o električnoj provodljivosti ispitivanih jonskih tečnosti. U radu *Nazet* i saradnika [143] dostupni su podaci električne provodljivosti  $[\text{C}_1\text{C}_4\text{Pyrr}][\text{DCA}]$  za dve temperature koji odstupaju od vrednosti u ovoj disertaciji za nešto manje od 10%. U slučaju jonske tečnosti  $[\text{C}_1\text{C}_4\text{Im}][\text{DCA}]$  opaža se dobro slaganje sa vrednosti na 298,15 K u radu *Stoppa* i saradnika [159], dok su primetna značajna odstupanja od vrednosti u radu *Zech* i saradnika [160].

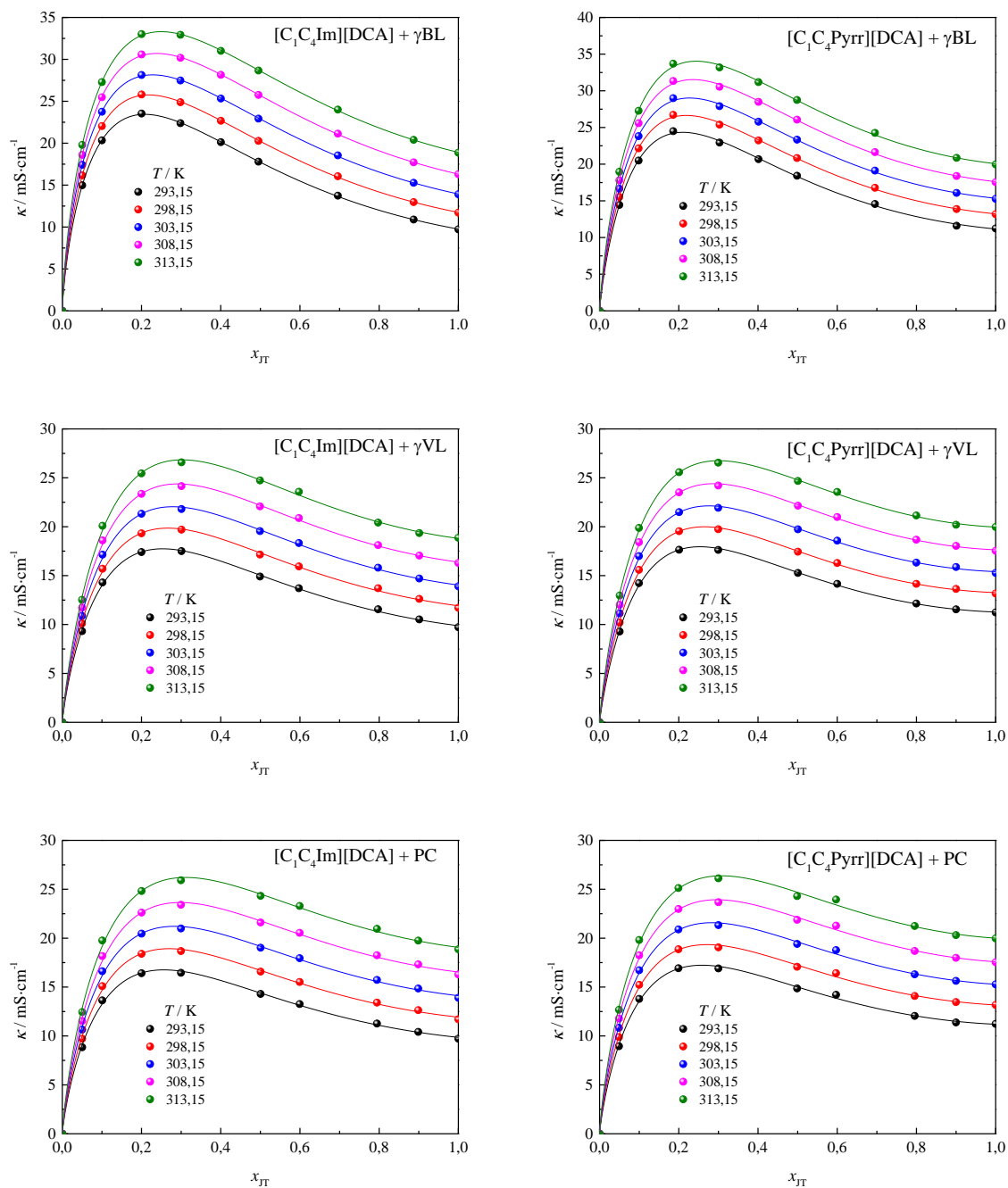
Električna provodljivost binarnih smeša jonskih tečnosti i molekulskih rastvarača prikazana je u **Tabeli 4.20** i na **Slici 4.22**.

**Tabela 4.20.** Električna provodljivost binarnih smeša jonskih tečnosti i molekulskih rastvarača u temperaturnom ospegu  $T = (293,15 - 313,15)$  K i na atmosferskom pritisku  $p = 0,1$  MPa.

$\kappa / (\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1})$					
$x_{\text{JT}}$	$T / \text{K}$				
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + $\gamma$ BL					
0,0504	14,98	16,16	17,42	18,61	19,79
0,1002	20,34	22,04	23,75	25,48	27,28
0,2002	23,53	25,81	28,14	30,58	33,01
0,2984	22,39	24,89	27,48	30,18	32,93
0,4005	20,12	22,67	25,33	28,16	31,01
0,4954	17,80	20,28	22,93	25,76	28,67
0,6957	13,74	16,06	18,54	21,14	24,01
0,8871	10,89	12,97	15,28	17,72	20,40
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + $\gamma$ VL					
0,0500	9,32	10,11	10,88	11,72	12,52
0,1017	14,30	15,70	17,14	18,60	20,09
0,2001	17,41	19,32	21,32	23,36	25,45
0,3010	17,50	19,70	21,81	24,15	26,58
0,4993	14,90	17,15	19,55	22,08	24,73
0,5974	13,71	15,94	18,33	20,88	23,57
0,7974	11,56	13,71	15,81	18,12	20,42
0,9014	10,52	12,62	14,70	17,05	19,35
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + PC					
0,0503	8,84	9,71	10,65	11,53	12,44
0,1010	13,64	15,10	16,62	18,17	19,76
0,2003	16,41	18,40	20,46	22,61	24,82
0,2996	16,46	18,68	20,99	23,41	25,92
0,5007	14,30	16,58	19,02	21,60	24,33
0,5994	13,26	15,52	17,95	20,54	23,29
0,7946	11,27	13,41	15,73	18,25	20,95
0,8989	10,42	12,64	14,85	17,32	19,75

Tabela 4.20. (nastavak)

$x_{JT}$	$\kappa / (\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1})$				
	$T / \text{K}$				
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + $\gamma$ BL					
0,0499	14,44	15,53	16,65	17,80	18,96
0,0987	20,49	22,15	23,82	25,59	27,27
0,1859	24,50	26,72	28,99	31,34	33,70
0,3029	22,94	25,39	27,90	30,55	33,19
0,4012	20,68	23,23	25,79	28,49	31,18
0,4985	18,42	20,83	23,34	26,06	28,75
0,6954	14,57	16,78	19,12	21,64	24,26
0,9013	11,61	13,88	16,08	18,38	20,85
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + $\gamma$ VL					
0,0508	9,28	10,20	11,14	12,01	12,96
0,0994	14,23	15,59	16,99	18,42	19,87
0,2008	17,64	19,54	21,49	23,51	25,57
0,2996	17,63	19,74	21,93	24,21	26,55
0,5008	15,27	17,44	19,73	22,15	24,68
0,6000	14,16	16,29	18,57	20,99	23,55
0,7997	12,15	14,16	16,33	18,67	21,15
0,9001	11,55	13,64	15,88	18,04	20,20
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + PC					
0,0491	8,95	9,88	10,84	11,78	12,67
0,1001	13,79	15,23	16,72	18,25	19,81
0,1991	16,92	18,86	20,89	22,98	25,13
0,3000	16,91	19,06	21,33	23,68	26,12
0,4988	14,86	17,07	19,41	21,88	24,30
0,5972	14,21	16,42	18,78	21,28	23,95
0,7957	12,05	14,09	16,30	18,69	21,24
0,8999	11,38	13,46	15,63	17,99	20,31



**Slika 4.22.** Električna provodljivost binarnih smeša jonskih tečnosti i molekulskih rastvarača na različitim temperaturama.

Eksperimentalne vrednosti električne provodljivosti ispitivanih sistema su fitovane empirijskom Casteel-Amis jednačinom [161]:

$$\kappa = \kappa_{\max} \left( \frac{x_1}{x_{1,\max}} \right)^n \exp \left[ m \left( x_1 - x_{1,\max} \right)^2 - n \left( \frac{x_1 - x_{1,\max}}{x_{1,\max}} \right) \right] \quad (4.28)$$

gde je  $\kappa_{\max}$  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 4.21**. Sa **Slike 4.22** 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 jonskih tečnosti.

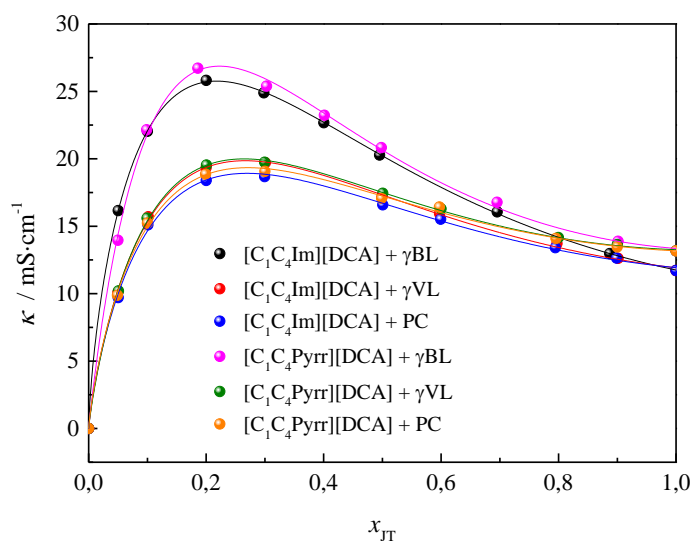
**Tabela 4.21.** Koeficijenti fita električne provodljivosti Casteel-Amis jednačinom

$T/(K)$	$x_{\max}$	$\kappa_{\max}/$ ( $mS \cdot cm^{-1}$ )	$n$	$m$	$r^2$	$\sigma$
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + $\gamma$ BL						
293,15	0,208	23,44	0,723	1,178	0,999	0,098
298,15	0,218	25,76	0,716	1,134	0,999	0,115
303,15	0,228	28,15	0,705	1,075	0,999	0,088
308,15	0,239	30,70	0,704	1,041	0,999	0,090
313,15	0,250	33,30	0,698	1,001	0,999	0,105
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + $\gamma$ VL						
293,15	0,253	17,741	0,829	1,293	0,998	0,121
298,15	0,266	19,854	0,829	1,255	0,998	0,111
303,15	0,278	22,042	0,832	1,228	0,998	0,108
308,15	0,291	24,376	0,833	1,198	0,998	0,122
313,15	0,303	26,838	0,843	1,190	0,998	0,131
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + PC						
293,15	0,256	16,758	0,809	1,294	0,998	0,112
298,15	0,269	18,924	0,806	1,246	0,998	0,091
303,15	0,283	21,212	0,797	1,175	0,998	0,108
308,15	0,297	23,645	0,799	1,136	0,998	0,088
313,15	0,311	26,207	0,797	1,084	0,998	0,123

Tabela 4.21. (nastavak)

$T/(K)$	$x_{max}$	$\kappa_{max}^l$ ( $mS \cdot cm^{-1}$ )	$n$	$m$	$r^2$	$\sigma$
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + $\gamma$ BL						
293,15	0,210	24,339	0,836	1,695	0,999	0,099
298,15	0,219	26,644	0,828	1,631	0,999	0,105
303,15	0,227	29,015	0,819	1,569	0,999	0,128
308,15	0,236	31,528	0,811	1,499	0,999	0,118
313,15	0,244	34,036	0,804	1,452	0,999	0,090
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + $\gamma$ VL						
293,15	0,253	17,95	0,878	1,647	0,999	0,100
298,15	0,264	19,99	0,863	1,557	0,999	0,141
303,15	0,276	22,13	0,849	1,469	0,999	0,088
308,15	0,288	24,40	0,844	1,400	0,999	0,084
313,15	0,301	26,75	0,835	1,320	0,999	0,098
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + PC						
293,15	0,259	17,23	0,823	1,477	0,998	0,131
298,15	0,271	19,34	0,809	1,382	0,998	0,118
303,15	0,284	21,57	0,799	1,298	0,998	0,122
308,15	0,296	23,93	0,792	1,230	0,998	0,110
313,15	0,308	26,37	0,794	1,193	0,998	0,100

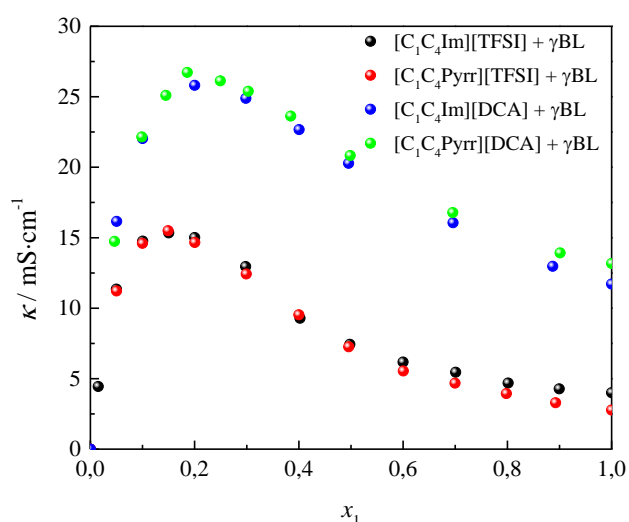
Na **Slici 4.23** upoređene su električne provodljivosti svih ispitivanih sistema na  $T = 298,15$  K.



**Slika 4.23.** Električna provodljivost binarnih mešava jonskih tečnosti i molekulskih rastvarača na 298,15 K.

Sa **Slike 4.23** može se uočiti da su vrednosti električne provodljivosti smeša ispitivanih jonskih tečnosti sa  $\gamma$ -butirolaktonom za oko 20% veće na  $x_{JT} = 0,2$  u odnosu sa sisteme sa  $\gamma$ -valerolaktonom i propilen karbonatom koje imaju približno iste vrednosti. Kako su fizičko-hemijska svojstva  $\gamma$ BL i  $\gamma$ VL vrlo slična, ova razlika provodljivosti binarnih smeša je jedan od presudnih faktora za izbor pogodnog elektrolita za primenu u baterijama. Na osnovu prethodnog razmatranja međumolekulskih interakcija iz volumetrijskih i viskozimetrijskih merenja, može se zaključiti da na veću električnu provodljivost sistema sa  $\gamma$ BL pre svega utiče oblik molekula rastvarača, odnosno odsustvo bočne metil grupe u ovom molekulu što omogućava bolju solvataciju i pokretljivost jona jonskih tečnosti kroz rastvor.

Radi ispitivanja uticaja katjona i anjona jonskih tečnosti na električnu provodljivost, na **Slici 4.24** prikazane su vrednosti provodljivosti na 298,15 K binarnih smeša  $\gamma$ -butirolaktona i pirolidinium i imidazolijum jonskih tečnosti sa DCA, odnosno TFSI anjonom [122,140].



**Slika 4.24.** Električna provodljivost binarnih smeša jonskih tečnosti i molekularnih rastvarača na 298,15 K.

Sa **Slike 4.24.** se vidi da zamena imidazolijum katjona pirolidiniumom ne utiče na električnu provodljivost ispitivanih sistema. Sa druge strane, zamena TFSI anjona dicijanamidom u značajnoj meri povećava provodljivost jonskih tečnosti i njihovih binarnih smeša. Vrednost električne provodljivosti [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Pyr][DCA] (13,17 mS·cm<sup>-1</sup> na 298,15 K) je skoro pet puta veća u odnosu na [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Pyr][TFSI] (2,77 mS·cm<sup>-1</sup> na 298,15 K [140]). S druge strane, provodljivost smeša sa  $\gamma$ BL pri molskim udelima gde se opaža maksimum provodljivosti je za oko 70% veća u slučaju dicijanamidnih jonskih tečnosti. Poznato je da viskoznost smeše u značajnoj meri utiče na njenu provodljivost. Ipak, veoma bliske vrednosti viskoznosti za DCA i TFSI jonske tečnosti sugeriše da viskoznost nije dominantan i jedini faktor koji utiče na električnu provodljivost smeša jonskih tečnosti i molekularnih rastvarača.

Na osnovu eksperimentalnih vrednosti električne provodljivosti i poznatih gustina binarnih smeša, može se izračunati molarna provodljivost ( $\mathcal{A}_m$ ) ovih sistema. Vrednosti molarnih provodljivosti ispitivanih sistema date su u **Tabeli 4.22** i prikazane na **Slici 4.25.**

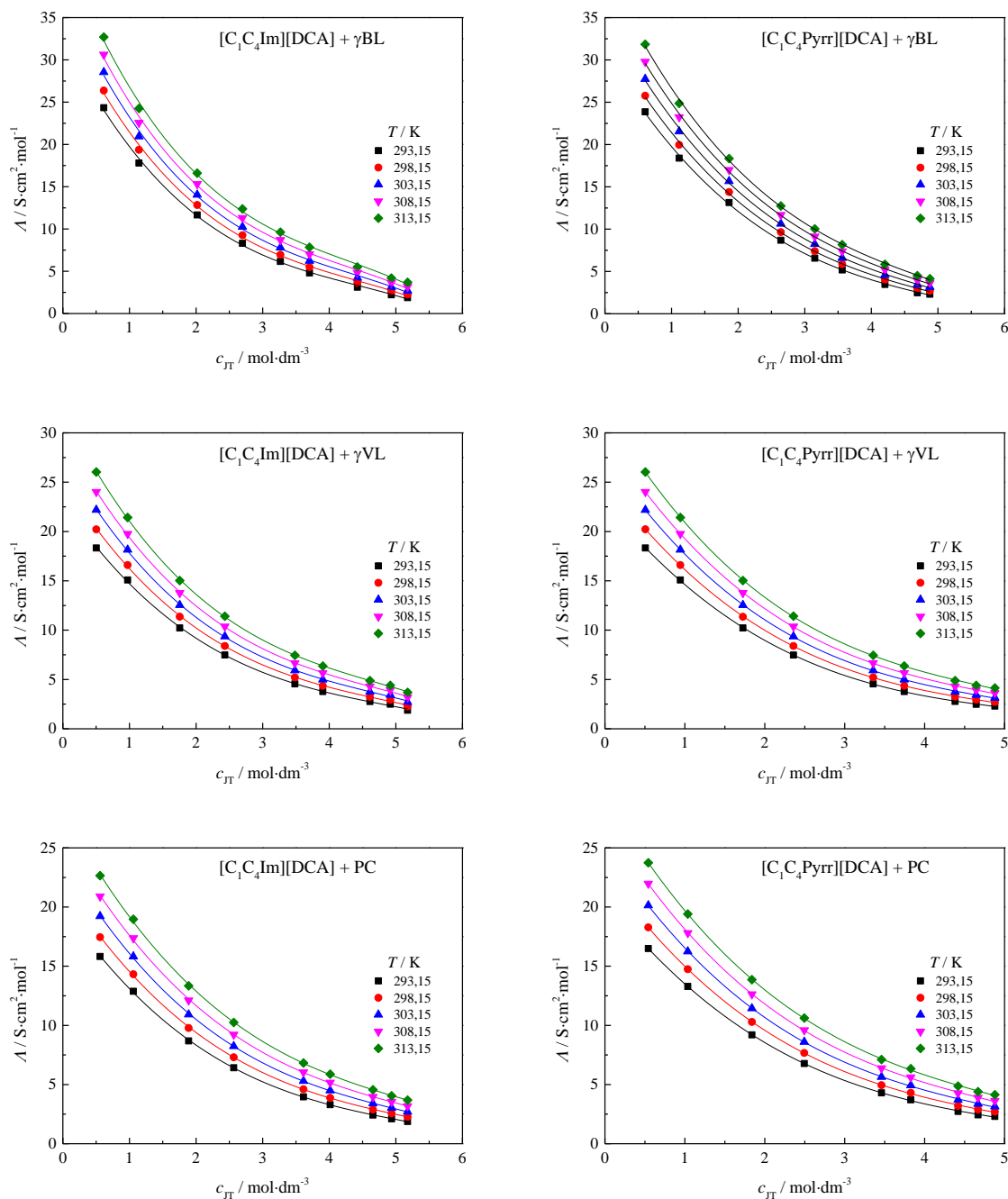


**Tabela 4.22.** Molarna provodljivost binarnih sistema u temperaturnom intervalu  $T = (293,15 - 313,15)$  K.

$x_{JT}$	$A_m / (\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1})$				
	$T / \text{K}$				
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + $\gamma$ BL					
0,0504	24,34	26,37	28,54	30,62	32,69
0,1002	17,80	19,36	20,94	22,56	24,25
0,2002	11,66	12,84	14,05	15,32	16,60
0,2984	8,30	9,26	10,26	11,31	12,38
0,4005	6,16	6,96	7,81	8,71	9,62
0,4954	4,81	5,49	6,23	7,02	7,84
0,6957	3,11	3,64	4,22	4,83	5,50
0,8871	2,21	2,64	3,12	3,63	4,19
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + $\gamma$ VL					
0,0500	18,57	20,23	21,86	23,64	25,37
0,1017	14,70	16,20	17,75	19,34	20,98
0,2001	9,91	11,05	12,23	13,46	14,72
0,3010	7,20	8,13	9,03	10,04	11,09
0,4993	4,28	4,94	5,65	6,40	7,19
0,5974	3,51	4,10	4,73	5,40	6,12
0,7974	2,51	2,98	3,45	3,97	4,48
0,9014	2,14	2,57	3,01	3,50	3,98
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + PC					
0,0503	15,82	17,45	19,22	20,90	22,65
0,1010	12,88	14,32	15,82	17,37	18,97
0,2003	8,69	9,78	10,92	12,11	13,34
0,2996	6,42	7,30	8,24	9,22	10,25
0,5007	3,96	4,60	5,30	6,04	6,82
0,5994	3,30	3,88	4,50	5,17	5,88
0,7946	2,42	2,89	3,40	3,96	4,56
0,8989	2,11	2,57	3,03	3,54	4,05

Tabela 4.22. (nastavak)

$x_{JT}$	$A_m / (\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1})$				
	$T / \text{K}$				
	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + $\gamma$ BL					
0,0499	23,86	25,77	27,75	29,78	31,84
0,0987	18,39	19,96	21,55	23,24	24,87
0,1859	13,14	14,39	15,66	16,99	18,34
0,3029	8,69	9,64	10,63	11,68	12,74
0,4012	6,56	7,40	8,24	9,13	10,03
0,4985	5,17	5,87	6,59	7,38	8,17
0,6954	3,47	4,00	4,58	5,19	5,84
0,9013	2,48	2,97	3,45	3,95	4,50
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + $\gamma$ VL					
0,0508	18,33	20,22	22,19	24,02	26,03
0,0994	15,09	16,60	18,15	19,76	21,42
0,2008	10,22	11,36	12,54	13,77	15,03
0,2996	7,48	8,40	9,36	10,37	11,41
0,5008	4,55	5,21	5,92	6,66	7,45
0,6000	3,78	4,36	4,99	5,66	6,36
0,7997	2,77	3,24	3,75	4,30	4,88
0,9001	2,49	2,94	3,44	3,92	4,40
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + PC					
0,0491	16,50	18,28	20,14	21,98	23,74
0,1001	13,29	14,74	16,25	17,81	19,41
0,1991	9,20	10,29	11,44	12,63	13,86
0,3000	6,78	7,67	8,61	9,59	10,62
0,4988	4,30	4,95	5,64	6,38	7,11
0,5972	3,71	4,30	4,94	5,61	6,34
0,7957	2,73	3,20	3,71	4,27	4,86
0,8999	2,44	2,89	3,37	3,89	4,40



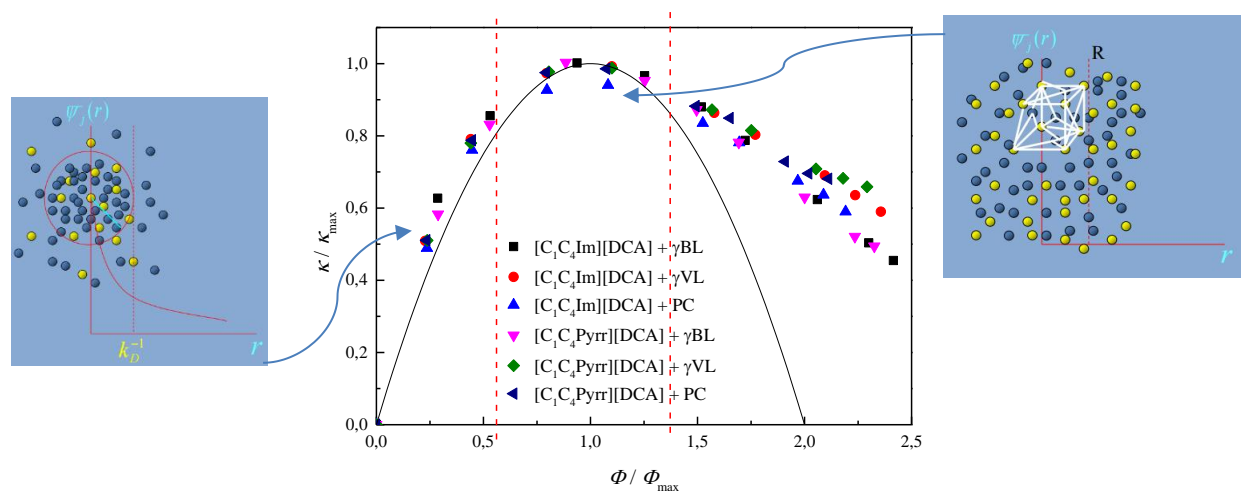
**Slika 4.25.** Molarna provodljivost binarnih smeša jonskih tečnosti i molekulskih rastvarača na različitim temperaturama.

Sa **Slike 4.25.** uočava se da molarna provodljivost binarnih smeša raste sa smanjenjem koncentracije jonske tečnosti i sa povećanjem temperature. Na primer, molarna provodljivost čiste jonske tečnosti  $[\text{C}_1\text{C}_4\text{Pyrr}][\text{DCA}]$  raste s temperaturom od (0,44 do 2,18)  $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$  u intervalu od (293,15 do 323,15) K što je posledica bolje jonske pokretljivosti na višim temperaturama.

Bahe i Varela razvili su teoriju kvazi kristalne strukture – *pseudo-lattice theory* [162]. Ovaj model daje teorijsko objašnjenje postojanja maksimuma provodljivosti u smešama jonskih tečnosti i molekulskih rastvarača. Ipak, ova teorija je univerzalna i važi za bilo koji tip elektrolita. Utvrdili su da ukoliko se predstavi relativna provodljivost  $\kappa/\kappa_{\max}$  (količnik električne provodljivosti pri datom udelu i maksimuma provodljivosti) u zavisnosti od relativnog sastava  $\xi_{\text{IL}} = \Phi_{\text{IL}}/\Phi_{\text{max}}$  gde je  $\Phi_{\text{IL}}$  zapreminski udeo jonske tečnosti, dobija se zavisnost koje je ista za sve elektrolite i definisana je funkcijom:

$$\frac{\kappa}{\kappa_{\max}} = 2\xi_{\text{IL}} \left( 1 - \frac{\xi_{\text{IL}}}{2} \right) \quad (4.29)$$

Na **Slici 4.26** primenjena je Bahe-Varela teorija na ispitivane binarne sisteme. Vidi se da funkcija dobro opisuje vrednosti relativne provodljivosti pri niskim koncentracijama gde donekle važi Debaj-Hikelova teorija. Daljim dodatkom jonske tečnosti joni teže formiranju uređene kristalne strukture što nije moguće zbog prisustva rastvarača, odnosno dolazi do obrazovanja kvazi-kristalne strukture. Pri visokim koncentracijama jonskih tečnosti javlja se značajno odstupanje od ove teorije. To je posledica postojanja različitih tipova interakcija koje se javljaju među jonima jonskih tečnosti koje teorija ne uzima u obzir. Ipak, treba napomenuti da je slaganje pri velikim koncentracijama sa Bahe-Varela teorijom mnogo bolje u slučaju vodenih rastvora elektrolita [162].



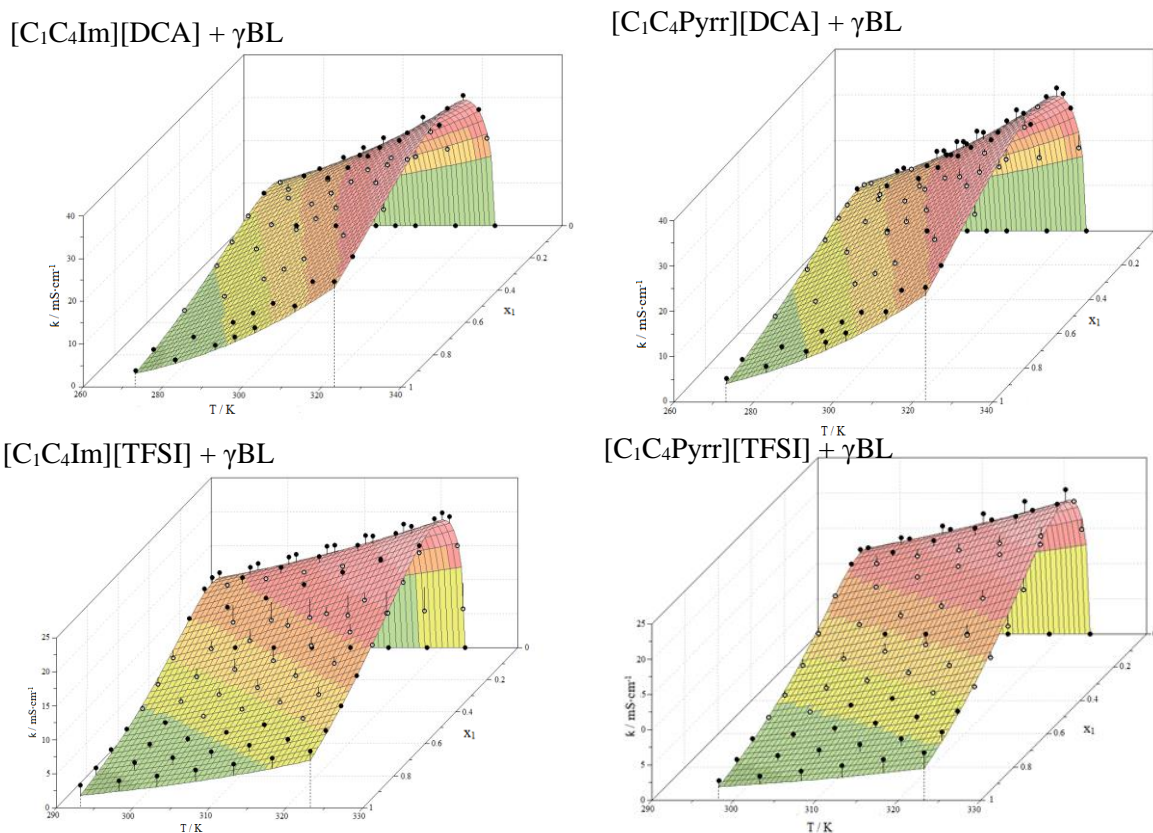
**Slika 4.26.** Zavisnost relativne provodljivosti od relativnog sastava. Linija predstavlja funkciju Bahe-Varela teorije.

Xu i saradnici [75] su predložili model za korelaciju električne provodljivosti u zavisnosti od temperature i udela  $x$  koji je zasnovan na VFT i Arrhenius-ovoj jednačini:

$$\kappa = x^{0.5} \exp \left[ -\frac{B_1 x}{(T - B_2)} + B_3 T + B_4 \right] \quad (4.30)$$

gde je  $\kappa$  električna provodljivost u  $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $x$  je molski udeo jonske tečnosti,  $T$  je apsolutna temperatura a  $B_i$  su parametri fita.

Na **Slici 4.27** eksperimentalne vrednosti električne provodljivosti odabranih binarnih smeša fitovane su jednačinom 4.30. Parametri fita su dati u **Tabeli 4.23** odakle se može zaključiti da navedena teorija dobro opisuje zavisnost električne provodljivosti ispitivanih binarnih smeša jonskih tečnosti i  $\gamma$ -butirolaktona od sastava i temperature.

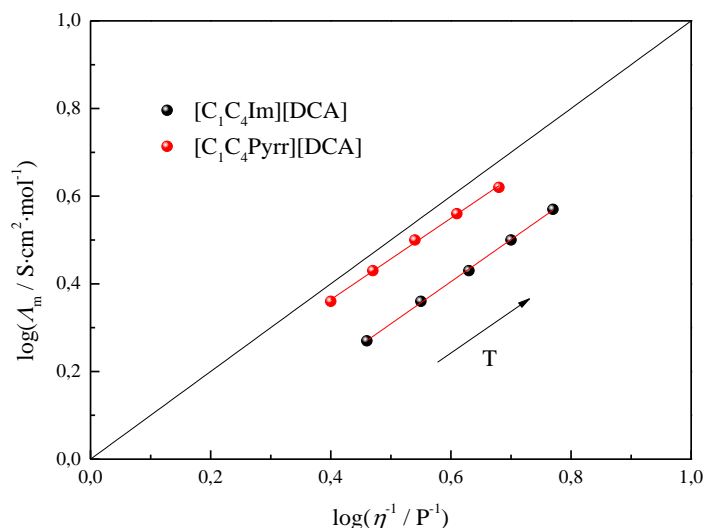


**Slika 4.27.** Kvazi-Arrhenius-ova teorija primenjena na binarne smeše DCA i TFSI jonskih tečnosti sa  $\gamma$ -butirolaktonom.

**Tabela 4.23.** Parametri fita električne provodljivosti kvazi-Arrhenius-ovom jednačinom.

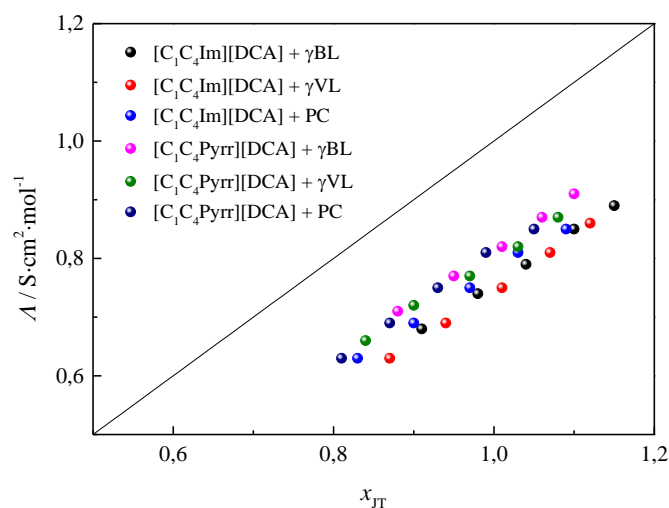
Sistem	$B_1$	$B_2$	$B_3$	$B_4$	$R^2$	$\sigma$
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][DCA] + $\gamma$ BL	169,6	215,6	0,0123	0,7261	0,9946	0,7521
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Im][TFSI] + $\gamma$ BL	277,6	211,2	0,0134	0,0982	0,9636	1,2001
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][DCA] + $\gamma$ BL	189,2	202,8	0,0124	0,7049	0,9875	1,1310
[C <sub>1</sub> C <sub>4</sub> Pyrr][TFSI] + $\gamma$ BL	509,7	152,6	0,0130	0,2843	0,9812	0,9027

Na **Slici 4.28** predstavljen je *Walden-ov* grafik za ispitivane jonske tečnosti. Linija na grafiku koja polazi iz koordinatnog početka predstavlja takozvani “idealni” elektrolit, odnosno  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  vodeni rastvor KCl za koji je poznato da je u vodi potpuno disosovan i da ima jone jednake pokretljivosti. Može se uočiti da se jonska tečnosti sa pirolidinium katjonom nalazi bliže liniji KCl što je u skladu sa ranijim zaključcima da su jon-jon interakcije nešto jače u slučaju  $[\text{C}_1\text{C}_4\text{Im}][\text{DCA}]$ .



**Slika 4.28.** *Walden-ov* grafik ispitivanih jonskih tečnosti.

Na **Slici 4.29** predstavljen je *Walden-ov* grafik za binarne smeše jonskih tečnosti i molekularnih rastvarača pri molskom udelu jonske tečnosti  $x_{\text{JT}} = 0,5$ . Može se uočiti da ne postoji značajna razlika između ispitivanih sistema, dok su sistemi sa pirolidinium katjonom neznatno bliži tzv. idealnoj liniji.



**Slika 4.29.** *Walden-ov* grafik ispitivanih binarnih smeša pri udelu jonske tečnosti  $x_{\text{JT}} = 0,5$ .

## IV.1.3.2. Električna provodljivost razblaženih rastvora

Utvrđeno je da najveće vrednosti električne provodljivosti od ispitivanih sistema imaju smeše jonskih tečnosti i  $\gamma$ -butirolaktona. Električna provodljivost razblaženih rastvora četiri jonske tečnosti molalитета  $m \leq 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  u  $\gamma$ -butirolaktonu merena je u temperaturnom opsegu  $T = (273,15 - 313,15) \text{ K}$ , pri čemu je ispitan uticaj katjona i anjona jonske tečnosti na konstantu asocijacije u  $\gamma$ BL. Iako se razblaženi rastvori jonskih tečnosti ne primenjuju u litijum jonskim baterijama, podaci dobijeni ovim merenjima mogu dati značajne informacije o interakcijama između molekulskog rastvarača i jona jonskih tečnosti. Na osnovu izmerenih vrednosti gustina izračunate su koncentracije rastvora a molarne provodljivosti rastvora date su u **Tabeli 4.24**. U ovom opsegu molalитета promena gustine je linearna, a nagib prave (gradijent gustine –  $b$ ) dat je u **Tabeli 4.24**.

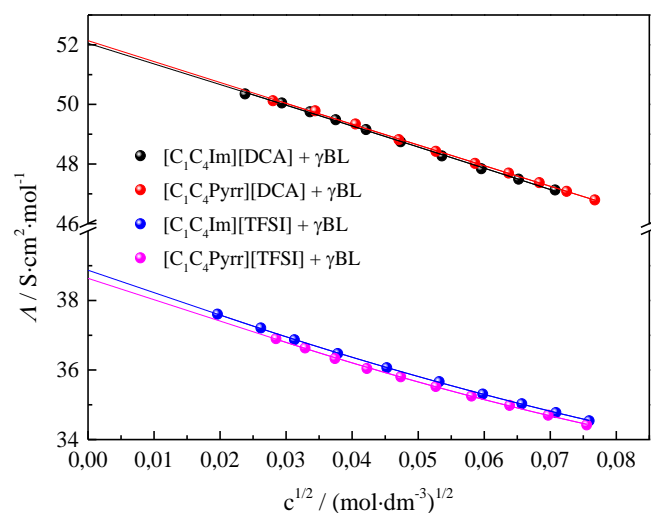
**Tabela 4.24.** Molarna provodljivost u funkciji molalитета jonske tečnosti za ispitivane sisteme na različitim temperaturama.

$10^3 \cdot m$ $\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$	$T / \text{K}$								
	273,15	278,15	283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15
	$\Lambda / \text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$								
	$[\text{C}_1\text{C}_4\text{Im}][\text{DCA}] b / \text{kg}^2 \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1} = -0,00766$								
0,5653	33,160	36,397	39,739	43,180	46,741	50,350	53,861	58,045	62,054
0,8609	32,984	36,198	39,514	42,930	46,460	50,046	53,585	57,636	61,574
1,1296	32,814	36,006	39,302	42,700	46,211	49,753	53,296	57,289	61,201
1,4076	32,640	35,806	39,081	42,460	45,947	49,486	53,024	56,944	60,824
1,7732	32,426	35,573	38,824	42,175	45,629	49,155	52,692	56,544	60,377
2,2411	32,178	35,295	38,522	41,843	45,269	48,748	52,271	56,083	59,878
2,8725	31,890	34,977	38,177	41,455	44,810	48,272	51,813	55,561	59,311
3,5482	31,598	34,654	37,822	41,090	44,431	47,843	51,349	55,043	58,750
4,2518	31,339	34,379	37,516	40,754	44,081	47,491	50,948	54,590	58,263
5,0048	31,107	34,117	37,228	40,436	43,736	47,128	50,581	54,165	57,796
	$[\text{C}_1\text{C}_4\text{Pyrr}][\text{DCA}] b / \text{kg}^2 \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1} = -0,0192$								
$10^3 \cdot m$	273,15	278,15	283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15
0,7840	33,081	36,301	39,630	43,065	46,532	49,995	53,762	57,793	61,702
1,1839	32,856	36,037	39,339	42,739	46,230	49,784	53,503	57,319	61,155
1,6400	32,588	35,753	39,020	42,383	45,844	49,345	52,955	56,777	60,586
2,2159	32,281	35,400	38,634	41,969	45,372	48,818	52,432	56,198	59,951
2,7736	32,023	35,105	38,313	41,612	44,993	48,425	52,000	55,711	59,439
3,4339	31,735	34,797	37,972	41,234	44,596	48,022	51,543	55,197	58,885
4,0577	31,504	34,541	37,694	40,934	44,284	47,694	51,186	54,816	58,485
4,6714	31,299	34,315	37,448	40,668	43,987	47,375	50,882	54,452	58,084
5,2541	31,115	34,110	37,223	40,427	43,710	47,082	50,551	54,110	57,689
5,8901	30,929	33,904	37,000	40,180	43,449	46,796	50,273	53,783	57,343

**Tabela 4.24.** (nastavak)

$10^3 \cdot m$	273,15	278,15	283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15
	$[C_1C_4Im][TFSI] \ b / \text{kg}^2 \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,105$								
0,3844	24,441	26,696	29,335	32,060	34,985	37,509	39,943	43,186	46,319
0,6849	24,096	26,421	29,016	31,719	34,342	36,837	39,708	42,854	45,933
0,9771	23,858	26,204	28,756	31,418	34,089	36,650	39,476	42,537	45,581
1,4304	23,585	25,931	28,452	31,069	33,730	36,338	39,135	42,130	45,130
2,0472	23,308	25,645	28,140	30,705	33,375	36,042	38,770	41,671	44,632
2,8292	23,023	25,345	27,800	30,331	32,955	35,646	38,437	41,334	44,173
3,5739	22,793	25,101	27,533	30,037	32,630	35,295	38,055	40,909	43,721
4,3176	22,649	24,911	27,317	29,801	32,374	35,019	37,755	40,554	43,331
5,0212	22,448	24,726	27,116	29,584	32,140	34,764	37,477	40,249	43,029
5,7614	22,294	24,557	26,934	29,380	31,920	34,532	37,283	39,920	42,726
$10^3 \cdot m$	273,15	278,15	283,15	288,15	293,15	298,15	303,15	308,15	313,15
	$[C_1C_4Pyrr][TFSI] \ b / \text{kg}^2 \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{mol}^{-1} = 0,0905$								
0,8100	23,634	26,066	28,590	31,198	33,887	36,655	39,256	42,455	45,532
1,0813	23,533	25,957	28,461	31,052	33,724	36,480	39,132	42,240	45,277
1,3989	23,419	25,820	28,309	30,893	33,601	36,331	38,974	41,998	45,001
1,7837	23,365	25,650	28,121	30,679	33,324	36,046	38,729	41,717	44,685
2,2435	23,115	25,484	27,935	30,474	33,097	35,804	38,459	41,351	44,352
2,7740	22,948	25,297	27,730	30,250	32,858	35,528	38,150	41,050	44,021
3,3727	22,780	25,107	27,521	30,023	32,607	35,252	37,878	40,748	43,684
4,0764	22,602	24,907	27,301	29,780	32,341	34,981	37,616	40,430	43,333
4,8558	22,421	24,709	27,085	29,545	32,086	34,702	37,311	40,109	42,974
5,7021	22,241	24,516	26,873	29,310	31,825	34,422	37,026	39,792	42,6311

Na **Slici 4.29** prikazane su molarne provodljivosti na 298,15 K u funkciji  $c^{1/2}$  jonske tečnosti.



**Slika 4.29.** Molarna provodljivost razblaženih rastvora jonskih tečnosti i  $\gamma$ -butirolaktona.



Vrednosti molarnih provodljivosti fitovane su jednačinom 2.40 a parametri fita prikazani su u **Tabeli 4.24**. Na osnovu podataka u **Tabeli 4.24** može se primetiti da molarna provodljivost pri beskonačnom razblaženju raste sa porastom temperature, a uz to ne dolazi do značajne promene vrednosti ukoliko se imidazolijum katjon zameni pirolidinijum katjonom. Vrednosti konstante asocijacije su približno iste za sve sisteme osim u slučaju smeše  $[C_1C_4Pyrr][TFSI] + \gamma BL$ .

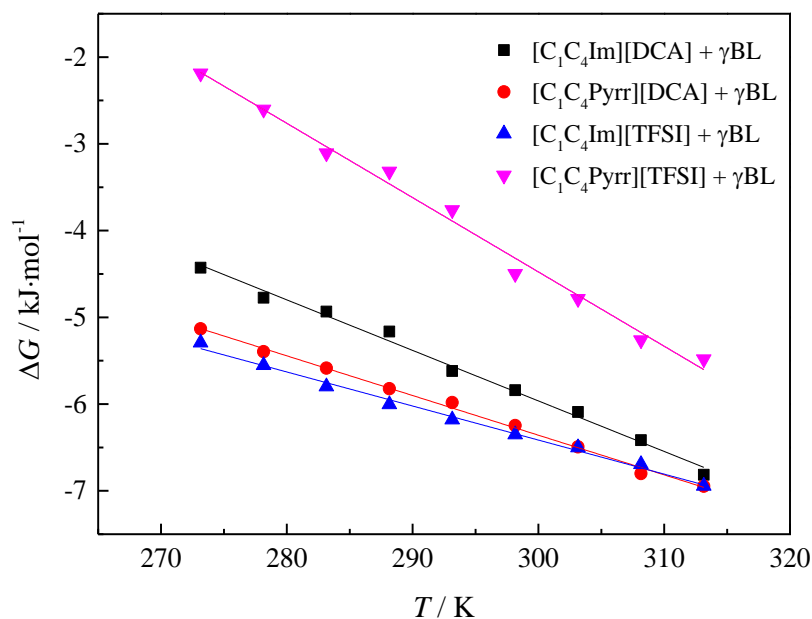
**Tabela 4.24.** Molarna provodljivost pri beskonačnom razblaženju,  $A^\infty$ , konstanta asocijacije,  $K_A^\circ$ , i vrednosti parametra  $J_2$  za smeše  $[C_1C_4Im][DCA]$ ,  $[C_1C_4Pyrr][DCA]$ ,  $[C_1C_4Im][TFSI]$ ,  $[C_1C_4Pyrr][TFSI]$  i  $\gamma$ -butirolaktona.

$T$	$A^\infty$	$K_A^\circ$	$J_2$
K	S·cm <sup>2</sup> ·mol <sup>-1</sup>	mol <sup>-1</sup> ·dm <sup>3</sup>	nm
<b><math>\gamma BL, R/nm=0,67</math></b>			
<i>[C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Im][DCA]</i>			
273,15	34,38 ± 0,05	7,03 ± 1,90	1,372
278,15	37,75 ± 0,05	7,88 ± 1,85	1,345
283,15	41,21 ± 0,05	8,13 ± 1,73	1,341
288,15	44,79 ± 0,06	8,63 ± 1,72	1,324
293,15	48,51 ± 0,07	10,02 ± 1,97	1,275
298,15	52,27 ± 0,07	10,55 ± 1,97	1,243
303,15	55,84 ± 0,08	11,23 ± 2,03	1,218
308,15	60,26 ± 0,05	12,24 ± 1,21	1,196
313,15	64,45 ± 0,05	13,71 ± 1,02	1,146
<i>[C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Pyrr][DCA]</i>			
273,15	34,52 ± 0,05	9,580 ± 1,45	1,253
278,15	37,89 ± 0,05	10,31 ± 1,40	1,232
283,15	41,38 ± 0,05	10,72 ± 1,37	1,218
288,15	44,98 ± 0,05	11,36 ± 1,33	1,196
293,15	48,59 ± 0,07	11,64 ± 1,69	1,231
298,15	52,21 ± 0,12	12,43 ± 2,54	1,275
303,15	56,18 ± 0,12	13,15 ± 2,31	1,201
308,15	60,44 ± 0,06	14,22 ± 0,06	1,085
313,15	64,51 ± 0,05	14,42 ± 0,86	1,090
<i>[C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Im][TFSI]</i>			
273,15	25,34 ± 0,03	10,28 ± 1,66	1,105
278,15	27,66 ± 0,01	11,03 ± 0,41	1,099
283,15	30,40 ± 0,01	11,74 ± 0,34	1,025
288,15	33,25 ± 0,01	12,25 ± 0,51	0,934
293,15	36,17 ± 0,08	12,62 ± 3,06	0,768
298,15	38,65 ± 0,09	12,96 ± 3,30	0,756
303,15	41,31 ± 0,05	13,18 ± 1,80	0,754
308,15	44,65 ± 0,03	13,63 ± 1,16	0,741
313,15	47,95 ± 0,04	14,39 ± 1,04	0,688
<i>[C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Pyrr][TFSI]</i>			
273,15	24,75 ± 0,03	2,252 ± 1,39	1,379
278,15	27,31 ± 0,04	3,082 ± 1,46	1,359
283,15	29,96 ± 0,04	3,744 ± 1,34	1,341
288,15	32,70 ± 0,04	3,995 ± 1,34	1,338
293,15	35,52 ± 0,06	4,680 ± 1,93	1,344
298,15	38,43 ± 0,06	6,140 ± 1,87	1,330
303,15	41,12 ± 0,09	6,680 ± 2,46	1,403
308,15	44,58 ± 0,06	7,797 ± 1,60	1,216
313,15	47,77 ± 0,03	8,213 ± 0,85	1,243

Na osnovu poznatih vrednosti  $K_A^0$  može se izračunati standardna Gibbs-ova energija asocijacije koristeći jednačinu:

$$\Delta G_A^o = \Delta H_A^o - T\Delta S_A^o = -RT \ln K_A^o \quad (4.31)$$

Vrednosti  $\Delta G_A^0$  u zavisnosti od temperature za ispitivane sisteme prikazane su na **Slici 4.30**. Može se uočiti da se samo u slučaju sistema  $[\text{C}_1\text{C}_4\text{Im}][\text{TFSI}] + \gamma\text{BL}$  vrednosti  $\Delta G_A^0$  razlikuju u odnosu na ostale ispitivane sisteme, odnosno  $\Delta G_A^0$  je najniža u navedenom binarnom sistemu.



**Slika 4.30.** Vrednosti standardne Gibbs-ove energije asocijacije ispitivanih sistema u zavisnosti od temperature.

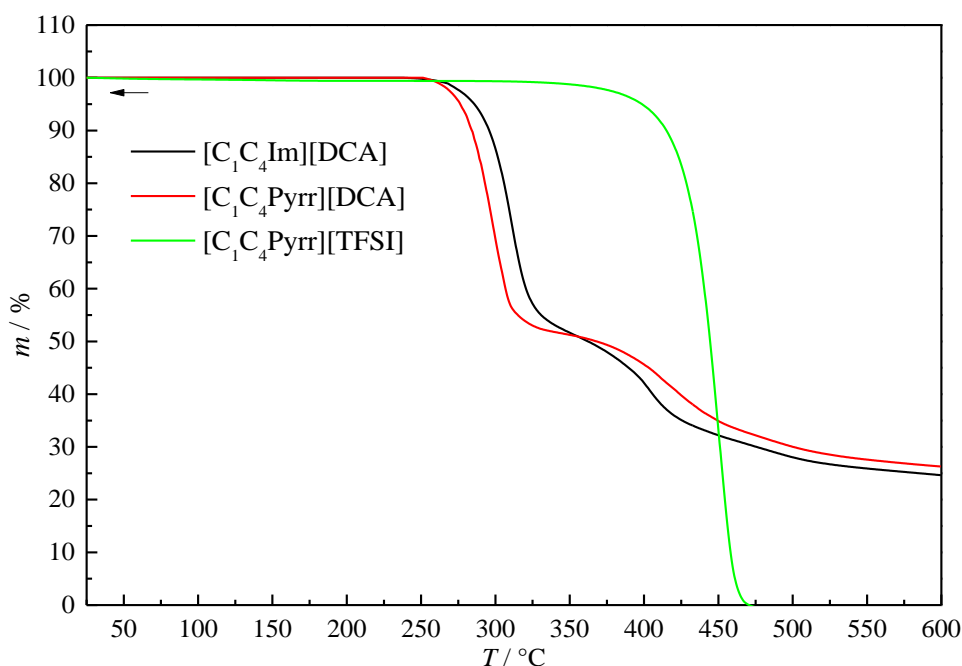
U **Tabeli 4.25**. date su vrednosti  $\Delta H_A^0$  i  $\Delta S_A^0$  za ispitivane sisteme jonska tečnost +  $\gamma\text{BL}$ .

**Tabela 4.25.** Vrednosti  $\Delta H_A^0$  i  $\Delta S_A^0$  za ispitivane sisteme

Sistem	$\Delta H_A^0 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\Delta S_A^0 / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$
$[\text{C}_1\text{C}_4\text{Im}][\text{DCA}] + \gamma\text{BL}$	11,51	58,20
$[\text{C}_1\text{C}_4\text{Pyrr}][\text{DCA}] + \gamma\text{BL}$	7,363	45,74
$[\text{C}_1\text{C}_4\text{Im}][\text{TFSI}] + \gamma\text{BL}$	5,361	39,25
$[\text{C}_1\text{C}_4\text{Pyrr}][\text{TFSI}] + \gamma\text{BL}$	21,22	85,66

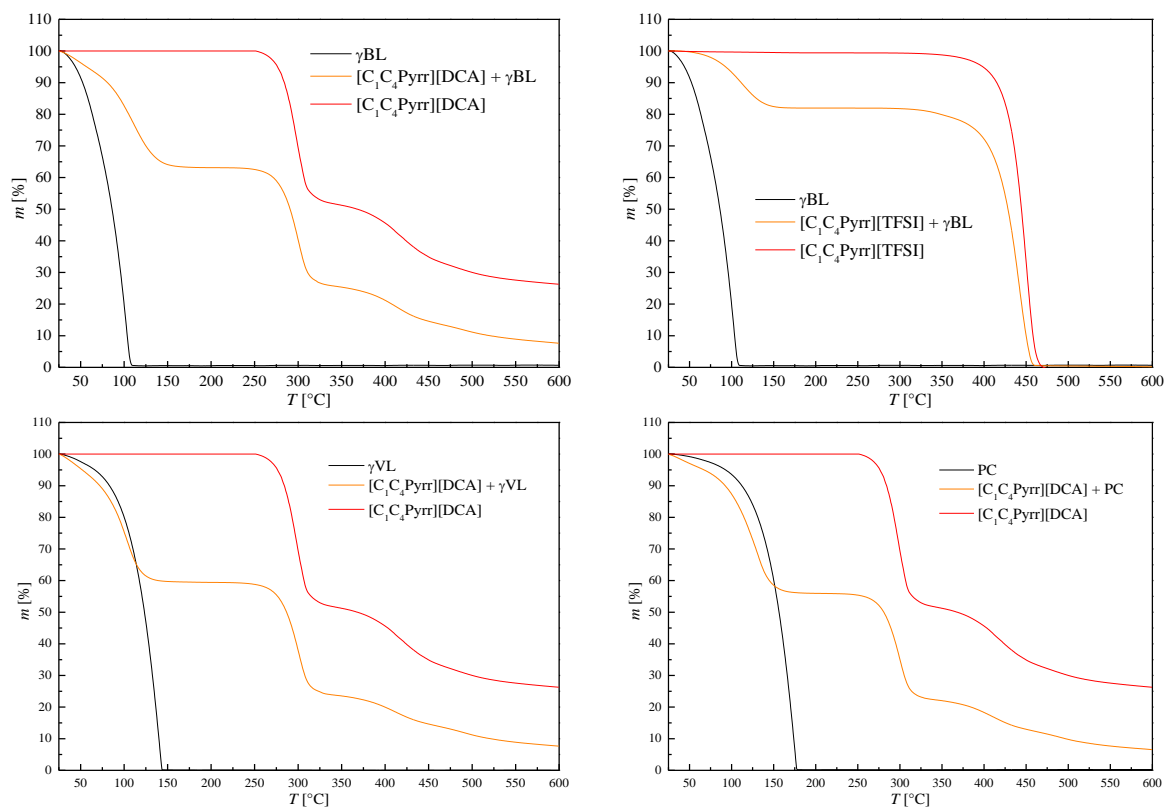
### IV.1.5. Termogravimetrijska (TG) analiza

Termogravimetrijska analiza jonskih tečnosti sa dicijanamidnim anjonom prikazana je na **Slici 4.31**. Pirolidiniumova so sa dicijanamidnim anjonom je nešto termički manje stabilna (250 °C) u odnosu na so sa imidazolijum katjonom (275 °C). Za ralik od ovih jonskih tečnosti pirolidiniumova jonska tečnosti sa TFSI anjonom je stabilna do oko 400 °C. Pored toga alkalne soli DCA anjona imaju više temperature razlaganja (340 °C za NaDCA), pa ovi podaci sugerišu da razlaganje dicijanamidnih jonskih tečnosti uključuje interakcije između katjona i anjona [59]. Oblik TG krive se takođe razlikuje u slučaju DCA jonskih tečnosti pri čemu nastaju proizvodi koje se ne razlažu u ispitivanom temperaturnom opsegu, pa je na 600 °C gubitak mase oko 75% dok je u slučaju TFSI anjona praktično 100%.



**Slika 4.31.** Termička stabilnost ispitivanih jonskih tečnosti.

Na **Slici 4.32** prikazane su termogravimetrijske krive binarnih smeša jonskih tečnosti i molekularnih rastvarača kao i krive pojedinačnih komponenti. Za razliku od ispitivanih jonskih tečnosti, molekularni rastvarači imaju znatno nižu temperaturu razlaganja, a gubitak mase opaža se i na temperaturama ispod 100 °C. Na 100 °C gubitak mase  $\gamma$ -butirolaktona je već oko 70%, dok je u slučaju  $\gamma$ VL i PC pri istoj temperaturi gubitak oko 15%. S druge strane, dodatak jonske tečnosti [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Pyrr][DCA] u  $\gamma$ BL u maloj meri povećava termičku stabilnost binarne smeše, ali se takođe menja i kinetika isparavanja što može biti značajno u slučaju pregrevanja litijum jonske ćelije. U slučaju jonske tečnosti [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Pyrr][TFSI], uticaj dodatka jonske tečnosti u  $\gamma$ BL je nešto izraženiji. Termička stabilnost elektrolita sa PC i  $\gamma$ VL se praktično ne povećava dodavanjem dicijanamidne jonske tečnosti u ove molekularne rastvarače.



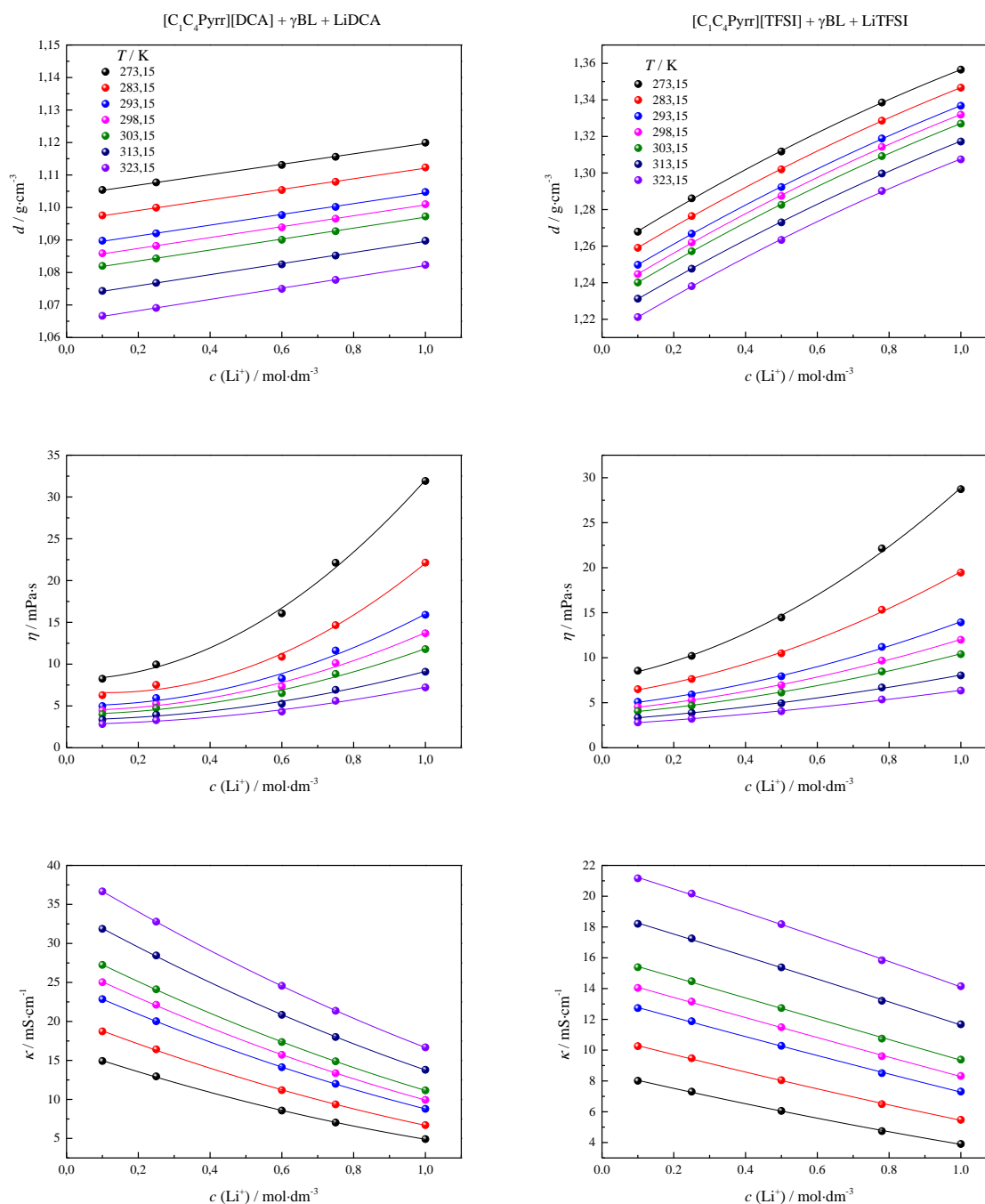
**Slika 4.32.** Termička stabilnost ispitivanih jonskih tečnosti.

## IV.2. Fizičko-hemijska karakterizacija ternernih sistema

Iako je na osnovu fizičko-hemijskih ispitivanja utvrđeno da ne postoji značajna razlika u provodljivosti i viskoznosti imidazolijumovih i pirolidinijumovih jonskih tečnosti, kao ni u njihovoj termičkoj stabilnosti, za dalje ispitivanje ternarnih elektrolita sa litijumovim solima odabrane su pirolidinijumove jonske tečnosti zbog veće elektrohemijske stabilnosti. S druge strane utvrđeno je da smeše sa  $\gamma$ -butirolaktonom imaju znatno veću provodljivost u odnosu na druga dva molekulska rastvarača pa su, stoga, pripremljeni ternarni sistemi  $[C_1C_4Pyrr][DCA] + \gamma BL + LiDCA$  i  $[C_1C_4Pyrr][TFSI] + \gamma BL + LiTFSI$ . U **Tabeli 4.26** i na **Slici 4.33** prikazane su gustine, viskoznost i provodljivost ispitivanih ternarnih sistema.

**Tabela 4.26.** Gustine, viskoznost i provodljivost ispitivanih ternarnih sistema na različitim temperaturama.

$c (Li^+) /$ $mol \cdot dm^{-3}$	$T / K$						
	273,15	283,15	293,15	298,15	303,15	313,15	323,15
$[C_1C_4Pyrr][DCA] + \gamma BL + LiDCA$							
$d / g \cdot cm^{-3}$							
0,10	1,105389	1,097563	1,089778	1,085899	1,082036	1,074332	1,066662
0,25	1,107712	1,099932	1,092038	1,088183	1,084328	1,076801	1,069092
0,60	1,113077	1,105356	1,097686	1,093870	1,090067	1,082496	1,074955
0,75	1,115603	1,107892	1,100181	1,096552	1,092697	1,085213	1,077729
1,00	1,119937	1,112319	1,104759	1,100994	1,097242	1,089769	1,082335
$\eta / mPa \cdot s$							
0,10	8,25	6,28	4,98	4,46	4,01	3,36	2,83
0,25	9,96	7,52	5,94	5,27	4,75	3,95	3,29
0,60	14,88	10,87	8,29	7,33	6,52	5,27	4,32
0,75	22,13	15,73	11,63	10,13	8,83	6,93	5,61
1,00	31,92	22,14	15,90	13,69	11,79	9,09	7,21
$\kappa / mS \cdot cm^{-1}$							
0,10	14,925	18,723	22,848	25,023	27,244	31,863	36,666
0,25	12,950	16,420	20,020	22,130	24,110	28,450	32,790
0,60	8,568	11,183	14,121	15,712	17,356	20,843	24,561
0,75	7,030	9,360	12,000	13,360	14,880	18,000	21,360
1,00	4,915	6,702	8,788	9,946	11,161	13,799	16,673
$[C_1C_4Pyrr][TFSI] + \gamma BL + LiTFSI$							
$d / g \cdot cm^{-3}$							
0,10	1,267861	1,259019	1,249756	1,244675	1,240072	1,231230	1,221125
0,25	1,286115	1,276409	1,266762	1,261966	1,257160	1,247588	1,238040
0,50	1,311729	1,301960	1,292243	1,287409	1,282571	1,272941	1,263328
0,78	1,338502	1,328613	1,318841	1,314279	1,309181	1,299685	1,290132
1,00	1,356531	1,346623	1,336764	1,331853	1,326946	1,317170	1,307419
$\eta / mPa \cdot s$							
0,10	8,55	6,50	5,10	4,54	4,07	3,35	2,81
0,25	10,20	7,63	5,91	5,26	4,67	3,87	3,21
0,50	14,46	10,48	7,93	6,95	6,13	4,94	4,05
0,78	22,14	15,33	11,20	9,68	8,47	6,69	5,36
1,00	28,72	19,46	13,93	11,99	10,39	8,03	6,35
$\kappa / mS \cdot cm^{-1}$							
0,10	8,013	10,261	12,731	14,042	15,387	18,207	21,161
0,25	7,305	9,474	11,876	13,158	14,477	17,253	20,171
0,50	6,056	8,043	10,280	11,486	12,734	15,378	18,184
0,78	4,741	6,491	8,505	9,605	10,750	13,204	15,835
1,00	3,905	5,474	7,310	8,322	9,385	11,675	14,150



**Slika 4.33.** Gustine, viskoznost i provodljivost ispitivanih ternarnih sistema na različitim temperaturama

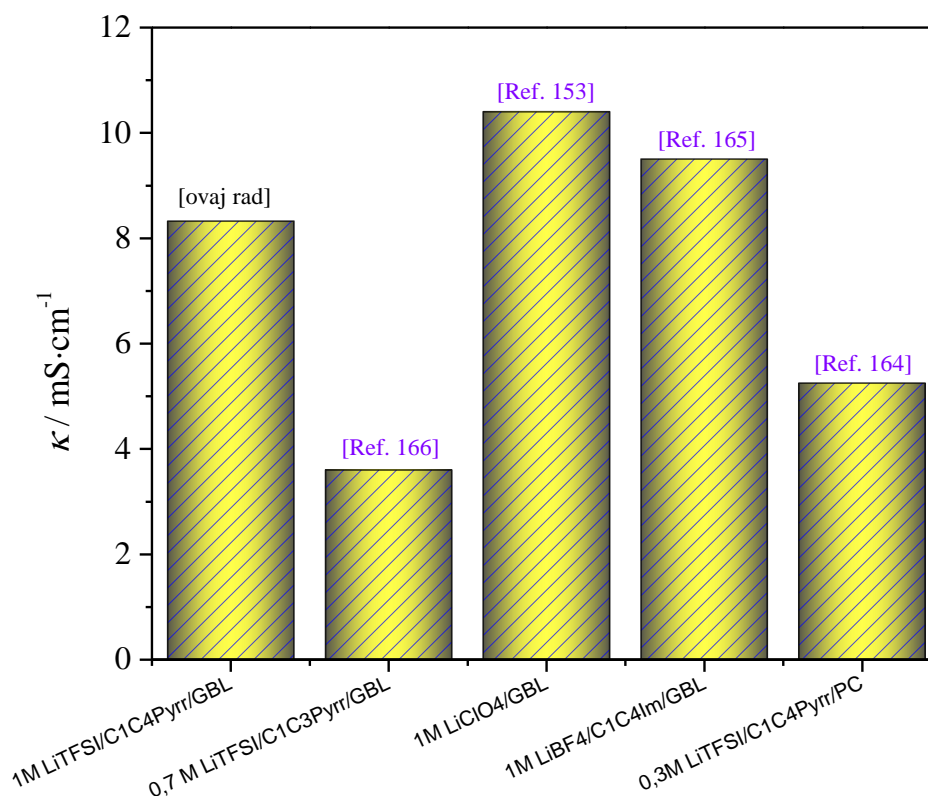
Na **Slici 4.33** se vidi da gustine ternarnih sistema opadaju sa temperaturom i da rastu s koncentracijom litijumove soli, pri čemu je promena gustina izraženija u sistemu sa TFSI anjonom.

Viskoznost smeše takođe opada s temperaturom i to 3-4,5 puta u opsegu od 0 °C do 50 °C. Dodatak litijumove soli značajno povećava viskoznost sistema, a ova promena je izraženija na nižim temperaturama.

Električna provodljivost ternarnih sistema raste sa temperaturom i opada dodatkom litijumove soli. Pri koncentracijama litijumove soli od  $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  provodljivost sistema sa DCA anjonom je  $9,95 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  dok je u slučaju sistema sa TFSI  $8,83 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Porast

temperature značajno povećava provodljivost pa tako u slučaju ternarnog sistema sa TFSI anjonom ( $c(\text{Li}^+) = 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) električna provodljivost raste sa  $3,9 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  na  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  do  $14,1 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  na  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ . Ovaj elektrolit na  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  ima provodljivost od  $7,3 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  što je ista vrednost kao  $0,3 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  LiTFSI u smeši  $[\text{C}_1\text{C}_4\text{Pyrr}][\text{TFSI}] + \text{PC}$  [163].

Na **Slici 4.34** upoređene su električne provodljivosti sistema  $[\text{C}_1\text{C}_4\text{Pyrr}][\text{TFSI}] + \gamma\text{BL} + \text{LiTFSI}$  i različitih elektrolita na bazi jonskih tečnosti za koje autori tvrde da poseduju optimalan sastav za primenu u baterijama. Sa slike se vidi da elektroliti na bazi jonskih tečnosti, uključujući i ispitivane elektrolite imaju električnu provodljivost u opsegu od  $5\text{-}10 \text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$  na  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Slika 4.34.** Vrednosti električne provodljivosti ispitivanog elektrolita na  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  i literaturni podaci za različite elektrolite pri optimalnom sastavu za primenu u Li-jon baterijama.

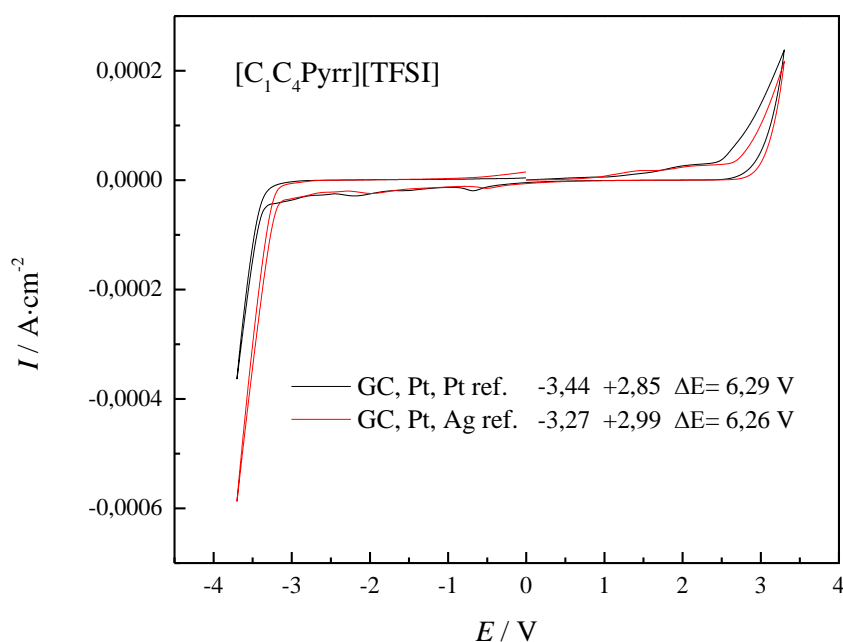
### IV.3. Elektrohemijska ispitivanja

U svim elektrohemijskim ispitivanjima koja su prikazana u ovom poglavlju ternerni elektrolit pripremljen je mešanjem jonske tečnosti i  $\gamma$ BL, pri čemu je molski udeo jonske tečnosti  $x_{JT} = 0,2$  nakon čega je dodata litijumova so do koncentracije  $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Pri koncentracijama iznad  $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  uočeno je da dolazi do formiranja taloga na nižim temperaturama usled smanjene rastvorljivosti litijumove soli.

#### IV.3.1. Elektrohemijska stabilnost elektrolita

Elektrohemijska stabilnost elektrolita ispitana je primenom ciklične voltametrije. Ispitan je uticaj radne i referentne elektrode na određivanje elektrohemijskog prozora elektrolita. Katodna stabilnost određena je potencijalom na kojem dolazi do redukcije katjona, dok je anodna stabilnost određena potencijalom pri kom dolazi do oksidacije anjona jonske tečnosti. Svi ciklični voltamogrami snimljeni su na  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Na **Slici 4.35** prikazani su ciklični voltamogrami jonske tečnosti  $[\text{C}_1\text{C}_4\text{Pyrr}][\text{TFSI}]$  na radnoj elektrodi od staklastog ugljenika u prisustvu kvazi-referentnih elektroda od platine i srebra. Kontra elektroda je u svim eksperimentima bila od platine. Može se uočiti da je izgled ciklovoltamograma gotovo identičan.

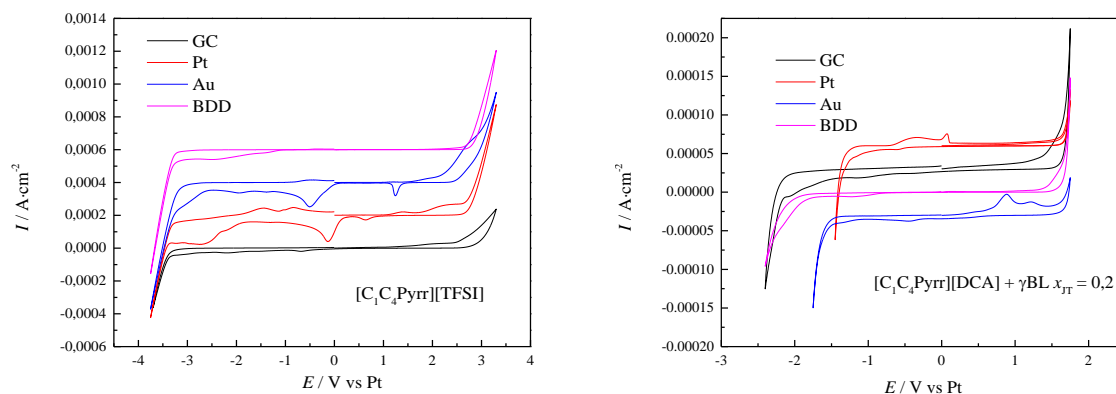


**Slika 4.35.** Ciklični voltamogram jonske tečnosti u prisustvu različitih referentnih elektroda.

Na **Slici 4.36** prikazani su ciklični voltamogrami jonske tečnosti  $[\text{C}_1\text{C}_4\text{Pyrr}][\text{TFSI}]$  i smeše  $[\text{C}_1\text{C}_4\text{Pyrr}][\text{DCA}] + \gamma\text{BL}$  na različitim radnim elektrodama, od staklastog ugljenika (GC), platine, zlata i borom dopovanog dijamanta (BDD). U oba slučaja na elektrodama od platine i zlata dolazi do odigravanja ireverzibilnih procesa na elektrodama, pa ove elektrode

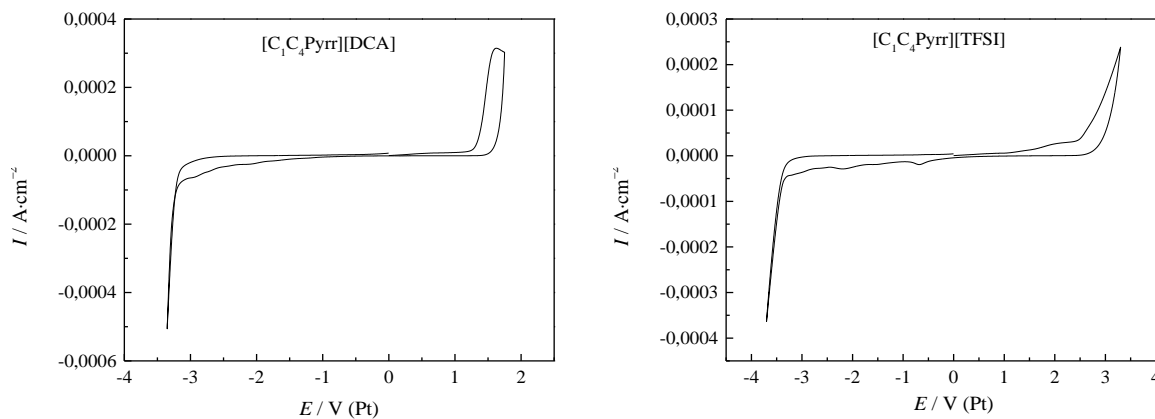


nisu pogodne za određivanje elektrohemijske stabilnosti ispitivanih elektrolita, zbog izražene osetljivosti na nečistoće i vlagu [53, 104].

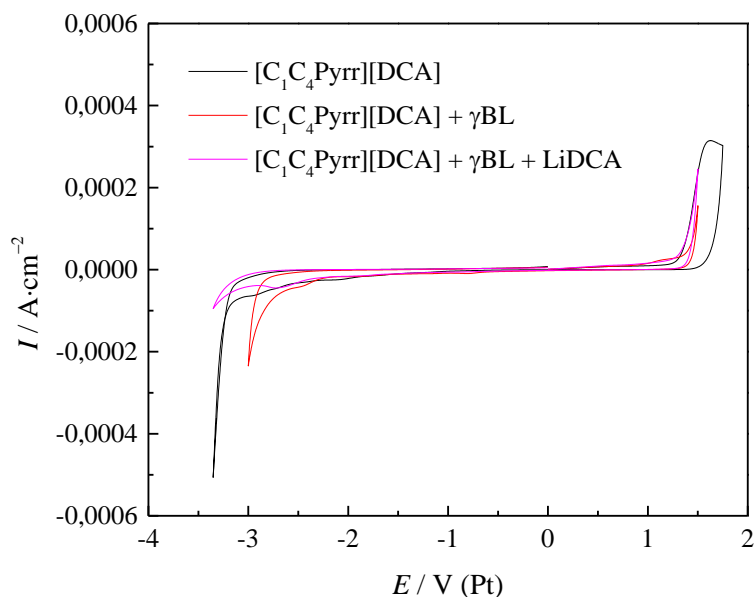


**Slika 4.36.** Ciklični voltamogrami jonske tečnosti  $[C_1C_4Pyrr][TFSI]$  i smeše  $[C_1C_4Pyrr][DCA] + \gamma BL$  u prisustvu različitih radnih elektroda.

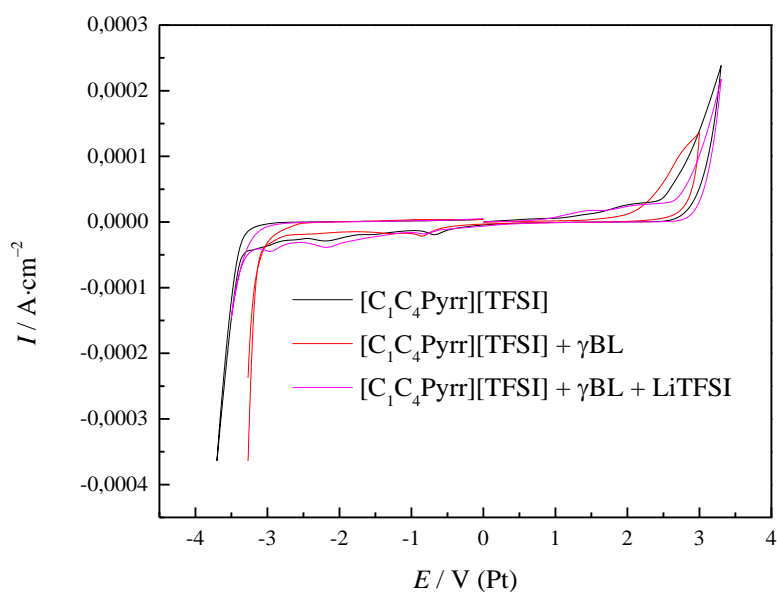
Na **Slici 4.37** prikazani su ciklični voltamogrami jonskih tečnosti  $[C_1C_4Pyrr][TFSI]$  i  $[C_1C_4Pyrr][DCA]$  na elektrodi od staklastog ugljenika, dok su pomoćna i referentna elektroda od platine (GC, Pt, Pt). Elektrohemijski prozor jonske tečnosti  $[C_1C_4Pyrr][DCA]$  iznosi 4,61 V što je u odličnoj saglasnosti sa literaturnom vrednosti koja iznosi 4,62 V [56]. U slučaju  $[C_1C_4Pyrr][TFSI]$  elektrohemijski prozor je 5,50 V što je nešto više od literaturne vrednosti 5,20 V [56].



**Slika 4.37.** Ciklični voltamogrami jonskih tečnosti  $[C_1C_4Pyrr][DCA]$  i  $[C_1C_4Pyrr][TFSI]$  na GC radnoj elektrodi.



**Slika 4.38.** Ciklični voltamogrami jonske tečnosti [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Pyrr][DCA], i smeša sa  $\gamma$ BL i LiDCA.

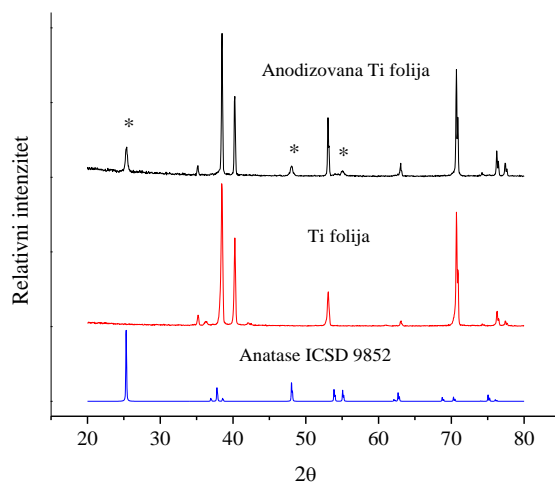


**Slika 4.39.** Ciklični voltamogrami jonske tečnosti [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Pyrr][TFSI], i smeša sa  $\gamma$ BL i LiTFSI.

Na **Slici 4.38** i **Slici 4.39** prikazani su voltamogrami pripremljenih elektrolita gde se vidi da u slučaju ternarnih sistema, odnosno dodatkom organskog rastvarača i litijumove soli ne dolazi do smanjivanja elektrohemijske stabilnosti u odnosu na čistu jonsku tečnost.

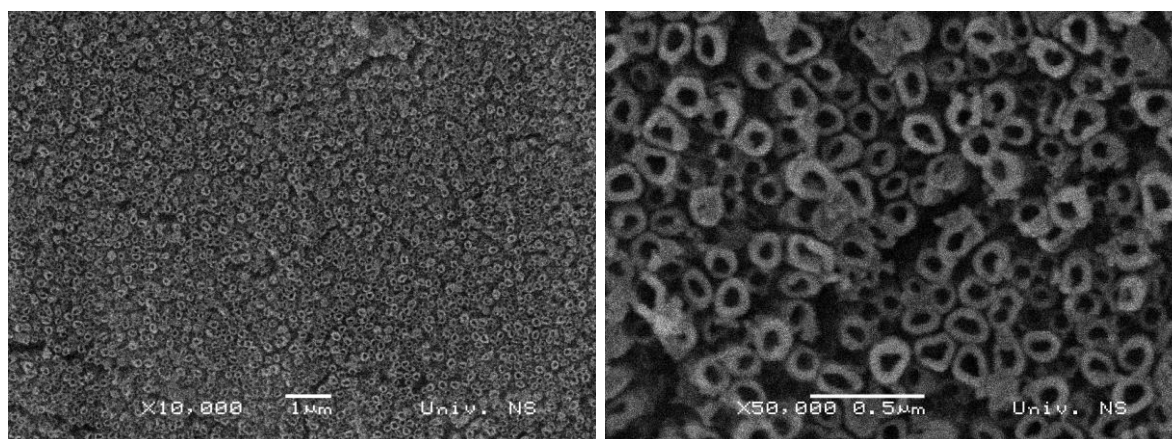
### IV.3.2. Priprema Li-jonske ćelije i ispitivanje elektrohemijjskih performansi

Kristalna struktura  $\text{TiO}_2$  ispitana je difrakcijom X-zraka (XRD). XRD podaci su dobijeni difraktometrom *Philips PW diffractometer 1050* sa  $\text{Cu-K}\alpha$  zračenjem, a snimanje je vršeno u  $2\theta$  opsegu od  $20\text{--}80^\circ$  sa korakom od  $0,05^\circ$  i vremenom ekspozicije 2 s po koraku. Difraktogrami titanskih pločica pre i posle anodizacije prikazani su na **Slici 4.40**. Na slici jasno možemo da uočimo da se svi pikovi koji se dobijaju na difraktogramu pločice poklapaju sa pikovima metalnog titana ( $\alpha\text{-Ti}$ ) i anatas  $\text{TiO}_2$ . Pikovi koji se poklapaju sa  $\alpha\text{-titanom}$  potiču od difrakcije same pločice. Preostali pikovi potiču od izgrađenog nanotubularnog sloja, i njihovo poklapanje sa pikovima anatasa nedvosmisleno pokazuje da se titan dioksid, od kog je ovaj sloj izgrađen, nalazi u anataznom kristalnom obliku [112].



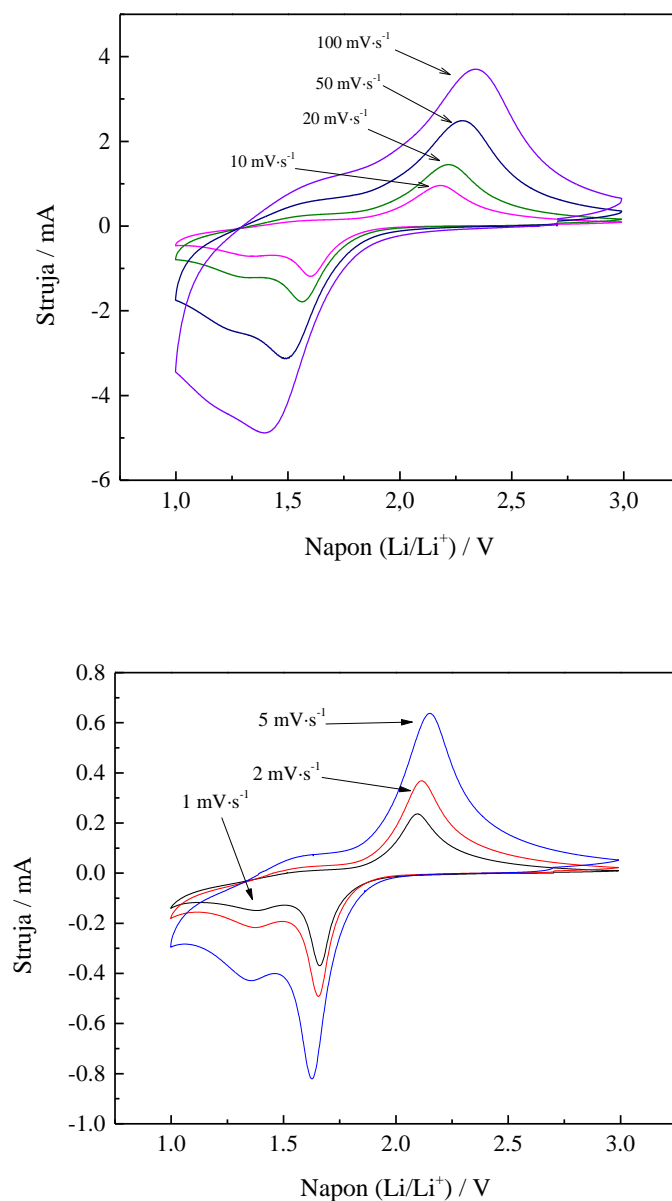
**Slika 4.40.** Difrakcija X-zraka pre i posle anodizacije.

Morfologija dobijenih nanocevi  $\text{TiO}_2$  analizirana je pomoću JEOL JSM 6460 LV skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM). Nanocevi imaju pretežno cilindričan oblik spoljašnjeg dijametra od oko 150 nm i unutrašnjeg dijametra od oko 80 nm (**Slika 4.41**). Debljina zidova iznosi od 35 do 40 nm. Rezultati snimanja elektrode sa nanocevima pre i posle cikliranja nisu pokazali promene u strukturi i morfologiji  $\text{TiO}_2$  nanocevi.



**Slika 4.41.** SEM fotografije  $\text{TiO}_2$  nanocevi pripremljene anodnom oksidacijom. (30 V, 6h) titanske pločice.

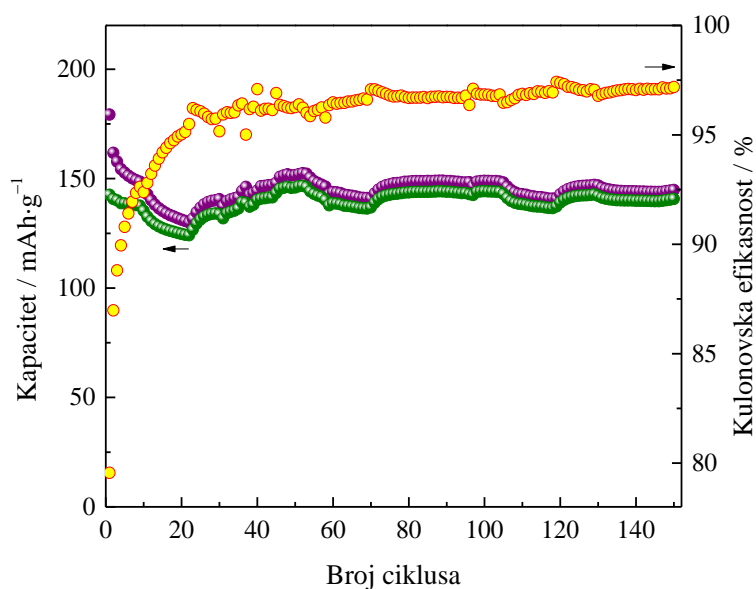
Ciklovoltamogrami anatas  $\text{TiO}_2$  nanocevi sa elektrolitom  $[\text{C}_1\text{C}_4\text{Pyrr}][\text{TFSI}] + \gamma\text{BL} + \text{LiTFSI}$  su snimljeni brzinama od (1 do 100)  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$  i u opsegu potencijala od (3 do 1) V u odnosu na  $\text{Li}/\text{Li}^+$  na sobnoj temperaturi. Pri svim brzinama skeniranja, uključujući i najveće brzine  $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$  pojavljuju se redoks pikovi koji opisuju izuzetno brze procese interkalacije/deinterkalacije. Ovako brza kinetika je karakteristična za vodene elektrolite ali nije uobičajena za organske elektrolite [167]. Na nižim brzinama skeniranja (1  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ) prikazanim na **Slici 4.42** rastojanje između pikova ( $\sim 0,435$  V) je manje nego u slučaju  $\text{TiO}_2$  nanocevi i  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  kompozitnih nanocevi, ispitivanih u  $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$   $\text{LiPF}_6$ /etilen karbonat-dimetil karbonat elektrolitu [168], što sugerise bolju reverzibilnost u ispitivanom sistemu. Izraženija reverzibilnost u ispitivanom sistemu može poticati od formiranja filma na elektrodi i nižeg otpora prenosa naelektrisanja u prisustvu jonske tečnosti, mada i različita morfologija nanocevi može takođe imati uticaj.



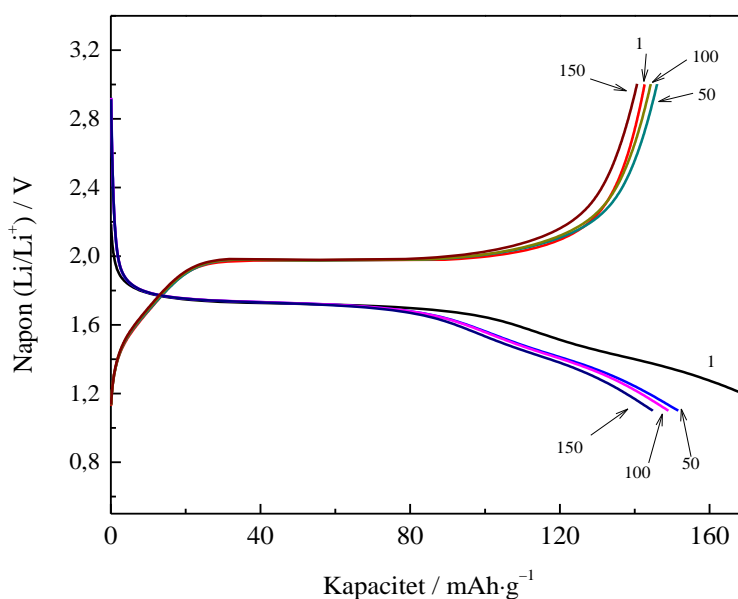
**Slika 4.42.** Ciklični voltamogrami anatas  $\text{TiO}_2$  nanocevi u  $[\text{C}_1\text{C}_4\text{Pyrr}][\text{TFSI}] + \gamma\text{BL} + \text{LiTFSI}$  elektrolitu na  $T = 298,15$  K.

Rastojanje između pikova je značajno veće od Nernstovog, a brz CV odgovor može poticati od kraćeg difuzionog puta  $\text{Li}^+$  jona u nanocevi čiji su zidovi debljine 30-40 nm. Pri svim brzinama skeniranja opaža se i manji pik, a njegova pojava može poticati od različitih mesta vezivanja litijuma u strukturu  $\text{TiO}_2$  [169].

Masa  $\text{TiO}_2$  anatasa je bila nepoznata na početku i određena je po završetku elektrohemijskih ispitivanja struganjem nanocevi sa titanske folije. Zbog toga je galvanostatsko cikliranje izvedeno korišćenjem gustine struje od  $100 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  a brzina cikliranja je izračunata posle merenja mase nanocevi. Galvanostatski kapacitet punjenja i pražnjenja (deinterkalacija i interkalacija litijuma) prikazan je na **Slici 4.43** za 150 cikusa a voltažni profili za prvi, pedeseti, stoti i stopedeseti ciklus prikazani su na slici **Slici 4.44**. Oblast gde je napon konstantan označava istovremeno postojanje dve faze: litijumom siromašan  $\text{Li}_{0,025}\text{TiO}_2$  i litijumom bogat  $\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$ . Oblast sa nagibom voltažnog profila označava postojanje mehanizma površinskog skladištenja naelektrisanja koji dovodi do kvazi-kapacitivnog ponašanja [170,171].

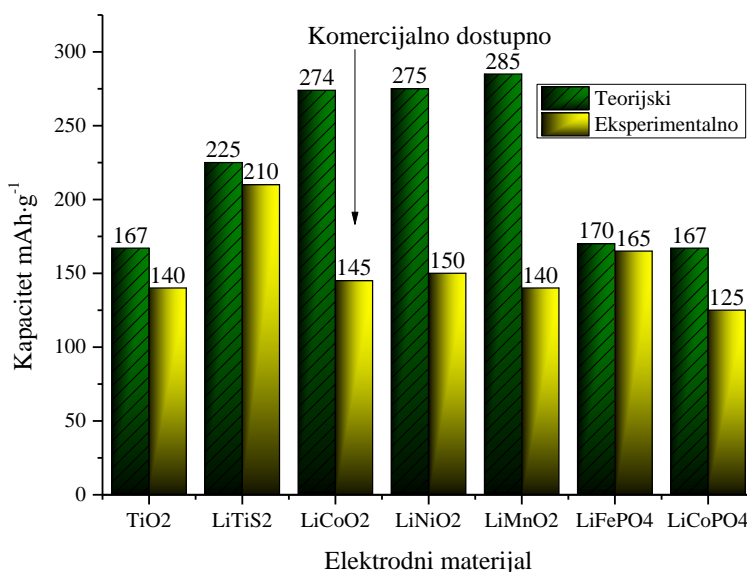


**Slika 4.43.** Kapacitet punjenja/pražnjenja i Kulonovska efikasnost ispitivane ćelije pri brzini od 3C.



**Slika 4.44.** Voltažni profili ispitivanog sistema pri brzini od 3C.

Na kraju cikliranja kapacitet interkalacije/deinterkalacije je bio 144,8/140,67 mAh·g<sup>-1</sup>. Može se reći da su ovi kapaciteti vrlo visoki, uzimajući u obzir brzinu cikliranja od 3C i teorijski kapacitet od 167,5 mAh·g<sup>-1</sup> za sastav Li<sub>0,5</sub>TiO<sub>2</sub>. Dobijeni kapaciteti su za isti napon anodizacije nešto viši u odnosu na kapacitete za amorfnu TiO<sub>2</sub> na 10 puta manjoj brzini cikliranja od 1/3 C [172]. Sa druge strane, ovaj kapacitet je blizak kapacitetu od 150 mAh·g<sup>-1</sup> za konvencionalni elektrolit LiTFSI u propilen karbonatu na LTO (litijum titanat) elektrodi [163]. Kapacitet ćelije sa istom LTO elektrodom, LiTFSI i jonskom tečnošću etilamonijum TFSI iznosi 60 mAh·g<sup>-1</sup> pri brzini od 1C.



**Slika 4.45.** Teorijski i eksperimentalni kapacitet različitih elektrodnih materijala.

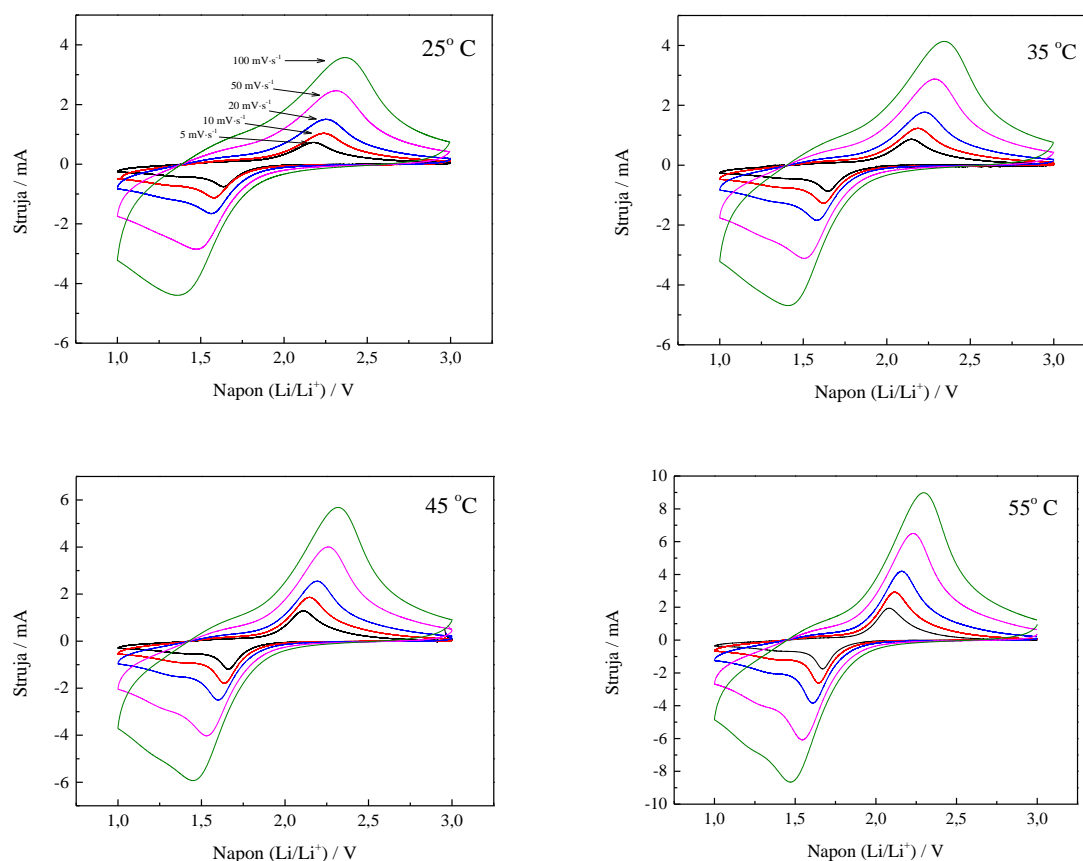
Na **Slici 4.45**, prikazani su teorijski i eksperimentalni kapaciteti različitih elektrodnih materijala. Može se uočiti da su eksperimentalni kapaciteti dobijeni u ovoj disertaciji uporedivi sa kapacitetima različitih elektrodnih materijala, uključujući i najčešće komercijalno korišćen  $\text{LiCoO}_2$  [173].

Treba naglasiti da specifični kapacitet u velikoj meri zavisi i od dužine  $\text{TiO}_2$  nanocevi. Iako galvanostatsko cikliranje nije izvedeno pri nižim brzinama cikliranja, očigledno je da kapacitet nanocevi može lako prevazići ortorombični  $\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_2$  formirajući  $\text{LiTiO}_2$  [170]. Kapaciteti punjenja/praznjenja su stabilni ali veoma osetljivi na promenu temperature. Oblasti na **Slici 4.43** gde se opaža opadanje kapaciteta odgovara snižavanje temperature od nekoliko stepeni u toku noći. Kulonovska efikasnost od oko 97% se može pripisati razlaganju elektrolita, najverovatnije  $\gamma$ -butirolaktona u toku praznjenja, ali ostaje konstantna u poslednjih 80 ciklusa pri brzini od 3C.

Da bi se ispitao uticaj temperature na interkalaciju litijuma u  $\text{TiO}_2$ , ciklovoltometrijska ispitivanja urađena su u opsegu temperatura od 25 °C do 55 °C. Voltamogrami dobijeni na četiri različite temperature su prikazani na **Slici 4.46**. Može se uočiti da povećanje temperature značajno utiče na visinu redoks pikova na istoj brzini skeniranja, što ukazuje na poboljšanu sposobnost interkalacije u nanocevi  $\text{TiO}_2$ . U isto vreme razdvojenost redoks pikova opada zbog povećanja reverzibilnosti elektrode (**Tabela 4.27**). Ipak, za primenjene brzine skeniranja razdvojenost pikova je veća od Nernstove čak i na 55 °C. Najverovatniji razlog je spor prenos elektrona unutar  $\text{TiO}_2$  nanocevi uprkos činjenici da interkalacija litijuma smanjuje energetski procep  $\text{TiO}_2$  poluprovodnika [174].

**Tabela 4.27.** Rastojanje između pikova  $\Delta E_p$  na različitim temperaturama.

$T / \text{K}$	$\Delta E_p / \text{V}$				
	$5 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$10 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$	$100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$
298,15	0,55	0,66	0,68	0,84	1,00
308,15	0,50	0,56	0,64	0,77	0,93
318,15	0,45	0,51	0,59	0,73	0,87
328,15	0,41	0,47	0,55	0,69	0,83



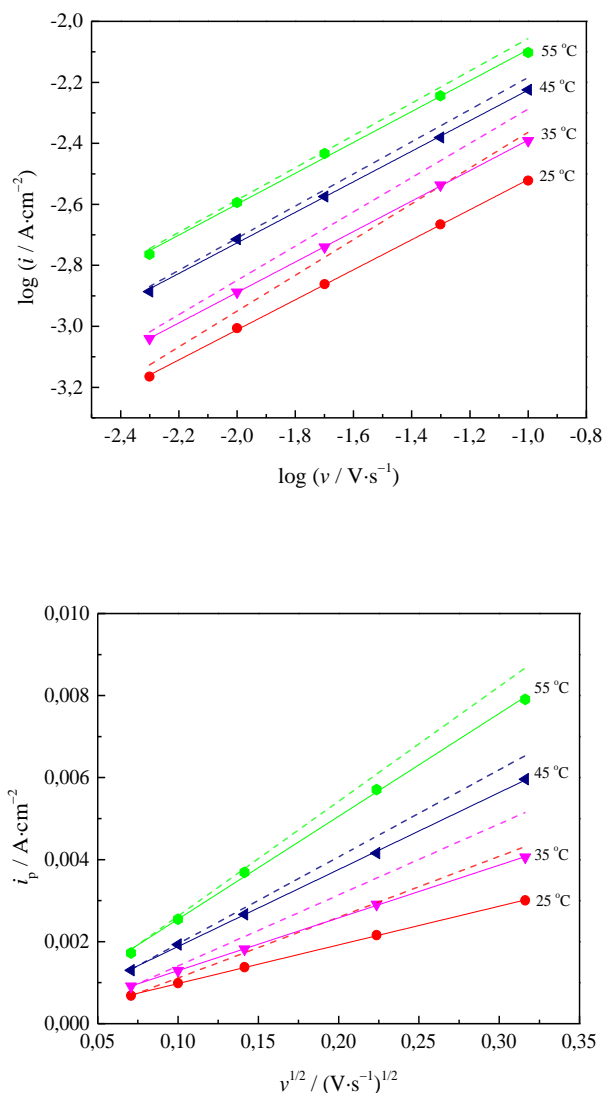
**Slika 4.46.** Ciklični voltamogrami anatas  $\text{TiO}_2$  nanocevi u ispitivanom elektrolitu na različitim temperaturama.

Na osnovu jednačina za reverzibilne i ireverzibilne elektrohemijske reakcije nagib  $\log i_p$  sa  $\log v$  bi trebalo da iznosi 0,5 (**Slika 4.47**). Na 25 °C vrednosti ovog nagiba je oko 0,6 i opada do oko 0,52 na povišenim temperaturama. Vrednosti nagiba iznad 0,5 mogu biti povezane sa uticajem kapacitivne struje koja je linearno zavisna od brzine skeniranja [175]:

$$|i_{\text{cap}}| = A \cdot C_{\phi} \cdot v \quad (4.32)$$

gde je  $A$  površina u  $\text{cm}^2$  izložena elektrolitu,  $C_{\phi}$  je kapacitet uključujući kapacitet dvostrukog sloja i kvazi-kapacitivnost, dok je  $v$  brzina skeniranja. Da bi se izračunao koeficijent difuzije struje anodnih pikova su korigovane za kapacitivni doprinos, dok su katodni pikovi izostavljeni zbog preklapanja.  $A$  i  $C_{\phi}$  bi trebalo razmatrati više kao parametre fita nego kao realne vrednosti kapaciteta i površine jer kvašenje  $\text{TiO}_2$  nanocevi elektrolitom zavisi od temperature. Međutim, ako se uzme površina od  $60 \text{ cm}^2$ , koja odgovara specifičnoj površini od  $30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  [175], korišćenjem vrednosti kapaciteta u opsegu od 231 do  $105 \mu\text{F}$  podaci mogu biti naftovani na nagib 0,5 za sve temperature. Ove vrednosti su slične kapacitetima od 90 i  $120 \mu\text{F}$  koje su Lindström i saradnici koristili za elektrode sa anatas nanoporoznim filmom [177]. Originalne i korigovane struje anodnog pika su prikazane na **Slika 4.47** kao funkcija korena brzine skeniranja.





**Slika 4.47.** Zavisnost gustine struje pika i brzine skeniranja pre (isprekidana linija) i posle (puna linija) korekcije za kapacitivni doprinos.

Linearna zavisnost je dobijena na svim ispitivanim temperaturama. Hemijski difuzioni koeficijent deinterkalacije  $\text{Li}^+$  iz  $\text{TiO}_2$  nanocevi je izračunat korišćenjem jednačine ireverzibilnog elektrohemijskog procesa [178]:

$$i_p = 0.4958nFACD^{1/2} \left( \frac{\alpha n_a F}{RT} \right)^{1/2} \nu^{1/2} \quad (4.33)$$

gde je  $i_p$  korigovana struja anodnog pika u amperima,  $n$  su  $n_a$  su uzeti kao jedinice,  $C = C_{\text{Li}} = 0,0236 \text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $D$  je hemijski koeficijent difuzije  $\text{Li}^+$  jona u  $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ , a  $\alpha$  je uzeta vrednost 0,5. Za sve temperature  $A$  je definisano kao  $60 \text{ cm}^2$ . Izračunati difuzioni koeficijenti su prikazani u **Tabeli 4.28**. Treba naglasiti da su ove vrednosti oko 1,5 puta manje od vrednosti dobijenih Rendles-Sevcik jednačinom za reverzibilnu kinetiku koja se često koristi u literaturi [167].

**Tabela 4.28.** Vrednosti koeficijenta difuzije  $\text{Li}^+$  dobijenih primenom jednačine 4.33.

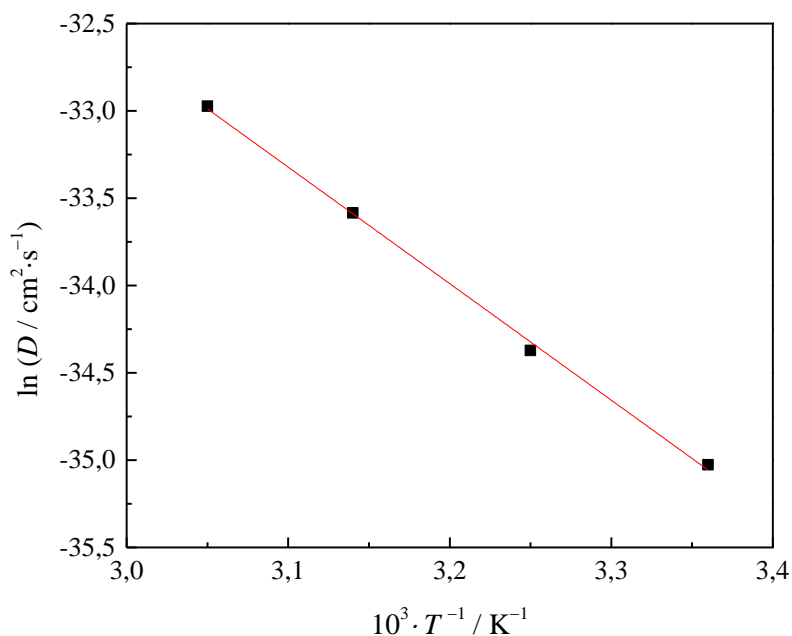
$T / \text{K}$	$D / \text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
298,15	$6,1 \cdot 10^{-16}$
308,15	$1,2 \cdot 10^{-15}$
318,15	$2,6 \cdot 10^{-15}$
328,15	$4,8 \cdot 10^{-15}$

Dobijena vrednost difuzionog koeficijenta na 25 °C je za red veličine veća od one koju su dobili *Lindström* i saradnici za 0,11  $\mu\text{m}$  i 4,2  $\mu\text{m}$  nanoporozne  $\text{TiO}_2$  anatas elektrode [177], a slična je vrednosti koju su dobili *van de Krol* i saradnici [179] za difuziju u zrnasti anatas  $\text{TiO}_2$  veličine 20 i 135 nm.

Na osnovu izračunatih vrednosti difuzionih koeficijenta na četiri različite temperature, može se izračunati energija aktivacije deinterkalacije litijumovih jona.

$$D = D_0 e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (4.34)$$

gde je  $D_0$  predeksponencijalni faktor,  $E_a$  energija aktivacije,  $R$  univerzalna gasna konstanta, i  $T$  apsolutna temperatura. Zavisnost  $\ln D$  od  $1/T$  je prikazana na **Slici 4.48**, a izračunata energija aktivacije iznosi  $54,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  (0,57 eV). Ova vrednost je veća od vrednosti 0,47 eV i 0,54 eV, dobijenih za film nanoporoznog anatasa debljine 0,13  $\mu\text{m}$  and 4,2  $\mu\text{m}$  koristeći istu metodu [177]. Nešto veća vrednost dobijena u ovom radu može poticati od nepoznavanja površine nanocevi koja je u kontaktu sa elektrolitom na različitim temperaturama. Kvašenje nanoporoznih elektroda je uglavnom kontrolisano ulaskom i širenjem elektrolita u porama. Zbog toga izraženije kvašenje sa porastom temperature omogućava kontakt elektrolita sa većom površinom elektrodnog materijala.

**Slika 4.48.** Logaritam koeficijenta difuzije u zavisnosti od  $T^{-1}$ .

## V. IZVOD

U ovoj doktorskoj disertaciji ispitivani su elektroliti za litijum jonske baterije na bazi jonskih tečnosti. Prvi deo rada posvećen je fizičko-hemijskoj karakterizaciji binarnih smeša jonskih tečnosti i odabranih cikličnih karbonata i laktona radi pronalaženja optimalnog sastava binarne smeše za primenu u baterijama. S tim u vezi ispitani su sledeći binarni sistemi:

- ∞ 1-butil-1-metilpirolidinium dicijanamid [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Pyrr][DCA] +  $\gamma$ -butirolakton ( $\gamma$ BL)
- ∞ 1-butil-1-metilpirolidinium dicijanamid [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Pyrr][DCA] +  $\gamma$ -valerolakton ( $\gamma$ VL)
- ∞ 1-butil-1-metilpirolidinium dicijanamid [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Pyrr][DCA] + propilen karbonat (PC)
- ∞ 1-butil-3-metilimidazolijum dicijanamid [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Im][DCA] +  $\gamma$ BL
- ∞ 1-butil-3-metilimidazolijum dicijanamid [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Im][DCA] +  $\gamma$ VL
- ∞ 1-butil-3-metilimidazolijum dicijanamid [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Im][DCA] + PC

Fizičko-hemijska karakterizacija izvršena je merenjem gustina, viskoznosti i provodljivosti binarnih smeša u celom opsegu molskih udela i na različitim temperaturama. Poređenjem vrednosti gustina, viskoznosti i provodljivosti čistih komponenata utvrđeno je odlično slaganje sa vrednostima dostupnim u literaturi.

Gustine binarnih smeša jonskih tečnosti i  $\gamma$ -butirolaktona, odnosno propilen karbonata opadaju sa porastom molskog udela jonske tečnosti. U slučaju binarnih smeša s  $\gamma$ -valerolaktonom gustine čistih komponenti se vrlo malo razlikuju pa se u slučaju binarnog sistema [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>im][DCA] +  $\gamma$ VL uočava maksimum gustina na  $x_{JT} \approx 0,4$ .

Korišćenjem eksperimentalnih vrednosti gustina izračunati su različiti volumetrijski parametri.

- Dodatne molarne zapremine ( $V^E$ ) negativne su u celom opsegu molskih udela za sve ispitivane sisteme pri čemu se minimumi u svim ispitivanim sistemima nalaze pri molskim udelima  $x_{JT} = 0,35-0,40$ . Ovo ukazuje na to da su interakcije između komponenata u binarnoj smeši jače nego u slučaju čistih komponenata, odnosno da dolazi do solvatacije katjona i anjona jonskih tečnosti molekulima rastvarača pri čemu dominiraju jon-dipol interakcije.
- S porastom temperature vrednosti  $V^E$  opadaju u slučaju svih ispitivanih binarnih smeša.
- Vrednosti  $V^E$  najnegativnije u slučaju smeša JT +  $\gamma$ -valerolakton.
- U slučaju svih ispitivanih smeša jonske tečnosti sa pirolidiniumovim katjonom imaju za nijansu negativnije vrednosti  $V^E$  u odnosu na imidazolijum katjon.
- Za fitovanje eksperimentalnih podataka  $V^E$  primenjena je *Redlich-Kister*-ova jednačina 3. reda.
- Parcijalne molarne zapremine pri beskonačnom razblaženju ( $V_1^E$ )<sup>∞</sup> negativne su za sve komponente smeša i na svim temperaturama.
- Negativne vrednosti ( $V_1^E$ )<sup>∞</sup> u smešama JT + molekularni rastvarač ukazuju na jače interakcije između jona i molekula rastvarača u odnosu na interakcije u čistom rastvaraču.

- Negativne vrednosti  $(V_2^E)^\infty$  za  $\gamma$ BL,  $\gamma$ VL i PC ukazuju na smanjenje molarne zapremine smeše u odnosu na idealnu, po dodatku ovih rastvarača u beskonačno veliku zapreminu jonske tečnosti, što je posledica geometrijskog uklapanja molekula rastvarača u prazan prostor između jona jonskih tečnosti.
- U svim ispitivanim sistemima parcijalne i prividne molarne zapremine jonskih tečnosti rastu s molskim udelom jonske tečnosti dok parcijalne molarne zapremine molekulskih rastvarača monotono opadaju dodatkom jonskih tečnosti.
- Vrednosti dodatnog termičkog koeficijenta širenja negativne za sve ispitivane sisteme u celom opsegu molskih udela i na svim temperaturama. Interakcije između jona i rastvarača i odsustvo vodoničnog vezivanja između molekula rastvarača uzrokuju negativnu vrednost dodatnog termičkog koeficijenta širenja.

Na osnovu izmerenih vrednosti viskoznosti čistih komponenti i binarnih smeša može se uočiti da viskoznost svih ispitivanih tečnosti opada s temperaturom. U slučaju molekulskih rastvarača viskoznost opada u nizu  $PC > \gamma$ VL  $>$   $\gamma$ BL što je u skladu s tvrdnjom da su međumolekulske interakcije najjače u propilen karbonatu.

Vrednosti devijacije viskoznosti negativne za sve ispitivane sisteme u celom opsegu molskih udela sa minimumom na  $x \approx 0,5$ . S druge strane vrednosti  $\Delta\eta$  rastu sa povećanjem temperature za sve ispitivane sisteme, dok se pozicija minimuma ne menja značajno s temperaturom. Vrednosti devijacije viskoznosti su veće na višim temperaturama, a to se objašnjava slabljenjem jon-dipol interakcija pri povećanju temperature. U slučaju ispitivanih sistema negativnije vrednosti devijacije viskoznosti se opažaju za sisteme sa  $[C_1C_4Pyrr]^+$  katjonom u odnosu na  $[C_1C_4Im]^+$ . S druge strane u slučaju molekulskih rastvarača devijacija viskoznosti opada u nizu  $PC > \gamma$ VL  $>$   $\gamma$ BL, što može biti posledica nešto jačih interakcija između molekula PC u odnosu na laktone, kao i oblika molekula. Vrednosti dodatne Gibsove energije za viskozni tok pokazuje maksimalnu vrednost pri molskom udelu oko  $x_{JT} = 0,5$  za sve ispitivane binarne sisteme. To je u skladu sa prethodnim tvrdnjama da su pri tom sastavu privlačne interakcije između molekula rastvarača i jona najizraženije.

Električna provodljivost binarnih sistema naglo raste dodatkom jonske tečnosti zbog povećanja broja nosilaca naelektrisanja u rastvoru i dostiže maksimum na oko  $x_{JT} \approx 0,2$  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 jonskih tečnosti.

Električna provodljivost razblaženih rastvora četiri jonske tečnosti molalитета  $m \leq 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  u  $\gamma$ -butirolaktonu merena je u širokom temperaturnom opsegu pri čemu je ispitan uticaj katjona i anjona jonske tečnosti na konstantu asocijacije u  $\gamma$ BL. Vrednosti konstante asocijacije su približno iste za sve sisteme osim u slučaju smeše  $[C_1C_4Pyrr][TFSI] + \gamma$ BL.

Termogravimetrijska analiza pokazuje da je pirolidiniumova so sa dicijanamidnim anjonom nešto termički manje stabilna (250 °C) u odnosu na so sa imidazolijum katjonom (275 °C). Za razliku od ovih jonskih tečnosti pirolidiniumova jonska tečnosti sa TFSI anjonom je stabilna do oko 400 °C. Za razliku od ispitivanih jonskih tečnosti, molekulski rastvarači imaju znatno nižu temperaturu razlaganja, a gubitak mase opaža se i na temperaturama ispod 100 °C.

Na 100 °C gubitak mase  $\gamma$ -butirolaktone je već oko 70%, dok je u slučaju  $\gamma$ VL i PC pri istoj temperaturi gubitak oko 15%.

Drugi deo rada čini priprema i fizično-hemijska karakterizacija elektrolita nakon dodatka litijumovih soli u one binarne smeše koje su se pokazale kao najperspektivnije sa stanovišta provodljivosti, viskoznosti i elektrohemijske stabilnosti. Viskoznost, gustine i električna provodljivost ternarnih sistema jonskih tečnosti, rastvarača i litijumove soli merene su na različitim temperaturama za različite koncentracije litijumove soli.

Elektrohemijaska stabilnost elektrolita ispitana je primenom ciklične voltametrije. Ispitan je uticaj radne i referentne elektrode na određivanje elektrohemijaskog prozora elektrolita. Elektrohemijaski prozor jonske tečnosti [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Pyrr][DCA] iznosi 4,61 V što je u odličnoj saglasnosti sa literaturnom vrednosti koja iznosi 4,62 V. U slučaju [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Pyrr][TFSI] elektrohemijaski prozor je 5,50 V što je nešto više od literaturne vrednosti 5,20 V.

U okviru trećeg dela rada optimizovani elektrolit je testiran u kombinaciji sa odabranim elektrodnim materijalima u cilju ispitivanja performansi litijum jonske ćelije. Kao elektrodni materijal upotrebene su TiO<sub>2</sub> nanocevi

Ciklovoltamogrami anatas TiO<sub>2</sub> nanocevi sa elektrolitom [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Pyrr][TFSI] +  $\gamma$ BL + LiTFSI su snimljeni brzinama od (1 do 100) mV·s<sup>-1</sup> i u opsegu potencijala od (3 do 1) V u odnosu na Li/Li<sup>+</sup> na sobnoj temperaturi. Pri svim brzinama skeniranja, uključujući i najveće brzine Ti<sup>4+</sup>/Ti<sup>3+</sup> pojavljuju se redoks pikovi koji opisuju izuzetno brze procese interkalacije/deinterkalacije. Na kraju cikliranja kapacitet interkalacije/deinterkalacije je bio 144,8/140,67 mAh·g<sup>-1</sup>. Može se reći da su ovi kapaciteti vrlo visoki, uzimajući u obzir brzinu cikliranja od 3C i teorijski kapacitet od 167,5 mAh·g<sup>-1</sup> za sastav Li<sub>0,5</sub>TiO<sub>2</sub>. Dobijeni kapaciteti su za isti napon anodizacije nešto viši u odnosu na kapacitete za amorfni TiO<sub>2</sub> na 10 puta manjoj brzini cikliranja od 1/3 C. Da bi se ispitao uticaj temperature na interkalaciju litijuma u TiO<sub>2</sub>, ciklovoltametrijska ispitivanja urađena su u opsegu temperatura od 25 °C do 55 °C.

Hemijski difuzioni koeficijent deinterkalacije Li<sup>+</sup> iz TiO<sub>2</sub> nanocevi je izračunat korišćenjem jednačine ireverzibilnog elektrohemijaskog procesa. Na osnovu izračunatih vrednosti difuzionih koeficijenata na četiri različite temperature, može se izračunati energija aktivacije deinterkalacije litijumovih jona a izračunata energija aktivacije iznosi 54,7 kJ·mol<sup>-1</sup> (0,57 eV).

## VI. SUMMARY

In this doctoral thesis, electrolytes for lithium ion batteries based on ionic liquids were investigated. The first part deals with the physico-chemical characterization of binary mixtures of ionic liquids and selected cyclic carbonates and lactones to find the optimal composition of the binary mixture for use in batteries. In this regard, the following binary systems were examined:

- 1-butyl-1-methylpyrrolidinium dicyanamide [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Pyrr][DCA] +  $\gamma$ -butyrolactone ( $\gamma$ BL)
- 1-butyl-1-methylpyrrolidinium dicyanamide [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Pyrr][DCA] +  $\gamma$ -valerolactone ( $\gamma$ VL)
- 1-butyl-1-methylpyrrolidinium dicyanamide [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Pyrr][DCA] + propylene carbonate (PC)
- 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Im][DCA] +  $\gamma$ BL
- 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Im][DCA] +  $\gamma$ VL
- 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Im][DCA] + PC

Physico-chemical characterization was performed by measuring the density, viscosity and 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.

The density of the binary mixtures of ionic liquids and  $\gamma$ -butyrolactone, or propylene carbonate, decreases with the increase in the mole fraction of the ionic liquid. In the case of binary mixtures with  $\gamma$ -valerolactone, densities of pure components are very similar, so in the case of the binary system [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Im][DCA] +  $\gamma$ VL, the maximum of density at  $x_{IL} \approx 0.4$  is observed.

Using the experimental values of the density, different volumetric parameters were calculated.

- Excess molar volumes ( $V^E$ ) are negative at all compositions for all investigated systems, whereby the minima in all examined systems are found in the mole fraction range  $x = 0.35 - 0.40$ . This indicates that the interactions between the components in the binary mixture are stronger than in the case of pure components, that is, the solvation of the cation and anion of ionic liquids by the solvent molecules is dominated by ion-dipole interactions.
- By increasing temperature, the value of  $V^E$  decreases in the case of all the binary mixtures.
- Values of  $V^E$  are most negative in the case of the IL +  $\gamma$ -valerolactone mixture.
- In the case of all the investigated mixtures with pyrrolidinium based IL have a more negative  $V^E$  value compared to imidazolium ones.
- For the fitting of experimental data, the Redlich-Kister equation of the 3rd order was applied.
- Partial molar volumes at infinite dilution ( $V_i^E$ )<sup>∞</sup> are negative for all components of the mixture and at all temperatures.
- Negative values ( $V_1^E$ )<sup>∞</sup> in mixtures of IL + molecular solvents indicate a stronger interaction between the ion and the solvent molecules relative to the interactions in a pure solvent.
- The negative values ( $V_2^E$ )<sup>∞</sup> for  $\gamma$ BL,  $\gamma$ VL and PC indicate a decrease in the molar volume of the mixture relative to the ideal, after the addition of these solvents to an infinitely large volume of ionic liquid, which is a consequence of the geometric integration of the solvent molecules into an empty space between ions of ionic liquids.

- In all investigated systems, partial and apparent molar volumes of ionic liquids increase with the molar fraction of the ionic liquid, while the partial molar volumes of the molecular solvents decrease with the addition of ionic liquids.
- The values of excess thermal expansion coefficients are negative for all examined systems throughout the range of mole fractions and at all temperatures. The interactions between the ions and solvents and the absence of hydrogen bonding between the solvent molecules cause the negative value of the excess thermal expansion coefficient.

Based on the measured values of viscosity of pure components and binary mixtures, it can be noticed that the viscosity of all tested liquids decreases with temperature. In the case of molecular solvents, viscosity decreases in a series of  $PC > \gamma VL > \gamma BL$  which is consistent with the claim that the intermolecular interactions are the strongest in propylene carbonate.

The viscosity deviation values are negative for all investigated systems at all compositions with a minimum at  $x \approx 0.5$ . On the other hand, the  $\Delta\eta$  values increase with increasing temperature for all tested systems, while the position of the minimum does not change significantly with the temperature. The viscosity deviation values are higher at higher temperatures, which is explained by the weakening of ion-dipole interactions by increasing temperature. In the case of investigated systems, the values of the viscosity deviation that are more negative are observed for systems with  $[C_1C_4Pyrr]$  cation relative to  $[C_1C_4Im]$ . On the other hand, in the case of molecular solvents, the viscosity deviation decreases in the series  $PC > \gamma VL > \gamma BL$ , which may be due to somewhat stronger interactions between the PC molecules in relation to lactones, as well as the shape of the molecules. The values of the excess Gibbs energy for viscous flow show the maximum value in the molar fraction about  $x = 0.5$  for all investigated binary systems. This is in line with the previous assertions that the composition of the attractive interaction between the solvent and ion molecules is most pronounced.

The electrical conductivity of the binary systems is rapidly increasing by the addition of ionic liquid due to the increase in the number of charge carriers in the solution and reaches a maximum at about  $x_{IL} \approx 0.2$  throughout the range of temperatures. A further addition of ionic liquids leads to an almost linear decrease in the value of electrical conductivity as a result of ion interactions and reduced mobility of ions of ionic liquids.

The electrical conductivity of diluted solutions of four ionic liquids (molality  $\leq 5 \cdot 10^{-3}$  mol·kg<sup>-1</sup> in  $\gamma$ -butyrolactone) was measured in a wide temperature range, where the influence of cation and anion of ionic liquid on the association constant in  $\gamma BL$  was studied. The values of the association constant are approximately the same for all systems except in the case of the mixture  $[C_1C_4Pyrr] [TFSI] + \gamma BL$ .

Thermogravimetric analysis shows that pyrrolidinium salt with dicyanamide anion is somewhat thermally less stable (250 °C) than one with imidazolium cation (275 °C). The pyrrolidinium ionic liquid with the TFSI anion is stable up to about 400 °C. Unlike the ionic liquids, molecular solvents have a significantly lower decomposition temperature, and mass loss is observed at temperatures below 100 °C.

At 100 °C the loss of mass of  $\gamma$ -butyrolactone is about 70%, while in the case of  $\gamma VL$  and PC at the same temperature loss is about 15%.

The second part of the thesis is the preparation and physicochemical characterization of electrolytes after the addition of lithium salts to those binary mixtures which proved to be the most promising from the point of view of conductivity, viscosity and electrochemical stability. The viscosity, density and electrical conductivity of ternary ionic liquid systems, solvents and lithium salts were measured at different temperatures for different concentrations of lithium salt.

The electrochemical stability of the electrolyte was tested using cyclic voltammetry. The influence of the working and reference electrode on the determination of the electrochemical window of the electrolyte was examined. The electrochemical window of the ionic liquid [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Pyrr][DCA] is 4.61 V, which is in excellent agreement with a literary value of 4.62 V. In the case of [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Pyrr][TFSI], the electrochemical window is 5.50 V, which is slightly more than literary values of 5.20 V.

In the third part of the work, the optimized electrolyte was tested in combination with selected electrode materials in order to test the performance of the lithium ion cell. TiO<sub>2</sub> nanotubes were used as electrode material

The cyclovoltamograms of anatase TiO<sub>2</sub> nanotubes with electrolyte [C<sub>1</sub>C<sub>4</sub>Pyrr] [TFSI] +  $\gamma$ BL + LiTFSI were recorded at rates of 1 to 100 mV·s<sup>-1</sup> and in the potential range of 3 to 1 V versus Li/Li<sup>+</sup> at room temperature. At all scan rates, including the highest, Ti<sup>4+</sup>/Ti<sup>3+</sup> redox peaks appear designating extremely fast intercalation/deintercalation processes. At the end of cycling, the intercalation/deintercalation capacity was 144.8 / 140.67 mAh·g<sup>-1</sup>. It can be said that these capacities are very high, considering the 3C rate and the theoretical capacity of 167.5 mAh·g<sup>-1</sup> for the composition Li<sub>0.5</sub>TiO<sub>2</sub>. The obtained capacities were slightly higher for the same anodization voltage compared to capacities for amorphous TiO<sub>2</sub> at 10 times lower rate of 1/3 C. In order to examine the influence of the temperature on the lithium intercalation in TiO<sub>2</sub>, the cyclovoltametric tests were performed at a temperature range of 25 °C to 55 °C.

The chemical diffusion coefficient of Li<sup>+</sup> extraction from TiO<sub>2</sub> nanotubes was 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 is 54.7 kJ·mol<sup>-1</sup> (0.57 eV).



**VII. LITERATURA**

- [1] B. Scrosati, J. Garche, Lithium batteries: Status, prospects and future, *J. Power Sources* 195 (2010) 2419–2430.  
DOI: [10.1016/j.powsour.2009.11.048](https://doi.org/10.1016/j.powsour.2009.11.048)
- [2] 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.  
DOI: [10.1016/j.jpowsour.2015.11.100](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.100)
- [3] M. Bini, D. Capsoni, S. Ferrari, E. Quartarone, P. Mustarelli, *Rechargeable lithium batteries: key scientific and technological challenges*, Elsevier, Amsterdam, (2015).  
DOI: [10.1016/B978-1-78242-090-3.09996-X](https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-090-3.09996-X)
- [4] B. Scrosati, *Lithium batteries: From early stages to the future*, John Wiley & Sons, New York, (2013).  
DOI: [10.1002/9781118615515.ch2](https://doi.org/10.1002/9781118615515.ch2)
- [5] M. Armand, J.-M. Tarascon, Building better batteries, *Nature* 451 (2008) 652–657.  
DOI: [10.1038/451652a](https://doi.org/10.1038/451652a)
- [6] B. Scrosati, J. Hassoun, Y.-K. Sun, Lithium-ion batteries. A look into the future, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3287–3295.  
DOI: [10.1039/c1ee01388b](https://doi.org/10.1039/c1ee01388b)
- [7] K. Xu, Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4303–4417.  
DOI: [10.1021/cr030203g](https://doi.org/10.1021/cr030203g)
- [8] M. J. Earle, K. R. Seddon, *Ionic liquids: Green solvents for the future*, American Chemical Society, Washington, DC, (2002).  
DOI: [10.1021/bk-2002-0819.ch002](https://doi.org/10.1021/bk-2002-0819.ch002)
- [9] R. J. Bernot, M. A. Brueseke, M. A. Evans-White, G. A. Lamberti, Acute and chronic toxicity of imidazolium-based ionic liquids on *Daphnia magna*, *Environ. Toxicol. Chem.* 24 (2005) 87–92.  
DOI: [10.1897/03-635.1](https://doi.org/10.1897/03-635.1)
- [10] A. Romero, A. Santos, J. Tojo, A. Rodríguez, Toxicity and biodegradability of imidazolium ionic liquids, *J. Hazard. Mater.* 151 (2008) 268–273.  
DOI: [10.1016/j.jhazmat.2007.10.079](https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.079)
- [11] 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.  
DOI: [10.1002/cssc.201500284](https://doi.org/10.1002/cssc.201500284)
- [12] C. J. Stanley, G. C. Jones, M. S. Rumsey, C. Blake, A. C. Roberts, J. A. R. Stirling, G. J. C. Carpenter, P. S. Whitfield, J. D. Grice, Y. Lepage, Jadarite,  $\text{LiNaSiB}_3\text{O}_7(\text{OH})$ , a new mineral species from the Jadar Basin, Serbia, *Eur. J. Mineral.* 19 (2007) 575–580.  
DOI: [10.1127/0935-1221/2007/0019-1741](https://doi.org/10.1127/0935-1221/2007/0019-1741)
- [13] P. S. Whitfield, Y. Lepage, J. D. Grice, C. J. Stanley, G. C. Jones, M. S. Rumsey, C. Blake, A. C. Roberts, J. A. R. Stirling, G. J. C. Carpenter,  $\text{LiNaSiB}_3\text{O}_7(\text{OH})$  – novel structure of the new borsilicate mineral jadarite determined from laboratory powder diffraction data, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 63 (2007) 396–401.  
DOI: [10.1107/S0108768107010130](https://doi.org/10.1107/S0108768107010130)
- [14] <http://www.riotinto.com/diamondsandminerals/jadar-4643.aspx> (datum pristupa: 07.05.2017.)
- [15] P. Walden, Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts. *Bull. Acad. Imper. Sci. St. Petersburg* 8 (1914) 405–422.

- [16] M. Deetlefs, M. Fanselow, K. R. Seddon, Ionic liquids: the view from Mount Improbable, *RSC Adv.* 6 (2016) 4280–4288.  
DOI: [10.1039/c5ra05829e](https://doi.org/10.1039/c5ra05829e)
- [17] C. Graenacher, Cellulose solution, US Pat. 1943176 (1934).
- [18] F. H. Hurley, Electrodeposition of Aluminum, US Pat. 4446331 (1948);
- [19] F. H. Hurley, T. P. Wier, The electrodeposition of aluminium from nonaqueous solutions at room temperature, *J. Electrochem. Soc.* 98 (1951) 207–212.  
DOI: [10.1149/1.2778133](https://doi.org/10.1149/1.2778133)
- [20] R. J. Gale, B. Gilbert, R. A. Osteryoung, Raman spectra of molten aluminium chloride: 1-butylpyridinium chloride systems at ambient temperatures, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 2728–2729.  
DOI: [10.1021/ic50188a008](https://doi.org/10.1021/ic50188a008)
- [21] J. S. Wilkes, A short history of ionic liquids – from molten salts to neoteric solvents, *Green Chem.* 4 (2002) 73–80.  
DOI: [10.1039/B110838G](https://doi.org/10.1039/B110838G)
- [22] 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).
- [23] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: A new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy, and synthesis. *Inorg. Chem.* 21 (1982) 1263–1264.  
DOI: [10.1021/ic00133a078](https://doi.org/10.1021/ic00133a078)
- [24] 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.  
DOI: [10.1039/C39920000965](https://doi.org/10.1039/C39920000965)
- [25] R. Ferraz, L. C. Branco, C. Prudêncio, J. P. Noronha, Ž. Petrovski, Ionic liquids as active pharmaceutical ingredients, *ChemMedChem* 6 (2011) 975–985.  
DOI: [10.1002/cmdc.201100082](https://doi.org/10.1002/cmdc.201100082)
- [26] A. Yoshino, The birth of the lithium-ion battery, *Angew. Chem. Int. Ed.* 51 (2012) 2–5.  
DOI: [10.1002/anie.201105006](https://doi.org/10.1002/anie.201105006).
- [27] 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, (2012).  
DOI: [10.1021/bk-2012-1117.ch004](https://doi.org/10.1021/bk-2012-1117.ch004)
- [28] 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.  
DOI: [10.1016/j.electacta.2010.10.023](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.10.023)
- [29] 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.  
DOI: [10.1016/j.electacta.2007.04.067](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.04.067)
- [30] 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.  
DOI: [10.1002/chem.200500930](https://doi.org/10.1002/chem.200500930)

[31] 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.

DOI: [10.1002/chem.200500930](https://doi.org/10.1002/chem.200500930)

[32] 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.

DOI: [10.1149/1.2768168](https://doi.org/10.1149/1.2768168)

[33] 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.

DOI: [10.1021/jp0620872](https://doi.org/10.1021/jp0620872)

[34] 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.

DOI: [10.1007/s10800-015-0905-1](https://doi.org/10.1007/s10800-015-0905-1)

[35] 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/LiFePO<sub>4</sub> battery, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 4728–4733.

DOI: [10.1016/j.electacta.2010.03.043](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.03.043)

[36] A. I. Bhatt, A. S. Best, J. Huang, A. F. Hollenkamp, Application of the N-propyl-N-methylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide RTIL containing lithium bis(fluorosulfonyl)imide in ionic liquid based lithium batteries, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) 66–74.

DOI: [10.1149/1.3257978](https://doi.org/10.1149/1.3257978)

[37] J. S. Moreno, Y. Deguchi, S. Panero, B. Scrosati, H. Ohno, E. Simonetti, G. B. Appetecchi, N-alkyl-N-ethylpyrrolidinium cation-based ionic liquid electrolytes for safer lithium battery systems, *Electrochim. Acta* 191 (2016) 624–630.

DOI: [10.1016/j.electacta.2016.01.119](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.01.119)

[38] X. Cao, S. Röser, B. Rezaeirad, X. He, B. Streipert, M. Winter, I. Cekic-Laskovic, Ester modified pyrrolidinium based ionic liquids as electrolyte component candidates in rechargeable lithium batteries, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 641 (2015) 2536–2542.

DOI: [10.1002/zaac.201500554](https://doi.org/10.1002/zaac.201500554)

[39] J.-K. Kim, L. Niedzicki, J. Scheers, C.-R. Shin, D.-H. Lim, W. Wiczorek, P. Johansson, J.-H. Ahn, A. Matic, P. Jacobsson, Characterization of N-butyl-N-methyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide-based polymer electrolytes for high safety lithium batteries, *J. Power Sources* 224 (2013) 93–98.

DOI: [10.1016/j.jpowsour.2012.09.029](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.09.029)

[40] A.-L. Pont, R. Marcilla, I. De Meatza, H. Grande, D. Mecerreyes, Pyrrolidinium-based polymeric ionic liquids as mechanically and electrochemically stable polymer electrolytes, *J. Power Sources* 188 (2009) 558–563.

DOI: [10.1016/j.jpowsour.2008.11.115](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.115)

[41] G. B. Appetecchi, G.-T. Kim, M. Montanino, M. Carewska, R. Marcilla, D. Mecerreyes, I. De Meatza, Ternary polymer electrolytes containing pyrrolidinium-based polymeric ionic liquids for lithium batteries, *J. Power Sources* 195 (2010) 3668–3675.

DOI: [10.1016/j.jpowsour.2009.11.146](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.11.146)

[42] 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.

DOI: [10.4236/jpee.2016.43002](https://doi.org/10.4236/jpee.2016.43002)

[43] T. Vogl, S. Menne, R.-S. Küchnel, A. Balducci, The beneficial effect of protic ionic liquids on the lithium environment in electrolytes for battery applications, *J. Mater. Chem.* 2 (2014), 8258–8265

DOI: [10.1039/c3ta15224c](https://doi.org/10.1039/c3ta15224c)

- [44] 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.  
DOI: [10.1016/j.jpowsour.2007.09.013](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.09.013)
- [45] S. Ferrari, E. Quartarone, P. Mustarelli, A. Magistris, S. Protti, S. Lazzaroni, M. Fagnoni, A. Albin, 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.  
DOI: [10.1016/j.jpowsour.2008.12.013](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.12.013)
- [46] C. Sirisopanaporn, A. Farnicola, B. Scrosati, New, ionic liquid-based membranes for lithium battery application, *J. Power Sources* 186 (2009) 490–495.  
DOI: [10.1016/j.jpowsour.2008.10.036](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.10.036)
- [47] 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.  
DOI: [10.1016/j.jpowsour.2008.08.099](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.08.099)
- [48] M. Nádherná, J. Reiter, J. Moškon, R. Dominko, Lithium bis(fluorosulfonyl)imide-PYR<sub>14</sub>TFSI ionic liquid electrolyte compatible with graphite, *J. Power Sources* 196 (2011) 7700–7706.  
DOI: [10.1016/j.jpowsour.2011.04.033](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.04.033)
- [49] I. Nicotera, C. Oliveiro, W. A. Henderson, G. B. Appetecchi, S. Passerini, NMR investigation of ionic liquid-LiX mixtures: pyrrolidinium cations and TFSI<sup>-</sup> anions, *J. Chem. Phys. B* 109 (2005) 22814–22819.  
DOI: [10.1021/jp053799f](https://doi.org/10.1021/jp053799f)
- [50] 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.  
DOI: [10.1021/je800898z](https://doi.org/10.1021/je800898z)
- [51] 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.  
DOI: [10.1590/S0103-50532002000100017](https://doi.org/10.1590/S0103-50532002000100017)
- [52] 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.  
DOI: [10.1524/zpch.2006.220.10.1483](https://doi.org/10.1524/zpch.2006.220.10.1483)
- [53] 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.  
DOI: [10.1021/jp711804j](https://doi.org/10.1021/jp711804j)
- [54] S. S. Moganty, R. E. Baltus, D. Roy, Electrochemical windows and impedance characteristics of [Bmim<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] and [Bdmim<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] ionic liquids at the surfaces of Au, Pt, Ta and glassy carbon electrodes, *Chem. Phys. Lett.* 483 (2009) 90–94.  
DOI: [10.1016/j.cplett.2009.10.063](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2009.10.063)
- [55] M. C. Buzzeo, C. Hardacre, R. G. Compton, Extended electrochemical windows made accessible by room temperature ionic liquid/organic solvent electrolyte systems, *ChemPhysChem* 7 (2006) 176–180.  
DOI: [10.1002/cphc.200500361](https://doi.org/10.1002/cphc.200500361)
- [56] M. Hayyan, F. S. Mjalli, M. A. Hashim, I. M. AlNashef, T. X. Mei, Investigating the electrochemical windows of ionic liquids, *J. Ind. Eng. Chem.* 19 (2013) 106–112.  
DOI: [10.1016/j.jiec.2012.07.011](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.07.011)
- [57] 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.  
DOI: [10.1021/je800678e](https://doi.org/10.1021/je800678e)

- [58] D. R. MacFarlane, J. Golding, S. Forsyth, M. Forsyth, G. B. Deacon, Low viscosity ionic liquids based on organic salts of the dicyanamide anion, *Chem. Commun.* 16 (2001) 1430–1431.  
DOI: [10.1039/b103064g](https://doi.org/10.1039/b103064g)
- [59] D. R. MacFarlane, S. A. Forsyth, J. Golding, G. B. Deacon, Ionic liquids based on imidazolium, ammonium and pyrrolidinium salts of the dicyanamide anion, *Green Chem.* 4 (2002) 444–448.  
DOI: [10.1039/b205641k](https://doi.org/10.1039/b205641k)
- [60] Y. Yoshida, O. Baba, G. Saito, Imidazolium-based ionic liquids based on dicyanamide anion: influence of structural variations in cationic structures on ionic conductivity, *J. Phys. Chem. B* 111 (2007) 4742–4749.  
DOI: [10.1021/jp067055t](https://doi.org/10.1021/jp067055t)
- [61] V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin, A. Heintz, J.-A. Corfield, A. Deyko, K. R. J. Lovelock, P. Licence, R. G. Jones, Pyrrolidinium-based ionic liquids. 1-butyl-1-methyl pyrrolidinium dicyanamide: thermochemical measurement, mass spectrometry, and ab initio calculations, *J. Phys. Chem. B* 112 (2008) 11734–11742.  
DOI: [10.1021/jp803238t](https://doi.org/10.1021/jp803238t)
- [62] M.-J. Deng, P.-Y. Chen, T.-I. Leong, I.-W. Sun, J.-K. Chang, W.-T. Tsai, Dicyanamide anion based ionic liquids for electrodeposition of metals, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 213–216.  
DOI: [10.1016/j.elecom.2007.11.026](https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.11.026)
- [63] D.-X. Zhuang, M.-J. Deng, P.-Y. Chen, I.-W. Sun, Electrochemistry of manganese in the hydrophilic N-butyl-N-methylpyrrolidinium dicyanamide room-temperature ionic liquid, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) 575–579.  
DOI: [10.1149/1.2946725](https://doi.org/10.1149/1.2946725)
- [64] M.-J. Deng, P.-C. Lin, J.-K. Chang, J.-M. Chen, K.-T. Lu, Electrochemistry of Zn(II)/Zn on Mg alloy from the N-butyl-N-methylpyrrolidinium dicyanamide ionic liquid, *Electrochim. Acta* 56 (2011) 6071–6077.  
DOI: [10.1016/j.electacta.2011.04.082](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.04.082)
- [65] A. I. de Sá, S. Eugénio, S. Quaresma, C. M. Rangel, R. Vilar, Gold deposition from 1-butyl-1-methyl-pyrrolidinium dicyanamide ionic liquid at open-circuit and under potentiostatic control, *Surf. Coat. Technol.* 232 (2013) 645–651.  
DOI: [10.1021/jp803238t](https://doi.org/10.1021/jp803238t)
- [66] M. Wu, N. R. Brooks, S. Schaltin, K. Binnemans, J. Fransaer, Electrodeposition of germanium from the ionic liquid 1-butyl-1-methylpyrrolidinium dicyanamide, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 4955–4964.  
DOI: [10.1039/c3cp44554b](https://doi.org/10.1039/c3cp44554b)
- [67] L. G. Sánchez, J. R. Espel, F. Onink, G. W. Meindersma, A. B. de Haan, Density, Viscosity, and surface tension of synthesis grade imidazolium, pyridinium, and pyrrolidinium based room temperature ionic liquids, *J. Chem. Eng. Data* 54 (2009) 2803–2812.  
DOI: [10.1021/je800710p](https://doi.org/10.1021/je800710p)
- [68] A. Blahut, V. Dohnal, Interactions of volatile organic compounds with the ionic liquid 1-butyl-1-methylpyrrolidinium dicyanamide, *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 4909–4918.  
DOI: [10.1021/je200822w](https://doi.org/10.1021/je200822w)
- [69] T. J. Simons, P. M. Bayley, Z. Zhang, P. C. Howlett, D. R. MacFarlane, L. A. Madsen, M. Forsyth, Influence of Zn<sup>2+</sup> and water on the transport properties of a pyrrolidinium dicyanamide ionic liquid, *J. Phys. Chem. B* 118 (2014) 4895–4905.  
DOI: [10.1021/jp501665g](https://doi.org/10.1021/jp501665g)
- [70] C. Wolff, S. Jeong, E. Paillard, A. Balducci, S. Passerini, High power, solvent-free electrochemical double layer capacitors based on pyrrolidinium dicyanamide ionic liquids, *J. Power Sources* 293 (2015) 65–70.  
DOI: [10.1016/j.jpowsour.2015.05.065](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.05.065)

[71] H. Yoon, G. H. Lane, Y. Shekibi, P. C. Howlett, M. Forsyth, A. S. Best, D. R. MacFarlane, Lithium electrochemistry and cycling behaviour of ionic liquids using cyano based anions, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 979–986.

DOI: [10.1039/c3ee23753b](https://doi.org/10.1039/c3ee23753b)

[72] E. J. González, A. Domínguez, E. A. Macedo, Physical and excess properties of eight binary mixtures containing water and ionic liquids, *J. Chem. Eng. Data* 57 (2012) 2165–2176.

DOI: [10.1021/je201334p](https://doi.org/10.1021/je201334p)

[73] E. J. González, B. González, E. A. Macedo, Thermophysical properties of the pure ionic liquid 1-butyl-1-methylpyrrolidinium dicyanamide and its binary mixtures with alcohols, *J. Chem. Eng. Data* 58 (2013) 1440–1448.

DOI: [10.1021/je300384](https://doi.org/10.1021/je300384)

[74] P. J. Carvalho, T. Regueira, L. M. N. B. F. Santos, J. Fernandez, J. A. P. Coutinho, Effect of water on the viscosities and densities of 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide and 1-butyl-3-methylimidazolium tricyanomethane at atmospheric pressure, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 645–652.

DOI: [10.1021/je900632q](https://doi.org/10.1021/je900632q)

[75] 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  $\gamma$ -butyrolactone, *Electrochim. Acta* 174 (2015) 900–907.

DOI: [10.1016/j.electacta.2015.06.053](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.06.053)

[76] 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.

DOI: [10.1016/j.jct.2013.08.034](https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.08.034)

[77] 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.

DOI: [10.1016/j.electacta.2011.01.116](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.01.116)

[78] 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.

DOI: [10.1016/j.jpowsour.2012.11.017](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.11.017)

[79] M. Bešter-Rogač, A. Stoppa, R. Büchner, Ion Association of imidazolium ionic liquids in acetonitrile, *J. Phys. Chem. B* 118 (2014) 1426–1435.

DOI: [10.1021/jp412344a](https://doi.org/10.1021/jp412344a)

[80] 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.

DOI: [10.1021/je101130e](https://doi.org/10.1021/je101130e)

[81] 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.

DOI: [10.1016/j.molliq.2015.05.015](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.05.015)

[82] B. A. Marekha, V. A. Koverga, E. Chesneau, O. N. Kalugin, T. Takamuku, P. Jedlovsky, A. Idrissi, Local structure in terms of nearest-neighbor approach in 1-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids: MD simulations, *J. Phys. Chem. B* 8 (2016) 5029–5041.

DOI: [10.1021/acs.jpcc.6b04066](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b04066)

- [83] P. Wasserscheid, T. Welton *Ionic liquids in synthesis*, John Wiley & Sons, New York, (2008).  
DOI: [10.1002/9783527621194](https://doi.org/10.1002/9783527621194)
- [84] 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.  
DOI: [10.1351/pac200072122275](https://doi.org/10.1351/pac200072122275)
- [85] 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.* 37 (2005) 569–575.  
DOI: [10.1016/j.jct.2005.04.009](https://doi.org/10.1016/j.jct.2005.04.009)
- [86] N. V. Plechkova, K. R. Seddon, Applications of ionic liquids in the chemical industry, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 123–150.  
DOI: [10.1039/b006677j](https://doi.org/10.1039/b006677j)
- [87] 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.  
DOI: [10.1021/jp047480r](https://doi.org/10.1021/jp047480r)
- [88] 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.  
DOI: [10.1021/jp044626d](https://doi.org/10.1021/jp044626d)
- [89] 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.  
DOI: [10.1021/jp053396f](https://doi.org/10.1021/jp053396f)
- [90] 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.  
DOI: [10.1039/c3ee42099j](https://doi.org/10.1039/c3ee42099j)
- [91] J. P. Hallett, T. Welton, Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis. 2., *Chem. Rev.* 111 (2011) 3508–3576.  
DOI: [10.1021/cr1003248](https://doi.org/10.1021/cr1003248)
- [92] 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.  
DOI: [10.1080/17518253.2010.500622](https://doi.org/10.1080/17518253.2010.500622)
- [93] R. Sheldon, Catalytic Reactions in Ionic Liquids, *Chem. Commun.* (2001) 2399–2407.  
DOI: [10.1039/B107270F](https://doi.org/10.1039/B107270F)
- [94] V. I. Pârvulescu, C. Hardacre, Catalysis in ionic liquids, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2615–2665.  
DOI: [10.1021/cr050948h](https://doi.org/10.1021/cr050948h)
- [95] 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.  
DOI: [10.1039/A803999B](https://doi.org/10.1039/A803999B)
- [96] M. Koel, *Ionic liquids in chemical analysis*, Taylor & Francis Group, CRC, New York, (2009).
- [97] K. S. Egorova, E. G. Gordeev, V. P. Ananikov, Biological activity of ionic liquids and their application in pharmaceuticals and medicine, *Chem. Rev.* In Press, (2017).  
DOI: [10.1021/acs.chemrev.6b00562](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00562)
- [98] 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.  
DOI: [10.1039/C4RA14824J](https://doi.org/10.1039/C4RA14824J)

- [99] P. Atkins, J. De Paula, *Physical chemistry*, W.H. Freeman and co., New York, (2010).
- [100] O. Reynolds, An experimental investigation of the circumstances which determine whether the motion of water shall be direct or sinuous, and of the law of resistance in parallel channels, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* 174 (1883) 935-982.  
DOI: [10.1098/rstl.1883.0029](https://doi.org/10.1098/rstl.1883.0029)
- [101] J. C. F. Diogo, F. J. P. Caetano, J. M. N. A. Fareleira, W. A. Wakeham, Viscosity measurements on ionic liquids: A cautionary tale, *Int. J. Thermophys.* 35 (2014) 1615-1635.  
DOI: [10.1007/s10765-013-1487-y](https://doi.org/10.1007/s10765-013-1487-y)
- [102] J. Barthel, H. Krienke, W. Kunz, *Physical chemistry of electrolyte solutions - Modern aspects*, Springer, New York, (1998).
- [103] P. Walden, Über organische Lösungs und Ionisierungsmittel. III. Teil: Innere Reibung und deren Zusammenhang mit dem Leitvermögen, *Z. Phys. Chem.* 55 (1906) 207-246.
- [104] X. Lu, G. Burrell, F. Separovic, C. Zhao, Electrochemistry of room temperature protic ionic liquids: A critical assessment for use as electrolytes in electrochemical applications, *J. Phys. Chem. B* 116 (2012) 9160-9170.  
DOI: [10.1021/jp304735p](https://doi.org/10.1021/jp304735p)
- [105] M. Galinski, A. Lewandowski, I. Stępnik, Ionic liquids as electrolytes, *Electrochim. Acta* 51 (2006) 5567-5580.  
DOI: [10.1016/j.electacta.2006.03.016](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.03.016)
- [106] M. Winter, R. J. Brodd, What are batteries, fuel cells and supercapacitors?, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4245-4270.  
DOI: [10.1021/cr020730k](https://doi.org/10.1021/cr020730k)
- [107] A. Lewandowski, A. Świdowska-Mocek, Ionic liquids as electrolytes for Li-ion batteries—An overview of electrochemical studies, *J. Power Sources* 194 (2009) 601-609.
- [108] J.-G. Zhang, W. Xu, W. A. Henderson, *Lithium metal anodes and rechargeable lithium metal batteries*, Springer, New York, (2017).  
DOI: [10.1007/978-3-319-44054-5\\_2](https://doi.org/10.1007/978-3-319-44054-5_2)
- [109] 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.  
DOI: [10.1149/1.2086855](https://doi.org/10.1149/1.2086855)
- [110] I. Stojković, *Elektrohemijska interkalacija jona litijuma iz vodenih rastvora u elektrodne materijale na bazi oksida vanadijuma i mangana*, Doktorska disertacija, Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, Beograd (2010).
- [111] M. S. Whittingham, Lithium batteries and cathode materials, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4271-4301.  
DOI: [10.1021/cr020731c](https://doi.org/10.1021/cr020731c)
- [112] M. Bratić, *Interkalacija jona litijuma u nanotube titanijum dioksida dobijene anodizacijom titanijumskih pločica*, Diplomski rad, Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, Beograd (2013).
- [113] P. J. Carvalho, V. H. Alvarez, I. M. Marrucho, M. Aznar, J. A. P. Coutinho, High Pressure phase behavior of carbon dioxide in 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide ionic liquids, *J. Supercrit. Fluids* 50 (2009) 105-111.  
DOI: [10.1016/j.supflu.2009.05.008](https://doi.org/10.1016/j.supflu.2009.05.008)
- [114] M. Masia, R. Rey, Computational study of  $\gamma$ -butyrolactone and  $\text{Li}^+/\gamma$ -butyrolactone in gas and liquid phases, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 17992-18002.  
DOI: [10.1021/jp046979i](https://doi.org/10.1021/jp046979i)



[115] X. Tang, X. Zeng, Z. Li, L. Hu, Y. Sun, S. Liu, T. Lei, L. Lin, Production of  $\gamma$ -valerolactone from lignocellulosic biomass for sustainable fuels and chemicals supply, *Renew. Sustainable Energy Rev.* 40 (2014) 608–620.

DOI: [10.1016/j.rser.2014.07.209](https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.209)

[116] M. Bešter-Rogač, D. Habe, Modern advances in electrical conductivity measurements of solutions, *Acta Chim. Slov.* 53 (2006) 391–395.

[117] J. M. P. França, F. Reis, S. I. C. Vieira, M. J. V. Lourenço, F. J. V. Santos, C. A. Nieto de Castro, A. A. H. Pádua, Thermophysical properties of ionic liquid dicyanamide (DCA) nanosystems, *J. Chem. Thermodyn.* 79 (2014) 248–257.

DOI: [10.1016/j.jct.2014.05.008](https://doi.org/10.1016/j.jct.2014.05.008)

[118] M. Królikowska, M. Zawadzki, M. Królikowski, Physicochemical and thermodynamic study on aqueous solutions of dicyanamide – based ionic liquids, *J. Chem. Thermodyn.* 70 (2014) 127–137.

DOI: [10.1016/j.jct.2013.10.034](https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.10.034)

[119] M. Engelmann, H. Schmidt, J. Safarov, J. Nocke, E. Hassel, Thermal properties of 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide at high pressures and temperatures, *Acta Chimica Slovaca* 5 (2012) 86–94.

DOI: [10.2478/v10188-012-0014-2](https://doi.org/10.2478/v10188-012-0014-2)

[120] M. Larriba, P. Navarro, J. García, F. Rodríguez, Liquid-liquid extraction of toluene from heptane using [emim][DCA], [bmim][DCA], and [emim][TCM] ionic liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 52 (2013) 2714–2720.

DOI: [10.1021/ie303357s](https://doi.org/10.1021/ie303357s)

[121] J. Klomfar, M. Součková, J. Pátek, Temperature dependence of the surface tension and density at 0.1 Mpa for 1-ethyl and 1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide, *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 3454–3462.

DOI: [10.1021/je200502j](https://doi.org/10.1021/je200502j)

[122] 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 +  $\gamma$ -butyrolactone binary mixtures, *J. Chem. Thermodyn.* 76 (2014) 161–171.

DOI: [10.1016/j.jct.2014.03.025](https://doi.org/10.1016/j.jct.2014.03.025)

[123] 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.

DOI: [10.1016/j.jct.2008.05.004](https://doi.org/10.1016/j.jct.2008.05.004)

[124] J. Krakowiak, J. Wawer, A. Farmas, Apparent molar volumes and compressibilities of electrolytes and ions in  $\gamma$ -butyrolactone, *J. Chem. Thermodyn.* 54 (2012) 412–420.

DOI: [10.1016/j.jct.2012.05.026](https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.05.026)

[125] G. Moumouzias, G. Ritzoulis, A study in mixtures of  $\gamma$ -butyrolactone with *o*-xylene and *m*-xylene: densities and viscosities, *J. Chem. Eng. Data* 44 (1999) 1187–1191.

DOI: [10.1021/je990094w](https://doi.org/10.1021/je990094w)

[126] S.K. Yang, S.J. Peng, J.H. Huang, L.Q. Fan, F.X. Yang, A study on densities and excess volumes in the ( $\gamma$ -butyrolactone+aromatic hydrocarbon) system at various temperatures, *J. Chem. Thermodyn.* 39 (2007) 773–780.

DOI: [10.1016/j.jct.2006.10.005](https://doi.org/10.1016/j.jct.2006.10.005)

[127] M.O. Abdullah, Thermodynamics of aqueous mixtures of non-electrolytes. 1. Excess volumes of water +  $\gamma$ -butyrolactone mixtures at several temperatures, *J. Chem. Eng. Data* 32 (1987) 161–163.

DOI: [10.1021/je00048a009](https://doi.org/10.1021/je00048a009)

[128] H. Lu, J. Wang, Y. Zhao, X. Xuan, K. Zhuo, Excess molar volumes and viscosities for binary mixtures of  $\gamma$ -butyrolactone with methyl formate, ethyl formate, methyl acetate, ethyl acetate and acetonitrile at 298.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 46 (2001) 631–634.

DOI: [10.1021/je0003290](https://doi.org/10.1021/je0003290)

- [129] T. Mathuni, J. Kim, S.J. Park, Phase equilibrium and physical properties for the purification of propylene carbonate (PC) and  $\gamma$ -butyrolactone (GBL), *J. Chem. Eng. Data* 56 (2011) 89–96.  
DOI: [10.1021/je100803e](https://doi.org/10.1021/je100803e)
- [130] F. Murrieta-Guevara, A. T. Rodríguez, Liquid density as a function of temperature of five organic solvents, *J. Chem. Eng. Data* 29 (1984) 204–206.  
DOI: [10.1021/je00036a032](https://doi.org/10.1021/je00036a032)
- [131] S. Ottani, F. Comelli, Densities, viscosities, and excess molar enthalpies of propylene carbonate + anisole or + phenetole at (293.15, 303.15, and 313.15) K, *J. Chem. Eng. Data* 46 (2001) 125–129.  
DOI: [10.1021/je000148y](https://doi.org/10.1021/je000148y)
- [132] J. Barthel, R. Neueder, H. Roch, Density, relative permittivity, and viscosity of propylene carbonate + dimethoxyethane mixtures from 25 °C to 125 °C, *J. Chem. Eng. Data* 45 (2000) 1007–1011.  
DOI: [10.1021/je000098x](https://doi.org/10.1021/je000098x)
- [133] 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. Thermodynamics* 59 (2013) 10–19.  
[10.1016/j.jct.2012.11.020](https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.11.020)
- [134] D. S. Wankhede, N. N. Wankhede, B. R. Arbad, M. K. Lande, Viscosity behavior of some oxygen containing compounds, *Int. J. Thermophys.* 31 (2010) 2239–2245.  
[10.1007/s10765-010-0860-3](https://doi.org/10.1007/s10765-010-0860-3)
- [135] E. Tyunina, V. Afanas'ev, M. Chekunova, Viscosity and density of solutions of tetraethylammonium tetrafluoroborate in propylene carbonate at different temperatures, *J. Solution Chem.* 41 (2012) 307–317.  
[10.1007/s10953-012-9793-8](https://doi.org/10.1007/s10953-012-9793-8)
- [136] S. Aparicio, R. Alcalde, Characterization of two lactones in liquid phase: an experimental and computational approach, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11 (2009) 6455–6467.  
DOI: [10.1039/b823507d](https://doi.org/10.1039/b823507d)
- [137] Y. M. Delavoux, M. Gilmore, M. P. Atkins, M. Swadzba-Kwasny, J. D. Holbrey, Intermolecular structure and hydrogen-bonding in liquid 1,2-propylenecarbonate and 1,2-glycerol carbonate determined by neutron scattering, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 2867–2876.  
DOI: [10.1021/acs.jpcc.5b02272](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02272)
- [138] A. Mondal, S. Balasubramanian, A refined all-atom potential for imidazolium-based room temperature ionic liquids: acetate, dicyanamide, and thiocyanate anions, *J. Phys. Chem. B* 119 (2015) 11041–11051.  
DOI: [10.1021/acs.jpcc.5b02272](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b02272)
- [139] V. V. Chaban, I. V. Voroshylova, Systematic refinement of Canongia Lopes-Padua force field for pyrrolidinium-based ionic liquids, *J. Phys. Chem. B* 119 (2015) 6242–6249.  
DOI: [10.1021/jp5122678](https://doi.org/10.1021/jp5122678)
- [140] 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 +  $\gamma$ -butyrolactone} binary mixtures, *J. Chem. Thermodyn.* 81 (2015) 66–76.  
DOI: [10.1016/j.jct.2014.10.002](https://doi.org/10.1016/j.jct.2014.10.002)
- [141] O. Redlich, A.T. Kister, Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solution, *Ind. Eng. Chem.* 40 (1948) 345–348.  
DOI: [10.1021/ie50458a036](https://doi.org/10.1021/ie50458a036)
- [142] K. Tamura, M. Nakamura, S. Murakami, Excess thermal expansivity coefficients on derived thermodynamic properties, *J. Solution Chem.* 26 (1997) 1199–1207.  
DOI: [10.1023/A:1022985208144](https://doi.org/10.1023/A:1022985208144)

[143] A. Nazet, S. Sokolov, T. Sonnleitner, S. Friesen, R. Buchner, Densities, refractive indices, viscosities, and conductivities of non-imidazolium ionic liquids [Et<sub>3</sub>S][TFSI], [Et<sub>2</sub>MeS][TFSI], [BuPy][TFSI], [N<sub>8881</sub>][TFA], and [P14][DCA], *J. Chem. Eng. Data* (2017) rad u štampi.

DOI: [10.1021/acs.jced.7b00060](https://doi.org/10.1021/acs.jced.7b00060)

[144] G. McHale, C. Hardacre, R. Ge, N. Doy, R. 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.

DOI: [10.1021/ac800490q](https://doi.org/10.1021/ac800490q)

[145] H. F. D. Almeida, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, J. A. P. Coutinho, M. G. Freire, I. M. Marrucho, Densities and viscosities of mixtures of two ionic liquids containing a common cation, *J. Chem. Eng. Data* 61 (2016) 2828–2843.

DOI: [10.1021/acs.jced.6b00178](https://doi.org/10.1021/acs.jced.6b00178)

[146] 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.

DOI: [10.1016/j.jct.2014.08.018](https://doi.org/10.1016/j.jct.2014.08.018)

[147] C. K. Foo, C. Y. Leo, R. Aramesh, M. K. Aroua, N. Aghamohammadi, M. S. Shafeeyan, A. Shamiri, Density and viscosity of aqueous mixtures of N-methyldiethanolamines (MDEA), piperazine (PZ) and ionic liquids, *J. Mol. Liquids* 209 (2015) 596–602.

DOI: [10.1016/j.molliq.2015.05.041](https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.05.041)

[148] M. B. Shiflett, B. A. Elliot, A. Yokozeki, Phase behavior of vinyl fluoride in room-temperature ionic liquids [emim][Tf<sub>2</sub>N], [bmim][N(CN)<sub>2</sub>], [bmpy][BF<sub>4</sub>], [bmim][HFPS] and [omim][TFES], *Fluid Phase Equilib.* 316 (2012) 147–155.

DOI: [10.1016/j.fluid.2011.11.030](https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.11.030)

[149] R. G. Seoane, S. Corderi, E. Gomez, N. Calvar, E. J. Gonzalez, E. A. Macedo, A. Dominguez, Temperature dependence and structural influence on the thermophysical properties of eleven commercial ionic liquids, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 2492–2504.

DOI: [10.1021/ie2029255](https://doi.org/10.1021/ie2029255)

[150] R. Yusoff, M. K. Aroua, A. Shamiri, A. Ahmady, N. S. Jusoh, N. F. Asmuni, L. C. Bong, S. H. Thee, Density and viscosity of aqueous mixtures of N-methyldiethanolamines (MDEA) and ionic liquids, *J. Chem. Eng. Data* 58 (2013) 240–247.

DOI: [10.1021/jc300628e](https://doi.org/10.1021/jc300628e)

[151] C. M. S. S. Neves, K. Adi Kurnia, J. A. P. Coutinho, I. M. Marrucho, J. N. Canongia Lopes, M. G. Freire, L. P. N. Rebelo, Systematic study of the thermophysical properties of imidazolium based ionic liquids with cyano-functionalized anions, *J. Phys. Chem. B* 117 (2013) 10271–10283.

DOI: [10.1021/jp405913b](https://doi.org/10.1021/jp405913b)

[152] A. Chagnes, B. Carre, P. Willmann, D. Lemordant, Ion transport theory of nonaqueous electrolytes LiClO<sub>4</sub> in  $\gamma$ -butyrolactone: the quasi lattice approach, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 1783–1791.

DOI: [10.1016/S0013-4686\(00\)00718-0](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(00)00718-0)

[153] K. Kuratani, N. Uemura, H. Senoh, H. T. Takeshita, T. Kiyobayashi, Conductivity, viscosity and density of MClO<sub>4</sub> (M = Li and Na) dissolved in propylene carbonate and  $\gamma$ -butyrolactone at high concentrations, *J. Power Sources* 223 (2013) 175–182.

DOI: [10.1016/j.jpowsour.2012.09.039](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.09.039)

[154] V. N. Afans'yev, L. A. Zyat'kova, M. D. Chekunova, Temperature dependence of transport properties and ion-molecular forms of LiAsF<sub>6</sub> in  $\gamma$ -butyrolactone, *Russ. J. Electrochem.* 38 (2002) 781–787.

DOI: [10.1023/A:1016352801824](https://doi.org/10.1023/A:1016352801824)

[155] D. H. S. Ramkumar, A. P. Kudchadker, Mixture properties of the water + gamma-butyrolactone + tetrahydrofuran system. Part 2. Viscosities and surface tensions of gamma-butyrolactone + water at 303.15–343.15 and gamma-butyrolactone + tetrahydrofuran at 278.15–298.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 34 (1989) 463–465.

DOI: [10.1021/je00058a027](https://doi.org/10.1021/je00058a027)

[156] R. Zarrougui, M. Dhahbi, D. Lemordant, Effect of temperature and composition on the transport and thermodynamic properties of binary mixtures of ionic liquid N-butyl-N-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide and propylene carbonate, *J. Solution Chem.* 39 (2010) 921–942.

DOI: [10.1007/s10953-010-9562-5](https://doi.org/10.1007/s10953-010-9562-5)

[157] P. K. Muhuri, D. K. Hazra, Density, viscosity for propylene carbonate + 1,2-dimethoxyethane at 298.15, 308.15 and 318.15 K, *J. Chem. Eng. Data* 39 (1994) 357–377.

DOI: [10.1021/je00014a041](https://doi.org/10.1021/je00014a041)

[158] 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.

DOI: [10.1016/j.jct.2010.01.013](https://doi.org/10.1016/j.jct.2010.01.013)

[159] A. Stoppa, J. Hunger, R. Buchner, Conductivities of binary mixtures of ionic liquids with polar solvents, *J. Chem. Eng. Data* 54 (2009) 472–479.

DOI: [10.1021/je800468h](https://doi.org/10.1021/je800468h)

[160] O. Zech, A. Stoppa, R. Buchner, W. Kunz, The conductivity of imidazolium-based ionic liquids from (248 to 468) K. B. Variation of the anion, *J. Chem. Eng. Data* 55 (2010) 1774–1778.

DOI: [10.1021/je900793r](https://doi.org/10.1021/je900793r)

[161] 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.

DOI: [10.1021/je60052a029](https://doi.org/10.1021/je60052a029)

[162] L. M. Varela, J. Carrete, M. García, L. J. Gallego, M. Turmine, E. Rilo, O. Cabeza, Pseudolattice theory of charge transport in ionic solutions: Corresponding states law for the electric conductivity, *Fluid Phase Equilib.* 298 (2010) 280–286.

DOI: [10.1016/j.fluid.2010.08.013](https://doi.org/10.1016/j.fluid.2010.08.013)

[163] 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.

DOI: [10.1016/j.electacta.2012.12.042](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.12.042)

[164] 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.

DOI: [10.1016/j.electacta.2011.01.116](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.01.116)

[165] A. Chagnes, M. Diaw, B. Carre, P. Willmann, D. Lemordant, Imidazolium-organic solvent mixtures as electrolytes for lithium batteries, *J. Power Sources* 145 (2005) 82–88.

DOI: [10.1016/j.jpowsour.2004.12.035](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.12.035)

[166] A. S. Mocek, Properties of  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  cathode in electrolyte based on ionic liquid with and without gamma-butyrolactone, *J. Solid State Electrochem.* 18 (2014) 1077–1085.

DOI: [10.1007/s10008-013-2360-4](https://doi.org/10.1007/s10008-013-2360-4)

[167] M. Vujković, D. Jugović, M. Mitrić, I. Stojković, N. Cyjetićanin, 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.

DOI: [10.1016/j.electacta.2013.07.219](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.07.219)

[168] D. Fang, K. Huang, S. Liu, Z. Li, Electrochemical properties of ordered TiO<sub>2</sub> nanotube loaded with Ag nano-particles for lithium anode material, *J. Alloy. Compd.* 464 (2008) L5–L9.

DOI: [10.1016/j.jallcom.2007.09.141](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.09.141)

[169] M. Wagemaker, G. J. Kearley, A. A. van Well, H. Mutka, F. M. Mulder, Multiple Li positions inside oxygen octahedra in lithiated TiO<sub>2</sub> anatase, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 840–848.

DOI: [10.1021/ja028165q](https://doi.org/10.1021/ja028165q)

[170] M. Wagemaker, F. M. Mulder, Properties and promises of nanosized insertion materials for Li-ion batteries, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 1206–1215.

DOI: [10.1021/ar2001793](https://doi.org/10.1021/ar2001793)

[171] E. Madej, S. Klink, W. Schuhman, E. Ventosa, F. La Mantia, Effect of specific surface area on thermodynamic and kinetic properties of nanoparticle anatase TiO<sub>2</sub> in lithium-ion batteries, *J. Power Sources* 297 (2015) 140–148.

DOI: [10.1016/j.jpowsour.2015.07.079](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.079)

[172] Q. L. Wu, J. Li, R. Deshpande, N. Subramanian, S. E. Rankin, F. Yang, Y.-T. Cheng, Aligned TiO<sub>2</sub> nanotube arrays as durable lithium-ion battery negative electrodes, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 18669–18677.

DOI: [10.1021/jp3072266](https://doi.org/10.1021/jp3072266)

[173] N. Nitta, F. Wu, J. T. Lee, G. Yushin, Li-ion battery materials: Present and future, *Materials Today* 18 (2015) 252–264.

DOI: [10.1016/j.mattod.2014.10.040](https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040)

[174] B. H. Meekins, P. V. Kamat, Got TiO<sub>2</sub> nanotubes? Lithium ion intercalation can boost their photoelectrochemical performance, *ASC Nano* 3 (2009) 3437–3446.

DOI: [10.1021/nn900897r](https://doi.org/10.1021/nn900897r)

[175] A. G. Dylla, G. Henkelman, K. J. Stevenson, Lithium insertion in nanostructured TiO<sub>2</sub>(B) architectures, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 1104–1112.

DOI: [10.1021/ar300176y](https://doi.org/10.1021/ar300176y)

[176] J. Lin, X. Liu, S. Zhu, Y. Liu, X. Chen, Anatase TiO<sub>2</sub> nanotube powder film with high crystallinity for enhanced photocatalytic performance, *Nanoscale Res. Lett.* 10 (2015) 110.

DOI: [10.1186/s11671-015-0814-6](https://doi.org/10.1186/s11671-015-0814-6)

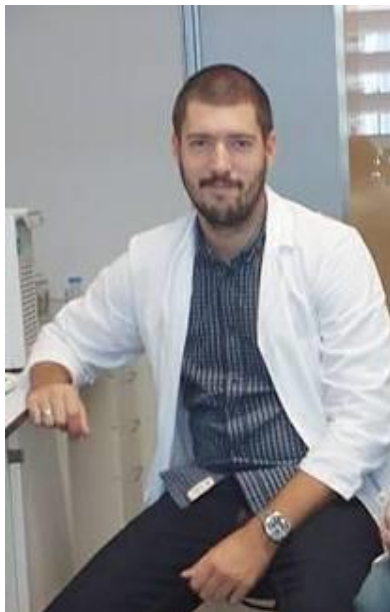
[177] H. Lindström, S. Södergren, A. Solbrand, H. Rensmo, J. Hjelm, A. Hagfeldt, S.E. Lindquist, Li<sup>+</sup> ion insertion in TiO<sub>2</sub> (anatase). 2. Voltammetry on nanoporous films, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 7717–7722.

DOI: [10.1021/jp970490q](https://doi.org/10.1021/jp970490q)

[178] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical methods: Fundamentals and applications*, second ed., John Wiley & Sons, New York (2001).

[179] R. van de Krol, A. Goossens, J. Schoonman, Spatial extent of lithium intercalation in anatase TiO<sub>2</sub>, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 7151–7159.

DOI: [10.1021/jp9909964](https://doi.org/10.1021/jp9909964)

**BIOGRAFIJA**

Nebojša Zec rođen je u Novom Sadu 29.01.1988. godine. Osnovnu školu „Svetozar Marković – Toza“ u Novom Sadu je završio sa odličnim uspehom za koji je nagrađen Vukovom diplomom. Gimnaziju “Jovan Jovanović Zmaj” u Novom Sadu prirodno-matematičkog smera završio je 2007. godine sa odličnim uspehom. Trogodišnje osnovne studije hemije, smer kontrola kvaliteta i zaštita životne sredine završio je 2011. godine sa prosekom ocena 9,91. Iste godine upisuje dvogodišnje master studije analitičke hemije koje završava 2013. godine, nakon čega upisuje doktorske studije hemije na istom fakultetu. Mentor master rada u oblasti jonskih tečnosti bio je prof. dr Milan Vraneš.

12.04.2014. godine je izabran u zvanje istraživača-pripravnika za užu naučnu oblast Analitička hemija. U periodu 2014 – 2017. godine bio je stipendista Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije. U zvanje istraživača-saradnika izabran 25.02.2017. godine, na istom fakultetu. Trenutno je angažovan 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 osnovnih studija boravio je šest nedelja na letnjoj školi hemije na univerzitetu u Gracu, Austrija. Kao master student osvojio je prvu nagradu na međunarodnoj konferenciji YISAC 2013 među 40 učesnika iz 8 zemalja održanoj u Mariboru. U toku doktorskih studija, 2014. i 2015. godine, nagrađen je Erasmus Mundus Basileus V stipendijom u okviru koje je boravio šest meseci na Univerzitetu u Ljubljani pod mentorstvom prof. dr Marije Bešter-Rogač. Na istom fakultetu boravio je u još dva navrata u toku 2016. godine, u okviru bilaterne razmene i kao stipendista COST akcije. Februara 2017. godine boravio je na zimskoj školi o jonskim tečnostima u Portugalu na fakultetima u Portu i Aveiru. U okviru Erasmus+ akcije i bilateralne razmene u toku 2017. godine boravio je šest meseci na Univerzitetu u Lili u Francuskoj pod mentorstvom prof. dr Abdenasera Idrisija.

Do sada je rezultate svog naučnog rada objavio u 15 naučnih radova kategorije M21 i jednog rada kategorije M22. Pored toga, koautor je 16 naučnih saopštenja prezentovanih na skupovima međunarodnog i nacionalnog značaja.

Angažovan 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 Računanja u hemiji. Za svoj pedagoški rad u periodu od 2014 – 2017. godine ocenjen je izuzetno visokom ocenom 9,9/10 od ukupno 238 anketiranih studenata.

U školskoj 2016/2017. godini predaje Hemiju darovitim učenicima u specijalnim odeljenjima u Gimnaziji Jovan Jovanović-Zmaj u Novom Sadu.

Učestvovao je u promociji fakulteta na Festivalima nauke kao i u Noćima istraživača.

**SPISAK NAUČNIH PUBLIKACIJA**

**Rezultati ove doktorske disertacije publikovani su u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21):**

1. **Nebojša Zec**, Nikola Cvjtićanin, Marija Bešter-Rogač, Milan Vraneš, Slobodan Gadžurić, *Electrochemical performance of anatase TiO<sub>2</sub> nanotube arrays electrode in ionic liquid based electrolyte for lithium ion batteries*, Journal of the Electrochemical Society, 164, 2017, H5100-H5107.
2. **Nebojša Zec**, Marija Bešter-Rogač, Milan Vraneš, Slobodan Gadžurić, *Volumetric and viscosimetric properties of [bmim][DCA] +  $\gamma$ -butyrolactone binary mixtures*, Journal of Chemical Thermodynamics, 97, 2016, 307-314.
3. **Nebojša Zec**, Marija Bešter-Rogač, Gregor Marolt, Milan Vraneš, Slobodan Gadžurić, *Electrochemical behavior of [bmim][DCA] +  $\gamma$ -butyrolactone electrolyte*, Journal of Chemical Thermodynamics, 101, 2016, 293-299.
4. **Nebojša Zec**, Marija Bešter-Rogač, Milan Vraneš, Slobodan Gadžurić, *Physicochemical properties of (1-butyl-1-methylpyrrolidinium dicyanamide +  $\gamma$ -butyrolactone) binary mixtures*, Journal of Chemical Thermodynamics, 91, 2015, 327-335.

**Pored toga, Nebojša je koautor na još 10 naučnih radova kategorije M21 i jednog rada kategorije M22.**

1. Milan Vraneš, **Nebojša Zec**, Aleksandar Tot, Snežana Papović, Sanja Dožić, Slobodan Gadžurić, *Density, electrical conductivity, viscosity and excess properties of 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide + propylene carbonate binary mixtures*, Journal of Chemical Thermodynamics, 68, 2014, 98-108.
2. Slobodan Gadžurić, Aleksandar Tot, **Nebojša Zec**, Snežana 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*, Journal of Chemical Engineering Data, 59, 2014, 1225-1231.
3. Milan Vraneš, Snežana Papović, Aleksandar Tot, **Nebojša Zec**, Slobodan Gadžurić, *Density, excess properties, electrical conductivity and viscosity of 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide +  $\gamma$ -butyrolactone binary mixtures*, Journal of Chemical Thermodynamics, 76, 2014, 161-171.
4. Milan Vraneš, Aleksandar Tot, **Nebojša Zec**, Snežana Papović, Slobodan 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*, Journal of Chemical Engineering Data, 59, 2014, 3372-3379.
5. Milan Vraneš, Aleksandar Tot, Snežana Papović, **Nebojša Zec**, Sanja Dožić, Slobodan Gadžurić, *Ideal and non-ideal behaviour of {1-butyl-1-methylpyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide +  $\gamma$ -butyrolactone} binary mixtures*, Journal of Chemical Thermodynamics, 81, 2015, 66-76.
6. Sanja Dožić, **Nebojša Zec**, Aleksandar Tot, Snežana Papović, Ksenija Pavlović, Slobodan Gadžurić, Milan Vraneš, *Does the variation of the alkyl chain length on N1 and N3 of imidazole ring affect physicochemical features of ionic liquids in the same way*, Journal of Chemical Thermodynamics, 93, 2016, 52-59.

7. Milan Vraneš, Stevan Armakovic, Aleksandar Tot, Snežana Papović, **Nebojša Zec**, Sanja Armakovic, Nemanja Banić, Biljana Abramović, Slobodan Gadzuric, *Structuring of water in the new generation ionic liquid - comparative experimental and theoretical study*, Journal of Chemical Thermodynamics, 93, 2016, 164-171.
8. Aleksandra Dimitrijević, **Nebojša Zec**, Nikola Zdolšek, Sanja Dožić, Slobodan Gadžurić, Milan Vraneš, Tatjana Trtic-Petrovic, *Aqueous biphasic system formation using 1-alkyl-3-ethylimidazolium bromide ionic liquids as new extractants*, Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 40, 2016, 152-160.
9. Strahinja Kovačević, Sanja Podunavac-Kuzmanović, **Nebojša Zec**, Snežana Papović, Aleksandar Tot, Sanja Dožić, Milan Vraneš, Gyöngyi Vastag, Slobodan Gadžurić, *Computational Modeling of Ionic Liquids Density by Multivariate Chemometrics*, Journal of Molecular Liquids, 214, 2016, 276-282.
10. Sanja Dožić, **Nebojša Zec**, Milan Vraneš, Strahinja Kovačević, Sanja Podunavac-Kuzmanović, Slobodan Gadžurić, *Nature of the interactions in binary mixtures of 1-butyl-3-ethylimidazolium bromide ionic liquid with methanol and ethanol*, Journal of Molecular Liquids, 229, 2017, 212-216.
11. Sanja Dožić, Milan Vraneš, **Nebojša Zec**, Slobodan Gadžuric, *Transport Properties of Ammonium Nitrate in N-Methylformamide and N,N-Dimethylformamide*, Journal of Molecular Liquids, 195, 2014, 99-104.



## UNIVERZITET U NOVOM SADU

## PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET

## KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj: RBR	
Identifikacioni broj: IBR	
Tip dokumentacije: TD	<b>monografska dokumentacija</b>
Tip zapisa: TZ	<b>tekstualni štampani materijal</b>
Vrsta rada: VR	<b>doktorska disertacija</b>
Autor: AU	<b>MSc Nebojša Zec</b>
Mentor: MN	<b>dr Slobodan Gadžurić, redovni profesor PMF-a u Novom Sadu</b>
Naslov rada: NR	<b>„Optimizacija i karakterizacija elektrolita na bazi jonskih tečnosti pogodnih za litijum jonske baterije“</b>
Jezik publikacije: JP	<b>srpski (latinica)</b>
Jezik izvoda: JI	<b>srpski/engleski</b>
Zemlja publikovanja: ZP	<b>Republika Srbija</b>
Uže geografsko područje: UGP	<b>AP Vojvodina</b>
Godina: GO	<b>2017.</b>
Izdavač: IZ	<b>Autorski reprint</b>
Mesto i adresa: MA	<b>Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3</b>
Fizički opis rada: FO	<b>(broj poglavlja - 7 / tabela – 38 /stranica - 167/ slika i grafikona - 96 / referenci - 179)</b>
Naučna oblast: NO	<b>Hemija</b>
Naučna disciplina: ND	<b>Fizička hemija, elektrohemija</b>
Predmetna odrednica/Ključne reči: PO	<b>Jonske tečnosti, Litijum jonske baterije, fizičko-hemijska svojstva</b>
UDK:	

Čuva se:	<b>Biblioteka Departmana za hemiju, biohemiju i zaštitu životne sredine, PMF-a u Novom Sadu</b>
Važna napomena: VN	
Izvod: IZ	<p>U ovoj doktorskoj disertaciji ispitivani su elektroliti na bazi jonskih tečnosti pogodni za primenu u litijum jonskim baterijama. Fizičko-hemijska svojstva binarnih smeša jonskih tečnosti sa dicijanamidnim i bis(trifluorometilsulfonil)imidnim anjonima i molekulskih rastvarača 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 diskutavne interakcije između komponenata smeša. Ispitana je termička i elektrohemijska stabilnost odabranih elektrolita. Dodatkom litijumove soli u odabrane binarne smeše dobijeni su ternarni sistemi koji su okarakterisani u zavisnosti od koncentracije litijumove soli. Odabrani elektroliti upotrebljeni su za ispitivanje performansi litijum jonske ćelije sa anatas TiO<sub>2</sub> nanotubularnim elektrodama. Cikličnom voltametrijom i galvanostatskim cikliranjem su ispitane performanse ćelije u toku 150 ciklusa punjenja i pražnjenja. Na osnovu ciklovoltametrijskih merenja izračunati su koeficijenti difuzije i energija aktivacije za difuziju.</p>
Datum prihvatanja teme od strane NN veća: DP	<b>21.04.2016</b>
Datum odbrane: DO	<b>2017</b>
Članovi komisije: KO	<p>(Naučni stepen/ime/zvanje/fakultet) <b>Predsednik: dr Đendi Vaštag, redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, predsednik</b> <b>Član: dr Slobodan Gadžurić, redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, mentor</b> <b>Član: dr Milan Vraneš, vanredni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, član</b> <b>Član: dr Marija Bešter-Rogač, redovni profesor Fakulteta za hemiju i hemijsku tehnologiju u Ljubljani, član</b> <b>Član: dr Nikola Cvjetičanin, redovni profesor Fakulteta za fizičku hemiju u Beogradu, član</b></p>

## UNIVERSITY OF NOVI SAD

## FACULTY OF SCIENCES

## KEYWORD DOCUMENTATION

Accession number:  
ANO

Identification number:  
INO

Document type: **Monography**  
DT

Type of record: **Textual material, printed**  
TR

Contents code: **PhD thesis**  
CC

Author: **MSc Nebojša Zec**  
AU

Mentor: **Dr. Slobodan Gadžurić, full professor,  
Faculty of Sciences, Novi Sad**  
MN

Title: **„Optimization and characterization of ionic  
liquid based electrolytes for Li-ion batteries“**  
TI

Language of text: **Serbian (latinic)**  
LT

Language of abstract: **Serbian/English**  
LA

Country of publication: **Republic of Serbia**  
CP

Locality of publication: **AP Vojvodina**  
LP

Publication year: **2017.**  
PY

Publisher: **Author reprint**  
PU

Publ. place: **Novi Sad, Trg Dositeja Obradovića 3**  
PP

Physical description: **(chapters – 7 / pages – 167 / literature - 179/  
tables – 38 / pictures and graphs – 96)**  
PD

Scientific field: **Chemistry**  
SF

Scientific discipline: **Physical chemistry, electrochemistry**  
SD

Subject/Key words: **Ionic liquids, Li-ion batteries,  
physicochemical properties**  
SKW

UC:

Holding data:

HD

**Department of chemistry, biochemistry and environmental chemistry library, Faculty of Sciences, Novi Sad**

Note:

N

Abstract:

A

**In this doctoral dissertation, Ion liquid-based electrolytes were tested for use in lithium-ion batteries. The physicochemical properties of binary mixtures of ionic liquids with dicyanamide and bis (trifluoromethylsulfonyl) imide anions and molecular solvents were examined throughout the range of molar proportions 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 electrolytes was examined. By addition of lithium salt to the selected binary mixtures, ternary systems were characterized which were characterized by the concentration of lithium salt. The selected electrolytes were used to test the performance of the lithium-ion cell with anatomic TiO<sub>2</sub> nanotubular electrodes. Cyclic voltammetry and galvanostatic cycling tested the cell's performance during the 150 charge and discharge cycles. Based on cyclotoltametric measurements, the diffusion coefficients and activation energies for diffusion were calculated.**

Accepted by the Scientific Board on:

ASB

**21.04.2016.**

Defended:

DE

**2017.**

Thesis defend board:

DB

**(Degree/name/surname/title/faculty)**

**President: dr. Đendi Vaštag, full professor, Faculty of Sciences, Novi Sad, president**

**Član: dr. Slobodan Gadžurić, full professor, Faculty of Sciences, Novi Sad, mentor**

**Član: dr. Milan Vraneš, assistant professor, Faculty of Sciences, Novi Sad, member**

**Član: dr. Marija Bešter-Rogač, full professor, Faculty of Chemistry and Chemical Technology, Ljubljana, member**

**Član: dr. Nikola Cvjetičanin, full professor, Faculty of Physical Chemistry, Belgrade, member**