



**ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ**

**ΤΜΗΜΑ ΦΥΣΙΚΗΣ**

**Π.Μ.Σ. ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗ ΦΥΣΙΚΗ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

**ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ: ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΓΙΑ  
ΠΡΑΣΙΝΕΣ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΚΑΙ  
ΠΑΡΕΜΒΑΣΕΩΝ ΣΤΗΝ ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ  
ΣΧΕΤΙΚΑ ΜΕ ΠΡΑΣΙΝΕΣ ΔΕΞΙΟΤΗΤΕΣ**

**ΓΕΩΡΓΙΟΣ ΜΙΤΕΛΟΥΔΗΣ**



**Επιβλέπων: Δρ. Καρακασίδης Θεόδωρος,**

**Καθηγητής Πανεπιστημίου Θεσσαλίας**

**ΛΑΜΙΑ 2022-23**

## Πίνακας περιεχομένων

ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ .....	5
ΠΙΝΑΚΕΣ .....	9
ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	10
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ .....	11
1.1 ΟΡΙΣΜΟΙ – ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ .....	12
1.2 ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ.....	16
1.3 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ .....	17
<b>1.3.1. Ιοντικά υγρά ειδικής αποστολής (Task-Specific Ionic Liquids-TSILs)</b> .....	18
<b>1.3.2. Πρωτικά και απρωτικά Ιοντικά υγρά (Protic and Aprotic Ionic Liquids)</b> .....	18
<b>1.3.3. Χειρόμορφα Ιοντικά υγρά (Chiral ILs)</b> .....	18
<b>1.3.4. Βιο-Ιοντικά υγρά (Bio-ILs)</b> .....	19
<b>1.3.5. Υποστηριζόμενα Ιοντικά υγρά (Supported Ionic Liquids-SILs)</b> .....	19
<b>1.3.6. Ιοντικά Υγρά Εναλλασσόμενης Πολικότητας (Switchable Polarity Solvents-SPS)</b> .....	20
<b>1.3.7. Αμφίφιλα ή πολυμερικά Ιοντικά Υγρά (Amphiphile ILs)</b> .....	21
<b>1.3.8. Βαθέως ευτηκτικοί διαλύτες (Deep Eutectic Solvents-DES)</b> .....	21
<b>1.3.9. Ιοντικά υγρά μεταλλικών αλάτων (Metal Salts ILs)</b> .....	21
<b>1.3.10. «Γενιές» Ιοντικών Υγρών</b> .....	22
1.4 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ .....	23
1.4.1. Ιδιότητες των μεμονωμένων ιόντων που αποτελούν τα ΙΥ .....	24
1.4.2. Θερμική συμπεριφορά των ΙΥ .....	27
1.4.3. Θερμική σταθερότητα των ΙΥ .....	29
1.4.4. Αγωγιμότητα και ηλεκτροχημικό παράθυρο των ΙΥ .....	30
1.4.5. Τάση ατμών των ΙΥ .....	32

<b>1.4.6. Πυκνότητα</b> .....	33
<b>1.4.7. Ιξώδες</b> .....	33
<b>1.4.8. Πολικότητα</b> .....	35
1.5 ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΕΠΙΠΤΩΣΕΩΝ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ .....	35
<b>1.5.1. Εκτίμηση της τοξικότητας</b> .....	35
<b>1.5.2. Βιοαποικοδόμηση (Biodegradation)</b> .....	38
<b>1.5.3. Σχεδιασμός «πράσινων» ιοντικών υγρών</b> .....	42
1.6. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ .....	43
<b>1.6.1. Μετάθεση</b> .....	43
<b>1.6.2. Σύνθεση χωρίς αλογόνο</b> .....	44
<b>1.6.3. Μεταφορά πρωτονίου</b> .....	47
<b>1.6.4. Σύνθεση ειδικών κατηγοριών</b> .....	47
1.6.4.1. Ιοντικά υγρά με βάση το μέταλλο.....	47
1.6.4.2. Λειτουργικά Ιοντικά Υγρά.....	48
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ .....	51
2.1. Χημικές εφαρμογές των ΙΥ.....	52
<b>2.1.1. Τα ΙΥ σε οργανικές αντιδράσεις</b> .....	53
2.1.1.1. Υδρογόνωση .....	53
2.1.1.2. Υδροφορμυλίωση .....	53
2.1.1.3. Αντίδραση Heck .....	54
2.1.1.4. Αντίδραση Diels - Alder .....	55
2.1.1.5. Αντίδραση Συμπύκνωσης Knoevenagel .....	55
2.1.1.6. Αντίδραση Friedel-Crafts .....	56
<b>2.1.2. Σύνθεση νανοσωματιδίων</b> .....	57
<b>2.1.3. Ενζυματικές αντιδράσεις</b> .....	60
2.2. Ηλεκτροχημικές εφαρμογές των ΙΥ.....	62
<b>2.2.1. Ηλεκτροαπόθεση μετάλλων</b> .....	63

2.2.2. Προηγμένης τεχνολογίας μπαταρίες.....	64
2.2.3. Κυψέλες καυσίμου .....	67
2.2.4. Αισθητήρες .....	70
2.2.5. Θερμοηλεκτροχημικά κελιά.....	73
2.2.6. Υπερπυκνωτές .....	74
2.2.7. Ηλιακά κύτταρα ευαισθητοποιημένα σε βαφές .....	78
2.3. Ιοντικά υγρά σε διεργασίες εκχύλισης και διαχωρισμού.....	82
2.3.1. Μικροεκχύλιση.....	82
2.3.2. Διάλυση του ξύλου .....	84
2.3.3. Εξόρυξη βιομάζας .....	87
2.4. Ιοντικά υγρά στις βιομηχανίες.....	91
2.4.1. Τεχνολογία ISOALKY.....	91
2.4.2. Παραγωγή βιοντίζελ .....	94
2.5. Ιοντικά υγρά στη δέσμευση άνθρακα .....	95
2.6. Ιοντικά υγρά σε τεχνητούς μύες (ενεργοποιητές).....	98
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ ΣΤΗΝ ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ .....	104
3.1. Βιώσιμη Ανάπτυξη .....	105
3.1.1. Εκπαίδευση για τη Βιώσιμη Ανάπτυξη .....	106
3.1.2. Ο ρόλος της Χημείας στη Βιώσιμη Ανάπτυξη .....	107
3.1.3. Μοντέλα προσέγγισης της Αειφορίας στην Εκπαίδευση μέσω της Χημείας.....	107
3.1.3.1. Μοντέλο 1: Οι Αρχές της Πράσινης Χημείας στο Σχολικό Εργαστήριο .....	108
3.1.3.2. Μοντέλο 2: Στρατηγική Αειφορίας στο μάθημα της Χημείας .....	109
3.1.3.3. Μοντέλο 3: Η Χημεία μέσα από κοινωνικά-επιστημονικά θέματα Βιωσιμότητας.....	110
3.1.3.4. Μοντέλο 4: Η Χημεία μέρος της σχολικής ανάπτυξης με γνώμονα την Εκπαίδευση για Βιώσιμη Ανάπτυξη .....	110

3.2. Η Συνάφεια των Ιοντικών Υγρών στο μάθημα της Χημείας.....	111
<b>3.2.1. Γιατί το πλαίσιο των Ιοντικών Υγρών επιλέγεται για την Πράσινη Χημεία.....</b>	<b>113</b>
<b>3.2.2. Χρήσεις των ΙΥ στην καθημερινή ζωή και η ανάγκη εισαγωγής τους στη Βιώσιμη Εκπαίδευση.....</b>	<b>114</b>
3.3. Τα Ιοντικά Υγρά ως υλικό διδασκαλίας .....	115
<b>3.3.1. Τα Ιοντικά Υγρά ως διδακτικό υλικό στην Τριτοβάθμια Εκπαίδευση .....</b>	<b>116</b>
<b>3.3.2. Τα Ιοντικά Υγρά ως βάση για τη διδακτική της Χημείας στη Δευτεροβάθμια Εκπαίδευση .....</b>	<b>117</b>
<b>3.3.3. Το εγχείρημα του IRIS για τους μαθητές της Δευτεροβάθμιας Εκπαίδευσης.....</b>	<b>119</b>
<b>3.3.4. Πειράματα με Ιοντικά Υγρά.....</b>	<b>121</b>
<b>3.3.5. Ενδεικτικό σχέδιο διδασκαλίας .....</b>	<b>126</b>
<b>3.3.6. Προτεινόμενες διδακτικές δραστηριότητες .....</b>	<b>131</b>
<b>3.3.7. Προτεινόμενες διδακτικές δράσεις εκτός ωρολογίου προγράμματος στα Γυμνάσια.....</b>	<b>135</b>
3.3.7.1. Περιβαλλοντική δράση .....	135
3.3.7.2. Ανάδειξη Πράσινης Χημείας μέσω της διάλυσης της κυτταρίνης με χρήση ιοντικών υγρών .....	139
3.3.7.3. Βιώσιμη Ανάπτυξη σε πρόγραμμα Erasmus.....	143
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ .....	152
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	155

## ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 1: Απεικόνιση της δομής ενός ιοντικού υγρού (IY) (Maniam & Paul, 2020).	12
Εικόνα 2: Κύριοι τύποι κατιόντων των IY (Rohitkumar & Gathergood, 2013).....	13
Εικόνα 3: Δημοσιεύσεις που σχετίζονται με ιοντικά υγρά σε διαφορετικούς τομείς (Barzinjy, Hamad, & Arkawazi, 2019).....	15
Εικόνα 4: Κατηγορίες ιοντικών υγρών (Vekariya, 2017).....	17
Εικόνα 5: Παραδείγματα χειρόμορφων ιοντικών υγρών (Baudequinm, et al., 2003)	19
Εικόνα 6: Υποστηριζόμενο IY σε πορώδες υλικό (Kaftan, et al., 2017).....	20
Εικόνα 7: Ιοντικά υγρά εναλλασσόμενης πολικότητας (Gaiser, Popescu, Gerthsen, & Feldmann, 2020) .....	21
Εικόνα 8: Γενιές των ιοντικών υγρών (Τζάνη, 2017).....	23
Εικόνα 9: Απλό σχηματικό παράδειγμα DSC (Ghandi, 2014) .....	27
Εικόνα 10: Τα θερμικά γεγονότα στο δείγμα κατά τη διάρκεια του πειράματος (Αντωνιάδης, 2013) .....	28
Εικόνα 11: Θερμοβαρυντική καμπύλη (TGA) (Sorai & Gakkai, 2004) .....	29
Εικόνα 12: Κατάταξη των IY από το διάγραμμα Walden (Pereiro, et al., 2013).....	31
Εικόνα 13: Διαφορές μεταξύ πρωτικών και απρωτικών IY στην υγρή και αέρια φάση (Earle, et al., 2006).....	32
Εικόνα 14: Λογάριθμος ιξώδους σε σχέση με Tg/T(Kelvin) (Belieres & Angell, 2007) .....	34
Εικόνα 15: Τιμές EC <sub>50</sub> για τα IY ως προς A.fischeri (Goncalves, Paredes, Cristino, Santos, & Queiros, 2021).....	36
Εικόνα 16: Μηχανισμός της αντίδρασης μετάθεσης (Clare, Sirwardana, & MacFarlane, 2009) .....	43
Εικόνα 17: Σύνθεση IY μέσω ενδιάμεσου καρβενίου (Clare, Sirwardana, & MacFarlane, 2009) .....	44
Εικόνα 18: Αντίδραση NHC-οργανομεταλλικών ενδιάμεσων με οξέα (Clare, Sirwardana, & MacFarlane, 2009).....	45
Εικόνα 19: Σύνθεση IY φωσφονίου χωρίς αλογόνο (Clare, Sirwardana, & MacFarlane, 2009) .....	46
Εικόνα 20: Σουλφονικά (a) και θειικά (b) IY (Clare, Sirwardana, & MacFarlane, 2009) .....	46

Εικόνα 21: ΙΥ με βάση το Co και το Ni (Hitchcock, Seddon, & Welton, 1993) .....	48
Εικόνα 22: Μέθοδος παρασκευής λειτουργικών ΙΥ (Clare, Sirwardana, & MacFarlane, 2009) .....	48
Εικόνα 23: Λειτουργικά ΙΥ με φωσφίνες (Kottsieper, Stelzer, & Wasserscheid, 2001; Brauer, et al., 2001).....	49
Εικόνα 24: Σύνθεση ΙΥ με χρήση μικροκυμάτων (Namboodiri & Varma, 2002) .....	50
Εικόνα 25: Οι κυριότερες εφαρμογές των ΙΥ (Shukla & Saha, 2013) .....	52
Εικόνα 26: Υδροφορμυλίωση (Δούκα, 2012).....	54
Εικόνα 27: Το DHEABTBAB στην αντίδραση Heck (Wang, Li, & Li, 2009).....	54
Εικόνα 28: Αντίδραση Aza-Diels-Alder της διένυς Danishefsky 1 με ιμίνη 2 (Pegot & Vo-Thanh, 2005).....	55
Εικόνα 29: Αντίδραση Knoevenagel (Menegatti, 2012) .....	56
Εικόνα 30: Αντιπροσωπευτική αντίδραση αλκυλίωσης Friedel-Crafts (Wasserscheid, Sasing, & Korth, 2002) .....	57
Εικόνα 31: Σύνθεση υγρής φάσης των νανοσωματιδίων β-GaN (Gaiser, Popescu, Gerthsen, & Feldmann, 2020).....	58
Εικόνα 32: Αντιβακτηριακή δράση [C <sub>4</sub> MIM][I] και Ag-[C <sub>4</sub> MIM][I] (Patil, et al., 2020) .....	59
Εικόνα 33: Οπτικοποίηση δικτύου λέξεων-κλειδίων για τους όρους "ιοντικά υγρά" και "ένζυμο" (Elgharbawy, Moniruzzaman, & Goto, 2021) .....	61
Εικόνα 34: Ηλεκτροχημικές εφαρμογές των ΙΥ (Kaur, Kumar, & Singla, 2022).....	63
Εικόνα 35: Κοινά κατιόντα και ανιόντα που συμμετέχουν σε ενεργειακές εφαρμογές (Rüther, Bhatt, Best, Harris, & Hollenkamp, 2020) .....	64
Εικόνα 36: Αναπαράσταση πολυμερών/ανόργανων υβριδικών ηλεκτρολυτών που περιέχουν ΙΥ, στις μπαταρίες ιόντων λιθίου (Yang, Song, Wang, Zhang, & Deng, 2020) .....	65
Εικόνα 37: Αναπαράσταση μπαταρίας οξειδοαναγωγικής ροής (RFB) βαναδίου (Rüther, Bhatt, Best, Harris, & Hollenkamp, 2020) .....	66
Εικόνα 38: Απεικόνιση κυψέλης καυσίμου με καύσιμα το υδρογόνο και το οξυγόνο (Καπόλος, 2022) .....	68
Εικόνα 39: Ο ταχύτερος μηχανισμός ανίχνευσης υγρασίας πολυμερούς-ΙΥ (Zhao, et al., 2021) .....	71
Εικόνα 40: Διάγραμμα μηχανισμού του αισθητήρα WO <sub>3</sub> προς το NO <sub>2</sub> (Zhang, et al., 2020) .....	72

Εικόνα 41: Απεικόνιση θερμοηλεκτρικού κελιού που λειτουργεί με οξειδοαναγωγικό ζεύγος $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ σε υδατικό διάλυμα ηλεκτρολύτη (Δημητροπούλου, 2016) .....	74
Εικόνα 42: Χαρακτηριστική απεικόνιση ηλεκτροχημικού πυκνωτή διπλού στρώματος (Καπόλος, 2022) .....	75
Εικόνα 43: Στιγμιότυπο προσομοίωσης για το πορώδες ηλεκτρόδιο (Sampaio, Pereira, Salanne, & Siqueira, 2020) .....	76
Εικόνα 44: Διάγραμμα δημιουργίας ηλεκτροδίου NPC με χρήση IY (Zhang, Ling, Peng, Zhang, & Guan, 2020) .....	78
Εικόνα 45: Μηχανισμός λειτουργίας ενός τυπικού ηλιακού κυττάρου ευαισθητοποιημένου με βαφή (Iftikhar, Sonai, Hashmi, Nogueira, & Lund, 2019) ...	79
Εικόνα 46: Διαδικασία κατασκευής ευτηκτικού άλατος DEMPI σαν ηλεκτρολύτης (Pengfei, et al., 2019).....	80
Εικόνα 47: Καμπύλες TGA των (a) DMPI, EMPI και DEMPI (b) MPI, EPI και MEPI (c) DEMPI (Pengfei, et al., 2019) .....	81
Εικόνα 48: Πειραματική διάταξη ηλεκτροοξειδωσης (Lohmoh, Wirzal, Halim, Saad, & Foong, 2020).....	82
Εικόνα 49: Επίδραση του $[\text{TBP}][\text{PO}_4]$ στην απορρόφηση (Adhami, Asadollahzadeh, & Ghazizadeh, 2020) .....	83
Εικόνα 50: Διάγραμμα διαδικασιών βιοδιυλιστηρίων βιομάζας σε βιοκαύσιμα και χημικά (Weldemhret, et al., 2020) .....	88
Εικόνα 51: Διαλυτότητα κυτταρίνης ως συνάρτηση διαφορετικών ζευγών κατιόντων-ανιόντων (Weldemhret, et al., 2020) .....	89
Εικόνα 52: Σύγκριση ερευνητικού αριθμού οκτανίου τεχνολογίας ISOALKY έναντι αλκυλίωσης $\text{H}_2\text{SO}_4$ (Timken, Luo, Chang, Carter, & Cole, 2020).....	93
Εικόνα 53: Παραγωγή βιοντίζελ από μικροφύκη (Lozano, et al., 2020).....	95
Εικόνα 54: Δομή IY-MOF τύπου πυρήνα-κελύφους (Zeeshan, et al., 2018).....	98
Εικόνα 55: Διαδικασία κατασκευής ενεργοποιητών (Nan, et al., 2020) .....	101
Εικόνα 56: Μηχανισμός λειτουργίας του IPMC (Chen, Um, & Bart-Smith, 2012)..	102
Εικόνα 57: Σχεδιασμός πτερυγίου με ενσωματωμένα IPMCs (Palmre, et al., 2013)	103
Εικόνα 58: Νανοδομική αναπαράσταση ιοντικού κρυστάλλου και IY (Dupont, 2011) .....	119
Εικόνα 59: Αντίδραση εστεροποίησης που καταλύεται από ισχυρό οξύ (Rauber, et al., 2019) .....	121



Εικόνα 60: Μοριακή δομή του όξινου θειικού 1-βουτυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιου (Rauber, et al., 2019) .....	122
Εικόνα 61: Πορεία της αντίδρασης εστεροποίησης (Rauber, et al., 2019) .....	124
Εικόνα 62: Μοριακές δομές των εστέρων που δημιουργήθηκαν με το όξινο θειικό 1-βουτυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο (Rauber, et al., 2019).....	125
Εικόνα 63: Κρυσταλλικό πλέγμα χλωριούχου νατρίου (Deetlefs & Seddon, 2014).132	
Εικόνα 64: Αιθυλοθειικό αιθυλομεθυλιμιδαζόλιο (Deetlefs & Seddon, 2014).....	133
Εικόνα 65: Το ιοντικό υγρό (IL) δεν καίγεται (Deetlefs & Seddon, 2014).....	137
Εικόνα 66: Κρυσταλλική δομή επιτραπέζιου αλατιού (Deetlefs & Seddon, 2014) ..	145
Εικόνα 67: Χλωριούχο χολίνιο και χλωριούχο κοβάλτιο (II) (Deetlefs & Seddon, 2014) .....	148
Εικόνα 68: Το ιοντικό υγρό τετραχλωροκοβαλτικό χολίνιο(II) (Deetlefs & Seddon, 2014) .....	148
Εικόνα 69: Οικογένεια λανθανίδων (Pereira, Carretas, Monteiro, & Leal, 2021) ....	149
Εικόνα 70: Φωσφορούχος συνδυασμός ιοντικού υγρού - λανθανίδας (Pereira, Carretas, Monteiro, & Leal, 2021).....	149

## ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας 1: Παραδείγματα ονοματολογίας των ΙΥ (Wang, Tian, Li, & Row, 2009) ..	16
Πίνακας 2: Θερμοδυναμικές ποσότητες κατιόντων και ανιόντων (Marcus, 2016).....	25
Πίνακας 3: Μέθοδοι βιοαποικοδομησιμότητας σε χρήση (Rohitkumar & Gathergood, 2013) .....	39
Πίνακας 4: Βιοαποικοδομησιμότητα ΙΥ ιμιδαζολίου και πυριδινίου (Docherty, Dixon, & Kulra Jr, 2007) .....	40
Πίνακας 5: Βιοπροϊόντα από μικροφύκη χρησιμοποιώντας ΙΥ (Tan, et al., 2020).....	90
Πίνακας 6: Όγκοι καρβοξυλικών οξέων και αλκοολών για το πείραμα χρησιμοποιώντας 1mL ιοντικών υγρών (Rauber, et al., 2019).....	123

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σε πολλούς κλάδους της βιομηχανικής παραγωγής χρησιμοποιούνται σήμερα μεγάλες ποσότητες διαλυτών, δηλαδή υγρών χημικών ενώσεων, μέσω των οποίων γίνεται διάλυση ουσιών, αδιάλυτων στο νερό. Παρά την μεγάλη τους εφαρμογή οι οργανικοί αυτοί διαλύτες σχετίζονται με αρκετά θέματα οικονομικά, περιβαλλοντικά, υγιεινής και ασφάλειας.

Η παρούσα Διπλωματική Εργασία επικεντρώνεται στη μελέτη μιας νέας κατηγορίας διαλυτών με «πράσινο» χαρακτήρα, τα ιοντικά υγρά (ΙΥ). Η ανάπτυξη των ΙΥ είναι ταχύτερη και ιδιαίτερα τα νεότερης γενιάς ΙΥ μπορούν να διακριθούν ως φιλικότεροι προς το περιβάλλον διαλύτες, ικανοί να αντικαταστήσουν τους κοινούς οργανικούς διαλύτες σε πολλές διαδικασίες.

Στο πρώτο κεφάλαιο της εργασίας γίνεται μια εισαγωγή στα ΙΥ, παρουσιάζονται οι κατηγορίες τους καθώς και οι εκπληκτικές ιδιότητες τους, όπως το χαμηλό σημείο τήξης, η αμελητέα τάση ατμών, η μη ευφλεκτότητα τους, η υψηλή ιοντική αγωγιμότητα σε συνδυασμό με υψηλή ηλεκτροχημική σταθερότητα, η μεγάλη χημική και θερμική σταθερότητα κ.α. Επίσης εκτιμώνται οι τυχόν επιπτώσεις τους στο περιβάλλον και αναλύονται οι μέθοδοι παρασκευής τους.

Στη συνέχεια στο δεύτερο κεφάλαιο αναπτύσσονται ορισμένες από τις πολλές εφαρμογές τους, σε σύγκριση πάντα με αυτές των οργανικών διαλυτών. Στις εφαρμογές αυτές τα ΙΥ παρουσιάζουν αξιοσημείωτα ποσοστά ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης τους.

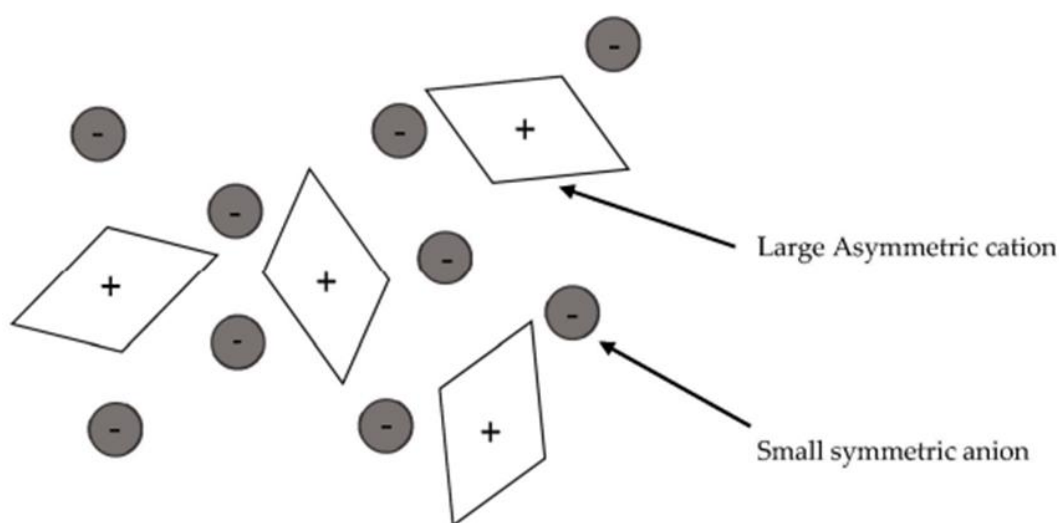
Στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στην «πράσινη Χημεία» που έχει στόχο την Βιώσιμη Ανάπτυξη καθώς και στην ενσωμάτωση του πλαισίου των ιοντικών υγρών στις βαθμίδες Εκπαίδευσης. Περιλαμβάνονται διδακτικές προσεγγίσεις εντός και εκτός ωρολογίου προγράμματος στη Δευτεροβάθμια Εκπαίδευση.

Τέλος συνοψίζονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν και παρουσιάζονται προτάσεις για μελλοντικές δράσεις.

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ

## 1.1 ΟΡΙΣΜΟΙ – ΙΣΤΟΡΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ

Τα ιοντικά υγρά (Ionic Liquids/ILs) είναι υγρά άλατα με σημείο τήξης που κυμαίνεται από  $-85^{\circ}\text{C}$  έως  $223^{\circ}\text{C}$ , με ιδιαίτερη σημασία να παρουσιάζουν οι ενώσεις με σημείο τήξης  $< 100^{\circ}\text{C}$  (Room Temperature Ionic Liquids/RTILs), σε αντίθεση με τα γνωστά μας άλατα, που το σημείο τήξης τους είναι γενικά μεγαλύτερο των  $500^{\circ}\text{C}$  (Seddon, Stark, & Torres, 2000). Τα ΙΥ αποτελούνται αποκλειστικά από ιόντα και συγκεκριμένα από ένα μεγάλο οργανικό κατιόν και ένα μικρό οργανικό ή ανόργανο ανιόν, σχηματίζοντας ασύμμετρες, μη κρυσταλλικές ενώσεις (Rogers & Seddon, 2002).



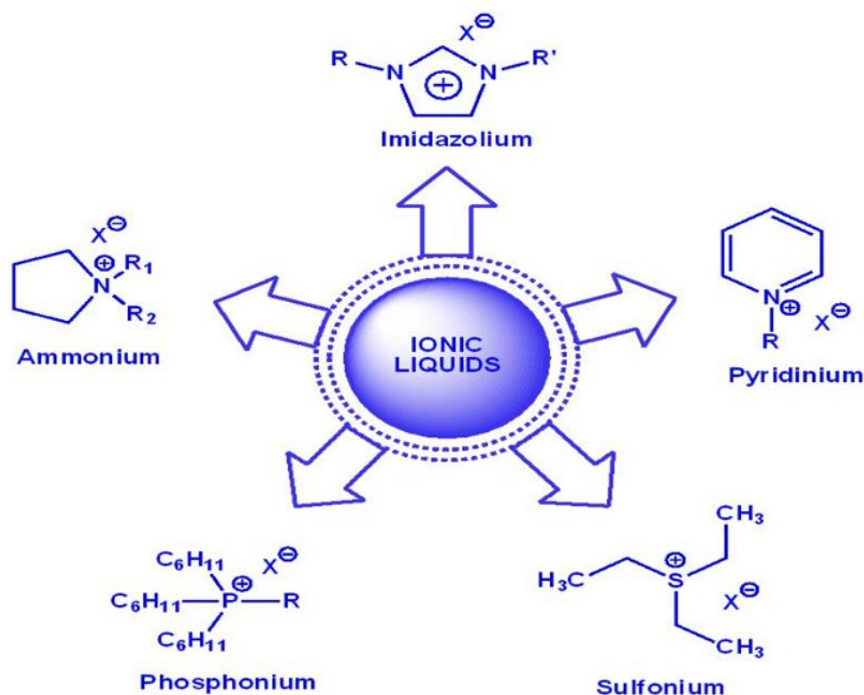
*Εικόνα 1: Απεικόνιση της δομής ενός ιοντικού υγρού (ΙΥ) (Maniam & Paul, 2020)*

Η εικόνα 1 δείχνει τη σχηματική διάταξη ενός ΙΥ αποτελούμενο από ένα μεγάλο, ογκώδες ασύμμετρο κατιόν και ένα σχετικά μικρό συμμετρικό ανιόν. Η εξαιρετικά ασύμμετρη δομή του κατιόντος κάνει δύσκολη τη στοιβάξη με τα ανιόντα κοντά το ένα στο άλλο και μειώνει την ενέργεια του πλέγματος, εμποδίζοντας έτσι εντυπωσιακά την κρυστάλλωση του ΙΥ και μειώνοντας το σημείο τήξης του. Λόγω αυτής της χημικής δομής τους δεν μπορούν να κρατήσουν το σταθερό πλέγμα των συνηθισμένων αλάτων, με αποτέλεσμα να μένουν υγρά ακόμα και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ( $25^{\circ}\text{C}$ ) ή και χαμηλότερα (Maniam & Paul, 2020).

Από την άλλη μεριά στην περίπτωση των συμβατικών αλάτων, οι ισχυρές ιοντικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των συμμετρικών ιόντων τους είναι υπεύθυνες για το υψηλότερο σημείο τήξης σε σύγκριση με τα ΙΥ. Με κριτήριο το σημείο τήξης τους τα ΙΥ χαρακτηρίζονται σε ιοντικά υγρά θερμοκρασίας δωματίου (Room Temperature

Ionic Liquids), σε χαμηλού σημείου τήξης (Low Melting Point Ionic Liquids) και τα υπόλοιπα άλατα των οποίων τα τήγματα σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες έχουν την ικανότητα να σχηματίσουν ιοντικά υγρά (Welton T. , 1999).

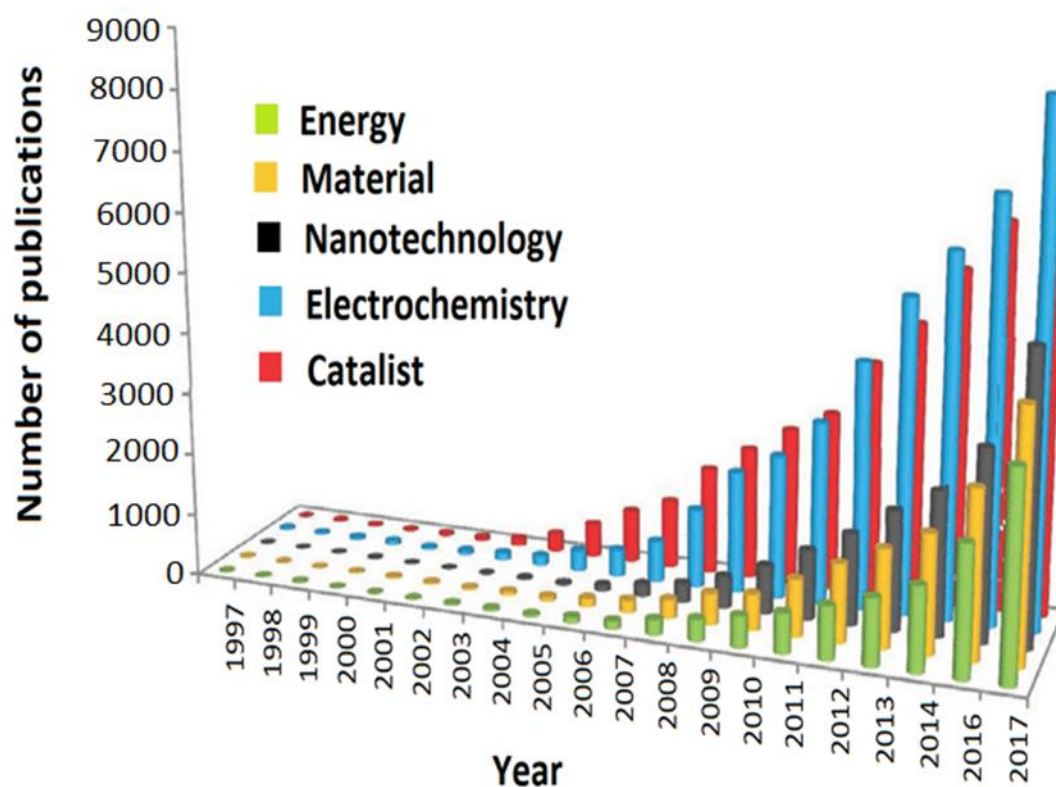
Τα βασικότερα κατιόντα των ΙΥ που αναφέρονται στη βιβλιογραφία είναι το αμμώνιο, το πυριδίνιο, το ιμιδαζόλιο, το φωσφόνιο και το σουλφόνιο, όπως φαίνονται στην εικόνα 2 (Rohitkumar & Gathergood, 2013). Όπου R, είναι οι πιθανές λειτουργικές ομάδες των ΙΥ όπως αλκυλο- ομάδες  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n^-$  ( $n = 1, 3, 5, \dots$ ) που συνθέτουν και το πιο συχνό υποκαταστάτη. Ο αριθμός των ανιόντων που μπορεί να χρησιμοποιηθούν είναι πολύ μεγάλος όπως του βρωμίου  $\text{Br}^-$ , χλωρίου  $\text{Cl}^-$ , το νιτρικό ανιόν  $[\text{NO}_3]^-$ , τα εξαφθοροφωσφορικά ανιόντα  $[\text{PF}_6]^-$ , τα τετραφθοροβορικά  $[\text{BF}_4]^-$ , δις(τριφθορομεθανοσουλφονιμίδιο)  $[\text{NTf}_2]^-$ , πολυπυρηνικά ανιόντα, όπως  $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ ,  $[\text{Al}_3\text{Cl}_{10}]^-$ , μονοπυρηνικά ανιόντα, όπως  $[\text{SbF}_6]^-$ ,  $[\text{ZnCl}_3]^-$ ,  $[\text{CuCl}_2]^-$ , το δικυαναμιδίου  $\text{N}(\text{CN})_2^-$  κ.ά. (Freemantle M., 2010). Διάφορες **αλλαγές στα ανιόντα προκαλούν μεταβολές στις φυσικές ιδιότητες** ενός ιοντικού υγρού όπως **η υδροφιλία, το ιξώδες και το σημείο τήξης** (Rohitkumar & Gathergood, 2013)



*Εικόνα 2: Κύριοι τύποι κατιόντων των ΙΥ (Rohitkumar & Gathergood, 2013)*

Οι πρώτοι που ανέφεραν τον όρο «ιοντικό υγρό» ήταν οι Gabriel και Weiner το 1888, καθώς παρασκεύασαν το νιτρικό αιθανολαμμώνιο ( $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_3$ ), που έχει σημείο τήξης  $52^\circ\text{--}55^\circ\text{C}$  (Gabriel & Weiner, 1888). Το 1914 ο διάσημος χημικός καθηγητής του Τεχνικού Πανεπιστημίου της Ρίγα Λετονίας, **Paul Walden** (1863–1957) ανακάλυψε

και μελέτησε το πρώτο ιοντικό υγρό, **το νιτρικό αιθυλαμμώνιο** με σημείο τήξης περίπου 13°-14°C, το οποίο είναι ένα πρωτικό ιοντικό υγρό σε θερμοκρασία δωματίου (RTIL) (Walden, 1914). Ο Walden υπολόγισε τον βαθμό συσχέτισης στην τετηγμένη κατάσταση χρησιμοποιώντας δεδομένα σχετικά με την πυκνότητα, την τριχοειδή ικανότητα και την ηλεκτρική αγωγιμότητα για δεκατρία διαφορετικά άλατα αμμωνίου. Ο Walden είχε διαφορετική εκτίμηση για το ιοντικό υγρό, από αυτή που έχουμε σήμερα. Ασχολήθηκε αποκλειστικά με την αγωγιμότητα και τη σύσταση των μορίων τους. Ο όρος «ιοντικό υγρό» με την τωρινή του σημασία δημιουργήθηκε από τον Barrer το 1943, αλλά αναφέρθηκε στα κλασικά τηγμένα άλατα μεγάλης θερμοκρασίας ειδικά με την έκφραση «ιοντικά τήγματα» (Barrer, 1943). Η πρώτη χαρακτηριστική εργασία που περιγράφει την ανάπτυξη των ιοντικών υγρών μπορεί να θεωρηθεί το Green Chemistry του Wilkes (Wilkes, 2002). Άλλες τελευταία, αξιοσημείωτες εργασίες είναι από τον Welton στο Biophysical Reviews (Welton T. , 2018) και από τους Shiflett και Scurto στη σειρά Συμποσίου της Αμερικανικής Χημικής Εταιρείας (Shiflett & Scurto, 2017). Επίσης σύμφωνα με το βιβλίο του Freemantle με τίτλο **An Introduction to Ionic Liquids**, σχεδόν 500 διαφορετικά ΙΥ με αγοραστική αξία είχαν καταχωρηθεί έως το 2007, με εκτιμήσεις ότι το πλήθος τους θα διευρυνόταν με επιταχυνόμενο ρυθμό (Freemantle M., 2010). Το ενδιαφέρον των ερευνητών για τα ΙΥ, ως καινούργια και πρωτοπόρα υλικά την τελευταία εικοσαετία, είχε σαν αποτέλεσμα την μεγάλη αύξηση των σχετικών δημοσιεύσεων ανά έτος, σε διαφορετικούς επιστημονικούς τομείς (Ενέργεια, Επιστήμη Υλικών, Νανοτεχνολογία, Ηλεκτροχημεία, Καταλύτες), σύμφωνα με το Ινστιτούτο Επιστημονικής Πληροφόρησης (ISI) Web of Science, όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα 3.



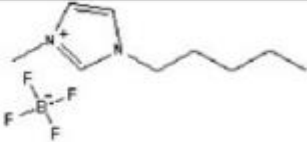
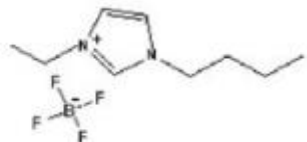
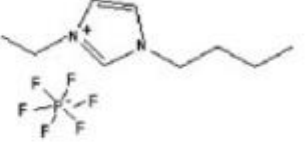
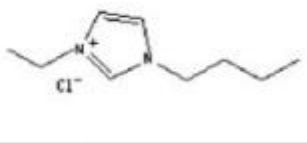
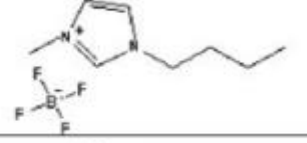
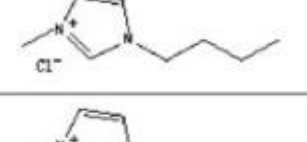

*Εικόνα 3: Δημοσιεύσεις που σχετίζονται με ιοντικά υγρά σε διαφορετικούς τομείς (Barzinjy, Hamad, & Arkawazi, 2019).*

Τα τελευταία χρόνια η συνεργασία ποικίλων επιστημονικών τομέων στην έρευνα των ΙΥ είχε σαν αποτέλεσμα, πολλές αρχικές έννοιες να αναθεωρηθούν και να προκύψουν νέες απόψεις. Για παράδειγμα, ενώ τα ΙΥ αρχικά θεωρούνταν ότι ήταν υλικά μη πτητικά, μη εύφλεκτα και με χημική σταθερότητα, τώρα πλέον παράγονται και μπορούμε να τα διακρίνουμε και σε υλικά μεγάλης πτητικότητας, εύφλεκτα και χημικά ασταθή. Αυτά συμβαίνουν γιατί οι ιδιότητες τους καθορίζονται από τα ιόντα από τα οποία αποτελούνται. Λαμβάνοντας υπόψη ότι ο συνδυασμός κατιόντων και ανιόντων είναι πάρα πολύ μεγάλος, οδηγούμαστε σε ένα τεράστιο αριθμό νέων ΙΥ, που διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τις φυσικοχημικές ιδιότητες. **Τα νέα ΙΥ μπορούν να έχουν τις ιδιότητες που εμείς θέλουμε και να στοχεύουν σε συγκεκριμένες εφαρμογές (designers solvents) (Freemantle M., 2010).**



## 1.2 ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

Η ονοματολογία των ΙΥ στηρίζεται στα ιόντα από τα οποία αποτελούνται. Πρώτα αναφέρεται το όνομα του κατιόντος και ακολουθεί το όνομα του ανιόντος. Για παράδειγμα, στην ένωση [1-butyl-3-methylimidazolium][bromide] (βρωμιούχο 1-βουτυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο), το πρώτο σκέλος αναφέρεται στο κατιόν ([1-butyl-3-methylimidazolium]<sup>+</sup>) και το δεύτερο στο ανιόν ([Br]<sup>-</sup>), ενώ η συντομογραφία της είναι [bmim][Br], bmimBr και [C<sub>4</sub>mim][Br] όπου b/C<sub>4</sub>=butyl (εξαρτάται από τον αριθμό ατόμων άνθρακα στην γραμμική αλκυλική αλυσίδα), mim=κατιόν βασισμένο στο ιμιδαζόλιο (imidazolium-based) (Wang, Tian, Li, & Row, 2009).

Systematic name	Abbreviation	Melting Point (°C)	Chemical formula
1-Amyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate	[AMIM][BF <sub>4</sub> ]	-88	
1-Butyl-3-ethylimidazolium tetrafluoroborate	[BEIM][BF <sub>4</sub> ]	-82	
1-Butyl-3-ethylimidazolium hexafluorophosphate	[BEIM][PF <sub>6</sub> ]	-8	
1-Butyl-3-ethylimidazolium chloride	[BEIM][Cl]	65	
1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate	[BMIM][BF <sub>4</sub> ]	-71	
1-Butyl-3-methylimidazolium chloride	[BMIM][Cl]	73	
1-Butyl-3-methylimidazolium bromide	[BMIM][Br]	60	

Πίνακας 1: Παραδείγματα ονοματολογίας των ΙΥ (Wang, Tian, Li, & Row, 2009)

Στον πίνακα 1 στην πρώτη στήλη βλέπουμε τις ονομασίες ορισμένων ΙΥ, στη δεύτερη στήλη την συντομογραφία τους, στην τρίτη στήλη τα σημεία τήξης τους και στην τέταρτη στήλη τη χημική δομή τους.

### 1.3 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

Τα ΙΥ συνεχώς αυξάνονται σε αριθμό για αυτό και κατηγοριοποιούνται σε σχέση με τις ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά τους. Μπορεί για παράδειγμα να διακρίνονται σε υδρόφιλα και υδρόφοβα, αν κριτήριο είναι η σχέση τους με το νερό. Η εικόνα 4 δείχνει τις κυριότερες κατηγορίες των ΙΥ, όπως: πρωτικά (Protic Ionic Liquids-PILs), ειδικής αποστολής (Task-Specific Ionic Liquids-TSILs), υποστηριζόμενα (Supported Ionic Liquids-SILs), Βιο-ΙΥ (Bio-ILs), εναλλασσόμενης πολικότητας (Switchable Polarity Solvents-SPS), επαμφοτερίζοντα/αμφίφιλα (Amphiphile ILs), μεταλλικών αλάτων (Metal Salts ILs), χειρόμορφα (Chiral ILs), βαθέως ευτηκτικοί διαλύτες (Deep Eutectic Solvents-DES) και πλώσιμα (Polarizable ILs). Πολλά ΙΥ μπορεί να εμπίπτουν σε περισσότερες από μία κατηγορίες (Vekariya, 2017).



Εικόνα 4: Κατηγορίες ιοντικών υγρών (Vekariya, 2017)

### 1.3.1. Ιοντικά υγρά ειδικής αποστολής (Task-Specific Ionic Liquids-TSILs)

Η κατηγορία με το πιο έντονο ενδιαφέρον είναι τα **ειδικής αποστολής ΙΥ** (Task-Specific Ionic Liquids-TSILs), που στόχο έχουν να αξιοποιούν τις επιθυμητές χημικές ιδιότητες τους, για συγκεκριμένες διεργασίες. Μια λειτουργική ομάδα συνδέεται ομοιοπολικά με το ανιόν ή το κατιόν ή και τα δύο, με αποτέλεσμα το ΙΥ να αποκτά την δυνατότητα να συμπεριφέρεται όχι μόνο ως μέσο αντίδρασης αλλά και ως αντιδραστήριο ή καταλύτης σε μια αντίδραση ή διεργασία. Όταν η λειτουργική ομάδα είναι αμίνη, αλκύλιο, φώσφορο, ή ιμίνη, τα ΙΥ χρησιμεύουν σαν μέσα στήριξης για σταθερές και ανακυκλούμενες καταλυτικές αντιδράσεις μετάλλων μετάπτωσης, αλλά και σαν παράγοντες για τη σταθεροποίηση μεταλλικών νανοσωματιδίων. Ειδικότερα τα πιο αντιπροσωπευτικά ΙΥ είναι αυτά με λειτουργία διαλύτη και οξέος ή βάσης. Τα βασικά ή όξινα ΙΥ χαρακτηρίζουν νέες τάξεις ΙΥ. Η όξινη ή βασική λειτουργία οφείλεται είτε στο ανιόν, είτε στο κατιόν (Kuhlmann, Himmler, Giebelhaus, & Wasserscheid, 2007).

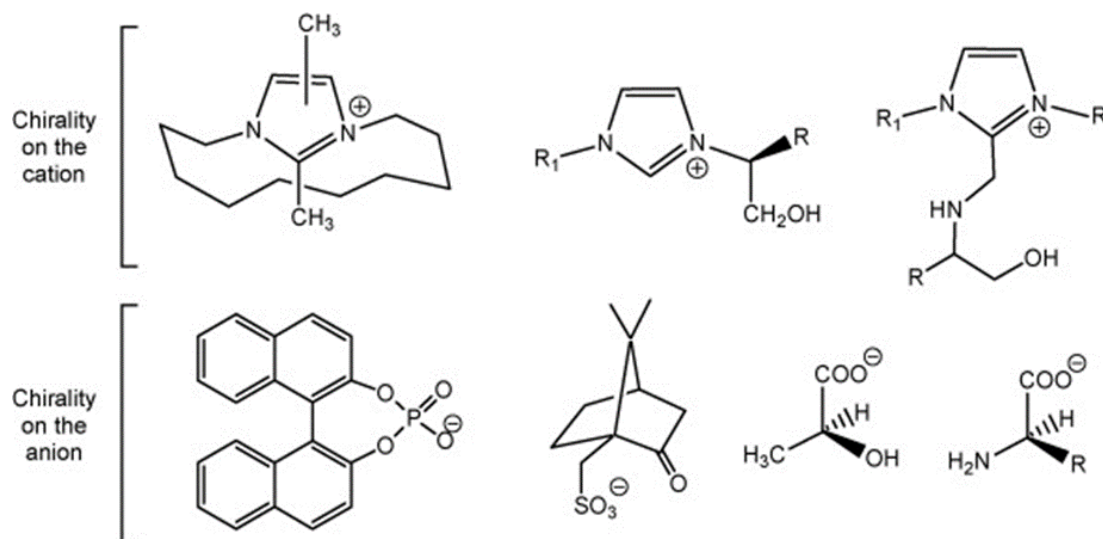
### 1.3.2. Πρωτικά και απρωτικά Ιοντικά υγρά (Protic and Aprotic Ionic Liquids)

Σε μια άλλη κατηγορία τα **πρωτικά ΙΥ** (ΠΙΥ) παρασκευάζονται από την εξουδετέρωση μιας οργανικής βάσης και ενός οξέος, δηλαδή από μεταφορά πρωτονίου από ένα Brønsted οξύ σε μια Brønsted βάση και βρίσκουν εφαρμογή σαν όξινοι καταλύτες ή διαλύτες. Επειδή έχουν την ικανότητα να μεταφέρουν πρωτόνια χρησιμεύουν σε τεχνολογίες κυψελών καυσίμων. Παρασκευάζονται εύκολα και με μικρό κόστος. Τα **απρωτικά ή «συμβατικά» ΙΥ** (ΑΙΥ) δεν έχουν ευκίνητα πρωτόνια, διαθέτουν κατιόντα όπως το ιμιδαζόλιο ή το πυριδίνιο και ανιόντα όπως τα  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  κ.λπ. (Hayes, Warr, & Atkin, 2015). Η παραγωγή των ΑΙΥ είναι πολύ περισσότερο ακριβή και σύνθετη από ότι των ΠΙΥ, πολλές φορές περιέχει και αντιδράσεις πολυάριθμων σταδίων.

### 1.3.3. Χειρόμορφα Ιοντικά υγρά (Chiral ILs)

Τα **χειρόμορφα ΙΥ** που αποτελούν υποκατηγορία των Ειδικής Αποστολής ΙΥ, ήταν πολύ δημοφιλή σαν διαλύτες στην ασύμμετρη σύνθεση και στις φασματομετρικές και χρωματογραφικές αναλυτικές μεθόδους. Έχουν ένα χειρόμορφο κέντρο στο κατιόν ή

στο ανιόν του μορίου ή και στα δύο (Baudequinm, et al., 2003). Στην εικόνα 5 βλέπουμε χειρομορφία στο κατιόν και στο ανιόν, με δεδομένο ότι χειρόμορφα είναι τα μόρια που δεν συμπίπτουν με το κατοπτρικό τους είδωλο και έχουν τουλάχιστον ένα κέντρο ασυμμετρίας (στερεογονικό κέντρο), που μπορεί να είναι ένα άτομο C όταν συνδέεται με 4 διαφορετικές ομάδες.



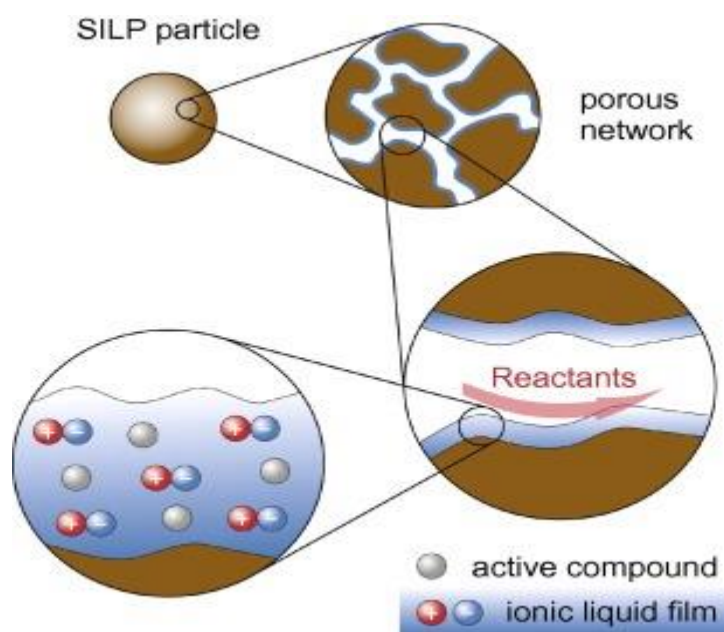
Εικόνα 5: Παραδείγματα χειρόμορφων ιοντικών υγρών (Baudequinm, et al., 2003)

#### 1.3.4. Βιο-ιοντικά υγρά (Bio-ILs)

Τα **Βιο-ΙΥ** είναι τα ΙΥ που προκύπτουν από βιο-υλικά και ειδικότερα από πρώτες ύλες ανανεώσιμες ή φθηνά αντιδραστήρια και είναι βιοαποικοδομήσιμα (Fukaya, Iizuka, Sekikawa, & Ohno, 2007). Χρησιμοποιούνται ως βιο-συμβατά υλικά σε εφαρμογές, όπως συστήματα φορέων φαρμάκων, διαλύτες για βιο-πολυμερή (Petkovic, et al., 2020).

#### 1.3.5. Υποστηριζόμενα Ιοντικά υγρά (Supported Ionic Liquids-SILs)

Τα **ΙΥ υποστηριζόμενα** σε στερεά φάση είναι μια νέα τεχνολογία που επιτρέπει την παραγωγή στερεών υλικών που περιέχουν υγρά μη εξατμιζόμενα. Στα πορώδη αυτά υλικά μια λεπτή μεμβράνη ενός ΙΥ διασπείρεται στην εσωτερική επιφάνεια τους όπως φαίνεται στην Εικόνα 6. Η επίστρωση του ΙΥ μεταβάλλει τις ιδιότητες της επιφάνειας του υλικού και λόγω της αμελητέας τάσης των ατμών του, αποτελεί μια μόνιμη τροποποίηση της στερεάς επιφάνειας του υλικού (Kaftan, et al., 2017).

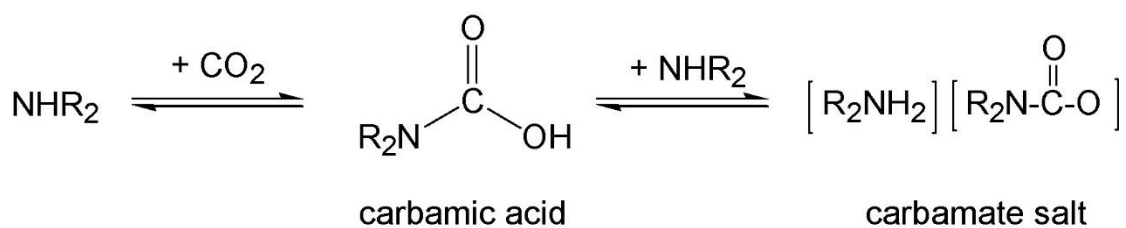


Εικόνα 6: Υποστηριζόμενο ΙΥ σε πορώδες υλικό (Kaftan, et al., 2017).

### 1.3.6. Ιοντικά Υγρά Εναλλασσόμενης Πολικότητας (Switchable Polarity Solvents-SPS)

Τα ΙΥ **εναλλασσόμενης πολικότητας** περιγράφονται σαν διαλύτες που μπορούν να αλλάξουν αντιστρέψιμα την πολικότητα τους από μια μορφή χαμηλής πολικότητας σε μια μορφή μεγαλύτερης πολικότητας. Ειδικότερα τα ΙΥ από ουδέτερα υγρά μπορούν να μετατραπούν αντιστρέψιμα σε πολικά ιοντικά υγρά όταν εκτεθούν σε CO<sub>2</sub>. Η αλλαγή της πολικότητας του διαλύτη προκαλεί μεταβολές διαλυτότητας προϊόντων ή καταλυτών, κάνοντας εύκολο τον διαχωρισμό και τον καθαρισμό τους (Olivier-Bourbigou, Magna, & Morvan, 2010).

Στο παράδειγμα της εικόνας 7, η αλλαγή πολικότητας γίνεται με την επίδραση CO<sub>2</sub> στη δευτεροταγή αμίνη, προκύπτει καρβαμικό οξύ (H<sub>2</sub>NCOOH) και στη συνέχεια μετατρέπεται στο πολικό καρβαμικό άλας που είναι το ΙΥ. Η μετατροπή αυτή είναι αναστρέψιμη.



*Εικόνα 7: Ιοντικά υγρά εναλλασσόμενης πολικότητας (Gaiser, Popescu, Gerthsen, & Feldmann, 2020)*

### 1.3.7. Αμφίφιλα ή πολυμερικά Ιοντικά Υγρά (Amphiphile ILs)

Αμφίφιλα κατά συστάδες συμπολυμερή λέγονται τα πολυμερή που έχουν τουλάχιστον μία λυόφιλη και μία λυόφοβη συστάδα. Τα **πολυμερικά ΙΥ** αποτελούνται από συνδυασμό μεγάλου αριθμού πολυμερών με τα κατιόντα και ανιόντα των ΙΥ, που διαθέτουν μία ή περισσότερες πολυμερικές αλυσίδες και προσδίδουν τις ιδιότητες που θέλουμε σε αυτά. Για το λόγο αυτό, τα πολυμερικά ΙΥ καθίστανται νέα λειτουργικά υλικά με ιδιαίτερες ιδιότητες και νέες εφαρμογές (Mecerreyes, 2011).

### 1.3.8. Βαθέως ευτηκτικοί διαλύτες (Deep Eutectic Solvents-DES)

**Οι βαθέως ευτηκτικοί διαλύτες** είναι μείγματα που έχουν παρόμοιες ιδιότητες με τα ιοντικά υγρά και προέρχονται από μηχανική ανάμειξη δύο διαφορετικών συστατικών, χωρίς παραπροϊόντα και με υψηλή απόδοση. Η βασική διαφορά των DES από τα ΙΥ είναι ότι τα πρώτα δεν αποτελούν ιοντικές ενώσεις, αλλά είναι μείγματα. Τα αρχικά συστατικά των DES συνδέονται με δεσμούς υδρογόνου και λόγω των δυνάμεων van der Waals, εμποδίζεται η κρυστάλλωση, με συνέπεια τα μείγματα να παραμένουν υγρά (Francisco, van den Bruinhorst, & Kroon, 2013).

### 1.3.9. Ιοντικά υγρά μεταλλικών αλάτων (Metal Salts ILs)

Τα **ΙΥ μεταλλικών αλάτων** συμπεριφέρονται σαν ισχυρά οξέα, έχουν το πλεονέκτημα να μην είναι ευαίσθητα στο νερό, είναι αρκετά παχύρρευστα και δεν επηρεάζονται από τον αέρα. Έχουν περιγραφεί αρκετά ΙΥ με βάση το σιδηρούχο ιμιδαζόλιο. Η είσοδος των μεταλλικών ιόντων μέσα στα ΙΥ είναι ένας ενδιαφέρον

τρόπος ακινητοποίησης των καταλυτών. Επίσης έχουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν για την δημιουργία νανοϋλικών καθώς και στον τομέα της ηλεκτροχημείας (Olivier-Bourbigou, Magna, & Morvan, 2010).

### 1.3.10. «Γενιές» Ιοντικών Υγρών

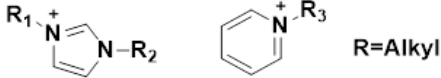
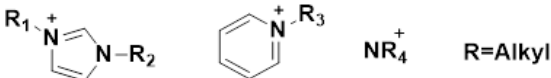
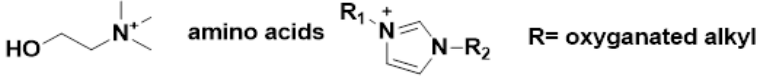
Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, τα ΙΥ διακρίνονται σε τρεις «γενιές». Η πρώτη αφορά ΙΥ με κατιόντα, όπως παράγωγα διαλκυλιμιδαζολίου και αλκυλοπυριδινίου και ανιόντα αργλικών αλάτων χλωρίου ή και άλλα αλογονίδια μετάλλων τα οποία έχουν χαρακτηριστεί τοξικά και μη βιοαποικοδομήσιμα. Τα αλογοαργλικά ΙΥ έχουν αξιοποιηθεί σαν διαλύτες και καταλύτες σε αντιδράσεις Friedel-Crafts αλλά και σε άλλες οργανικές αντιδράσεις. Όμως ο σωστός χειρισμός αυτών των ΙΥ, ήταν αρκετά περίπλοκος γιατί απαιτούσαν συνθήκες εντελώς χωρίς νερό και απουσία οξυγόνου. Για το λόγο αυτό η χρήση τους πρέπει να γίνεται σε ξηρή ατμόσφαιρα και με την ύπαρξη αδρανών αερίων όπως το άζωτο.

Τα δύο αυτά μειονεκτήματα έκαναν τους ερευνητές να επικεντρωθούν σε ΙΥ που αποτελούνται από τα σταθερά στον αέρα και το νερό αλκυλο-υποκατεστημένα κατιόντα ιμιδαζολίου με ανιόντα αλογονιδίων, όπως Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, ή τα ανιόντα τετραφθοροβορικό [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> και εξαφθοροφωσφορικό [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>. Με τον τρόπο αυτό εμφανίστηκαν τα ΙΥ δεύτερης γενιάς τη δεκαετία του 1990. Αυτά τα ΙΥ παρουσιάζουν ενδιαφέρουσες ιδιότητες όπως χαμηλότερα σημεία τήξης, διαφορετικές διαλυτότητες σε κλασικούς οργανικούς διαλύτες, ιξώδη κ.λπ. Το πρόβλημα των ΙΥ της δεύτερης γενιάς είναι η τοξικότητα, η οποία σε γενικές γραμμές είναι παρόμοια με αυτήν των χλωριωμένων και αρωματικών διαλυτών, καθώς και το μεγάλο κόστος παραγωγής τους, που σχετίζεται με τις πρώτες ύλες (δηλαδή τα φθοριούχα συστατικά) και τον καθαρισμό του τελικού προϊόντος.

Αυτή η γενιά ΙΥ είναι η πιο μελετημένη και έχει δημοσιευτεί μεγάλος αριθμός εφαρμογών στη βιοκατάλυση.

Στην αρχή της χιλιετίας αναδεικνύονται τα **ΙΥ τρίτης γενιάς**, τα οποία διαθέτουν αρκετές από τις ιδιότητες αυτών της δεύτερης γενιάς, όμως τα κατιόντα και τα ανιόντα που χρησιμοποιούνται είναι **βιοαποικοδομήσιμα, άμεσα διαθέσιμα** και παρουσιάζουν **χαμηλότερες τοξικότητες**. Η τρίτη γενιά ΙΥ, η λεγόμενη προηγμένη

γενιά βασίζεται σε πιο υδρόφοβα και σταθερά ανιόντα όπως σάκχαρα, αμινοξέα ή οργανικά οξέα, αλκυλοθειικά ή αλκυλοφωσφορικά και κατιόντα όπως η χολίνη. Αν στα προηγούμενα πλεονεκτήματα προσθέσουμε το **χαμηλό κόστος** και την **εύκολη παρασκευή** τους, καταλαβαίνουμε ότι η τρίτη γενιά θα φτάσει σύντομα σε εμπορικό επίπεδο (Tavares, Rodriguez, & Macedo, 2013). Στην εικόνα 8 βλέπουμε τα τυπικά κατιόντα και ανιόντα κάθε γενιάς καθώς και κάποιες χαρακτηριστικές ιδιότητες τους.

<b>1<sup>ης</sup> Γενιάς ΙΥ</b>	<b>Ευαίσθητα σε νερό και αέρα</b>
• <b>Τυπικά Κατιόντα</b>	
• <b>Τυπικά Ανιόντα</b>	$\text{AlCl}_4^-$ , $\text{AlCl}_7^-$
<b>2<sup>ης</sup> Γενιάς ΙΥ</b>	<b>Σταθερά σε νερό και αέρα</b>
• <b>Τυπικά Κατιόντα</b>	
• <b>Τυπικά Ανιόντα</b>	$\text{BF}_4^-$ , $\text{PF}_6^-$ , $\text{MeCO}_2^-$ , $\text{NH}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2^-$
<b>3<sup>ης</sup> Γενιάς ΙΥ</b>	<b>Βιοαποικοδομήσιμα, χαμηλής τοξικότητας και χαμηλού κόστους</b>
• <b>Τυπικά Κατιόντα</b>	
• <b>Τυπικά Ανιόντα</b>	$\text{ROSO}_3^-$ , saccharin, amino acids, $\text{R}_2\text{PO}_4$

Εικόνα 8: Γενιές των ιοντικών υγρών (Τζάνη, 2017)

## 1.4 ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

Οι εφαρμογές των ΙΥ εξαρτώνται από τις φυσικές και χημικές τους ιδιότητες οι οποίες διαφέρουν ανάλογα με τη δομή τόσο του ανιόντος όσο και του κατιόντος. Αυτή η αλληλεξάρτηση οδηγεί στην δυνατότητα επιλογής του ΙΥ από τα υπάρχοντα, καθώς και το σχεδιασμό νέων ΙΥ που μας χρειάζονται.



### 1.4.1. Ιδιότητες των μεμονωμένων ιόντων που αποτελούν τα ΙΥ

Τα ιόντα είναι σωματίδια ατομικού ή μοριακού **μεγέθους** ηλεκτρικά φορτισμένα. Σε αέριες φάσεις βρίσκονται σαν μεμονωμένα ιόντα, αλλά σε συμπυκνωμένες φάσεις (στερεά και υγρά) υπάρχουν σαν ηλεκτρικά ουδέτεροι συνδυασμοί θετικά φορτισμένων κατιόντων και αρνητικά φορτισμένων ανιόντων. Τα ΙΥ μεγάλης θερμοκρασίας αποτελούνται από μονοατομικά ιόντα, όπως  $\text{Ca}^{2+}$  ή  $\text{F}^-$ , ή πολυατομικά ιόντα όπως  $\text{SO}_4^{2-}$ . Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες τα τηγμένα άλατα συγκροτούνται από κατιόντα τεταρτοταγούς αμμωνίου ή φωσφονίου με ποικιλία ανιόντων, όπως  $\text{Bu}_4\text{N}^+ \text{BF}_4^-$ . Μια άλλη κατηγορία ΙΥ, τα λιωμένα ένυδρα άλατα, αποτελούνται από κατιόντα, όπως το  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ , στα οποία ένα μονοατομικό κατιόν συνδυάζεται με τα μόρια του νερού. Τέλος, τα ΙΥ σε θερμοκρασία δωματίου (RTILs) δομούνται από μεγάλα κατιόντα, όπως το 1-αιθυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο, και πολυατομικά ανιόντα, όπως το δις(τριφθορομεθυλσουλφονυλ)αμίδιο,  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$  (Marcus, 2016).

Τα βασικά χαρακτηριστικά των μεμονωμένων ιόντων είναι **το ποσό του φορτίου** που μεταφέρουν και **η μάζα** τους, τα οποία με τους κατάλληλους στοιχειομετρικούς υπολογισμούς είναι γνωστά. Στον πίνακα 2, φαίνονται οι θερμοδυναμικές ποσότητες των μεμονωμένων ιόντων στην ιδανική αέρια κατάσταση (συμβολίζεται με  $ig$ ), σε συνθήκες θερμοκρασίας  $T_0 = 298,15 \text{ K}$  και πίεσης  $P_0 = 0,1 \text{ MPa}$ . Συγκεκριμένα οι τιμές της  $1^{ns}$  στήλης μας δείχνουν την **τυπική μοριακή εντροπία  $S^\circ(\mathbf{I}^{\pm}, ig)$** , (όπου  $\mathbf{I}^{\pm}$  το ιόν, θετικό ή αρνητικό) η οποία στα μεμονωμένα μονοατομικά ιόντα, χωρίς ασύζευκτα ηλεκτρόνια (μονήρη) εξαρτάται μόνο από τη μάζα του ιόντος.

Ion	$S^\circ(I^{z\pm},ig)/$ $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$	$C_P^\circ(I^{z\pm},ig)/$ $J\cdot K^{-1}\cdot mol^{-1}$	$\Delta_f H^\circ(I^{z\pm},ig)/$ $kJ\cdot mol^{-1}$	$\Delta_f G^\circ(I^{z\pm},ig)/$ $kJ\cdot mol^{-1}$
H <sup>+</sup>	108.9	20.8	1536.2	1523.2
Li <sup>+</sup>	133.0	20.8	685.78	654.8
Na <sup>+</sup>	148.0	20.8	609.36	580.5
K <sup>+</sup>	154.6	20.8	514.26	487.3
Rb <sup>+</sup>	164.4	20.8	490.1	464
Cs <sup>+</sup>	169.9	20.8	457.96	432.7
Cu <sup>+</sup>	161.1	20.8	1089.99	1051.9
Ag <sup>+</sup>	167.4	20.8	1021.73	984.5
Tl <sup>+</sup>	175.3	20.8	772.2	739
Be <sup>2+</sup>	136.3	20.8	2993.23	2955.4
Mg <sup>2+</sup>	148.7	20.8	2348.5	2300.3
Ca <sup>2+</sup>	154.9	20.8	1925.9	1892.1
Sr <sup>2+</sup>	164.7	20.8	1790.54	1757
Ba <sup>2+</sup>	170.4	20.8	1660.38	1628.3
Ra <sup>2+</sup>	176.6	20.8	1659.79	
V <sup>2+</sup>	182.1	29.6	2590.86	2545.2
Cr <sup>2+</sup>	181.7	31.2	2655.71	2592
Mn <sup>2+</sup>	173.8	20.8	2519.69	2477.4
Fe <sup>2+</sup>	180.3	25.9	2749.93	2689.6
Co <sup>2+</sup>	179.5	22.9	2844.2	2785.7
Ni <sup>2+</sup>	178.1	21.7	2931.39	2873.4
Cu <sup>2+</sup>	176.0	20.8	3054.07	3011.5
Zn <sup>2+</sup>	161.1	20.8	2782.78	2747.2
Cd <sup>2+</sup>	167.8	20.8	2623.54	2588.9
Sn <sup>2+</sup>	168.5	20.8	2434.8	2399.9
Pb <sup>2+</sup>	175.5	20.8	2373.33	2328.6
Al <sup>3+</sup>	150.2	20.8	5483.17	5446.9
F <sup>-</sup>	145.6	20.8	-255.39	-268.6
Cl <sup>-</sup>	154.4	20.8	-233.13	-241.4
Br <sup>-</sup>	163.6	20.8	-219.07	-245.1
I <sup>-</sup>	169.4	20.8	-197	-230.2
OH <sup>-</sup>	172.3	29.1	-143.5	-144.8
SCN <sup>-</sup>	232.5	43.2	-49	
N <sub>3</sub> <sup>-</sup>	212.25	37.9	180.7	203.1

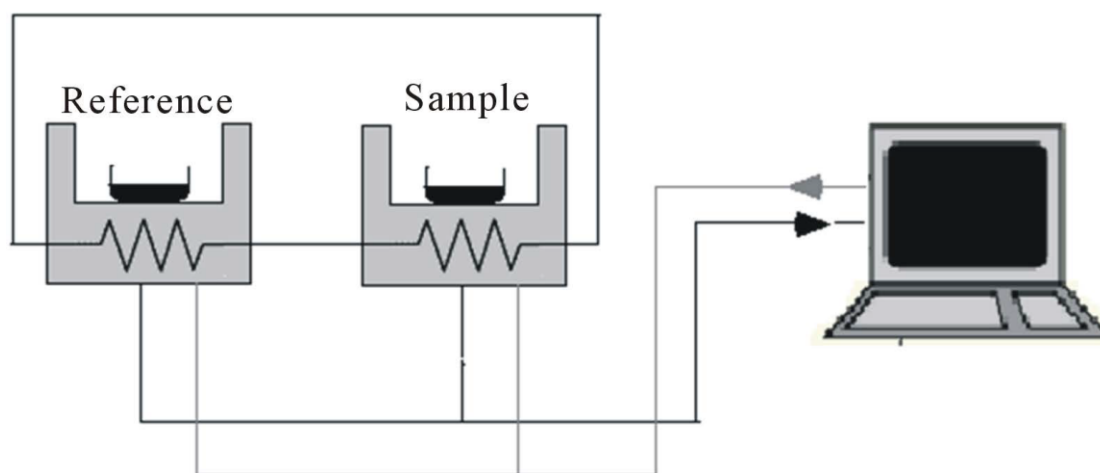
*Πίνακας 2: Θερμοδυναμικές ποσότητες κατιόντων και ανιόντων (Marcus, 2016).*

Στη 2<sup>η</sup> στήλη, η **τυπική μοριακή θερμοχωρητικότητα** σταθερής πίεσης  $C_P^\circ(I^{z\pm},ig)$ , η οποία στα μονοατομικά ιόντα που δεν έχουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια εξαρτάται μόνο από τους βαθμούς ελευθερίας, συνεπώς είναι **ίδια** σε όλα τα μονοατομικά ιόντα. Στη 3<sup>η</sup> στήλη η **τυπική μοριακή ενθαλπία**  $\Delta_f H^\circ(I^{z\pm},ig)$ , ενώ στην 4<sup>η</sup> στήλη η **ενέργεια Gibbs**  $\Delta_f G^\circ(I^{z\pm},ig)$  σχηματισμού. Τα μονοατομικά ιόντα **με ασύζευκτα** ηλεκτρόνια συμβάλουν από το ηλεκτρονικό spin στη θερμοχωρητικότητα και η εντροπία και τα πολυατομικά ιόντα έχουν συνεισφορά από τους τρόπους περιστροφής και δόνησης τους.

Ο **τυπικός μοριακός όγκος** ενός μεμονωμένου ιόντος είναι μια αμελητέα ποσότητα, ίση για όλα τα ιόντα:  $V^{\circ}(I^{z\pm}, ig) = RT^{\circ}/P^{\circ} = 0,02479 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  (Marcus, 2016). Σχετικά με την **μαγνητική επιδεκτικότητα**, τα περισσότερα RTILs είναι διαμαγνητικά, δηλαδή απωθούνται από ένα μαγνητικό πεδίο επειδή δεν έχουν ασύζευκτα ηλεκτρόνια. Λιγότερα RTILs έχουν δημιουργηθεί με παραμαγνητικά ανιόντα, όπως το  $\text{FeCl}_4^-$ , διαθέτουν αζευγάρωτα ηλεκτρόνια και έλκονται από μαγνητικά πεδία, επιδεικνύοντας θετική μαγνητική επιδεκτικότητα. **Το σχήμα** των μεμονωμένων μονοατομικών ιόντων είναι σφαιρικό, αλλά τα πολυατομικά ιόντα δεν έχουν συγκεκριμένο σχήμα. Τα τετραεδρικά ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{BF}_4^-$ ) και οκταεδρικά ( $\text{PF}_6^{4-}$ ) ιόντα αγγίζουν τα όρια του σφαιρικού σχήματος για αυτό τα λέμε σφαιρικά. Περισσότερο ακανόνιστα είναι τα ιόντα που αποτελούν τα RTILs και γενικά αυτά που έχουν μικρή συμμετρία, διαφορετικά δημιουργούνται άλατα υψηλότερης τήξης. Δύσκολα μπορούμε να βρούμε τα μεγέθη των μεμονωμένων ιόντων γιατί δεν φαίνονται τα όρια που εκτείνονται τα εξωτερικά ηλεκτρόνια από τον πυρήνα. Τα μεγέθη των ιόντων σε συμπυκνωμένες υγρές φάσεις (τηγμένα άλατα και RTILs), προσεγγίζουν εκείνα των κρυστάλλων και υπολογίζονται με περίθλαση ακτίνων X ή νετρονίων με ακρίβεια κλάσματος pm ( $10^{-12} \text{ m}$ ). Στα τηγμένα άλατα, ειδικότερα στα αλογονίδια αλκαλίων, **οι αποστάσεις** κατιόντος-ανιόντος είναι περίπου 5% μικρότερες και οι αποστάσεις ανιόντος-ανιόντος είναι σχεδόν 5% μεγαλύτερες από ότι στους κρυστάλλους αλατιού στο σημείο τήξης, ενώ δεν υπάρχουν διαφορές στις αποστάσεις στους κρυστάλλους σε θερμοκρασία δωματίου (Marcus, 2016). Δημιουργούνται λοιπόν ασάφειες στην έννοια **της ιοντικής ακτίνας**, πολύ περισσότερο μάλιστα στα μη σφαιρικά ιόντα, δηλαδή τα πολυατομικά. Μια καλύτερη προσέγγιση για να κατανοήσουμε την έννοια του μεγέθους των ιόντων είναι να εξετάσουμε **τους όγκους τους** και όχι τις ακτίνες τους (Jenkins, Roodottom, Passmore, & Glasser, 1999). Τα ανιόντα που έχουν πρωτόνιο, όπως το  $\text{HSO}_4^-$ , **έχουν μικρότερο όγκο από τα αρχικά τους ανιόντα**, όπως το  $\text{SO}_4^{2-}$ , επειδή το ελαττωμένο αρνητικό φορτίο μειώνει την απόθεση μεταξύ των ηλεκτρονίων, προκαλώντας μείωση του όγκου του ανιόντος, ενώ το πρωτόνιο που προστίθεται δεν συνεισφέρει αρκετά στον όγκο.

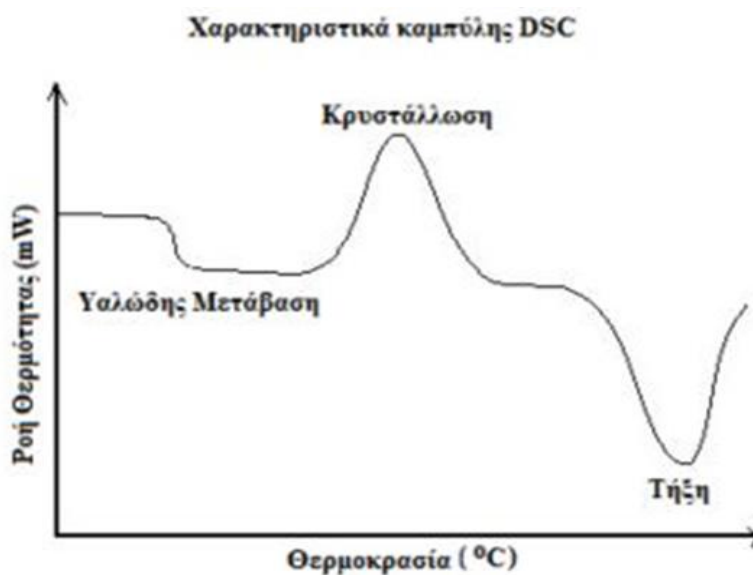
#### 1.4.2. Θερμική συμπεριφορά των ΙΥ

Η διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) είναι μια θερμοανλυτική τεχνική για να μελετήσουμε την μετάπτωση φάσεων των υλικών. Κατά τη διάρκεια της DSC παρακολουθείται η διαφορά ροής θερμότητας προς μία ουσία-δείγμα (που πρόκειται να μελετηθεί) και προς μία ουσία αναφοράς, σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας του δείγματος, ενώ θερμαίνονται ή ψύχονται και οι δύο ουσίες με καθορισμένη ταχύτητα.



*Εικόνα 9: Απλό σχηματικό παράδειγμα DSC (Ghandi, 2014)*

Στην εικόνα 9 βλέπουμε το κυρίως τμήμα του οργάνου DSC στο οποίο εισάγεται το δείγμα και η ουσία αναφοράς, τα θερμοστοιχεία τους, αισθητήρες και ηλεκτρονικός υπολογιστής για να λαμβάνουν τα σήματα και να ισοσταθμίζουν το όργανο. Σε όλη τη διάρκεια του πειράματος, τόσο το δείγμα όσο και η ουσία-αναφορά διατηρούνται πάντα στην ίδια θερμοκρασία και η μέτρηση λαμβάνει χώρα σε μία συγκεκριμένη ατμόσφαιρα αδρανή ή οξειδωτική. Το όργανο της DSC μετράει τη θερμότητα, που προσφέρεται ή αποδίδεται, από ή προς το δείγμα. Η θερμότητα αυτή είναι ανάλογη του ρυθμού θέρμανσης, του βάρους του δείγματος και της ειδικής του θερμότητας. Η ουσία αναφοράς πρέπει να είναι υλικά όπως η αλουμίνα ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), που να μην παρουσιάζουν αλλαγή φάσης σε μεγάλο εύρος θερμοκρασίας (Ghandi, 2014).



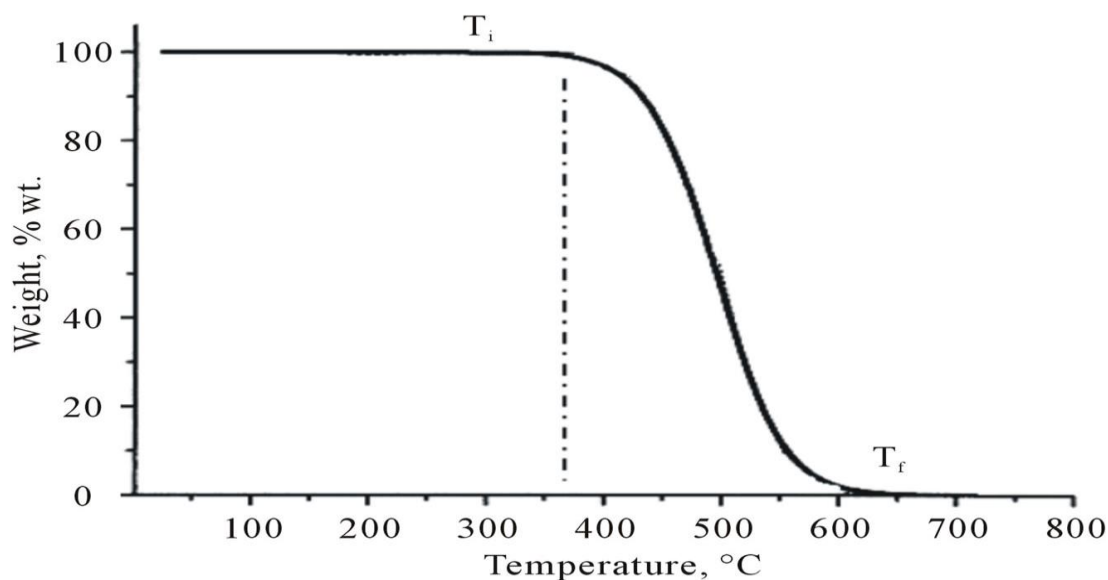
*Εικόνα 10: Τα θερμικά γεγονότα στο δείγμα κατά τη διάρκεια του πειράματος (Αντωνιάδης, 2013)*

Η εικόνα 10 μας δείχνει την καμπύλη DSC με τη ροή θερμότητας στον κατακόρυφο άξονα σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία στον οριζόντιο. Κάθε απόκλιση από την βασική γραμμή της καμπύλης αντιπροσωπεύει μια αλλαγή φάσης, όπως η υαλώδης μετάβαση, η κορυφή της κρυστάλλωσης και της τήξης, φαινόμενα που συμβαίνουν όσο αυξάνεται η θερμοκρασία. Ειδικότερα όταν η θερμοκρασία ενός άμορφου υλικού και ορισμένων ΙΥ αυξάνεται, συμβαίνουν **υαλώδεις μεταπτώσεις** και χαρακτηρίζονται από μείωση του ιξώδους. Η θερμοκρασία που γίνεται η μετάπτωση λέγεται **θερμοκρασία μετάπτωσης υάλου  $T_g$**  των υλικών. Αυτές οι μεταπτώσεις εμφανίζονται σαν ένα βήμα στη βασική γραμμή του DSC και οφείλονται στην αλλαγή της θερμοχωρητικότητας του δείγματος, χωρίς να συμβαίνει κάποια αλλαγή φάσης. Για τα ΙΥ, το  $T_g$  δηλώνει την ενέργεια συνοχής μέσα στο άλας, η οποία ελαττώνεται από τις απωστικές δυνάμεις Pauli και αυξάνεται μέσω των ελκτικών δυνάμεων Coulomb και van der Waals (Greaves & Drummond, 2007). Συνεπώς, μπορούμε να έχουμε χαμηλότερο  $T_g$  ελαττώνοντας την ενέργεια συνοχής των ΙΥ μέσω της αλλαγής των κατιόντων και των ανιόντων τους. Εκτός από ελάχιστες εξαιρέσεις, όλα τα στοιχεία για τα πρωτικά ΙΥ θερμοκρασίας δωματίου δείχνουν ότι είναι εύθραυστα (Belieres & Angell, 2007). **Το σημείο τήξης** των ΙΥ εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το φορτίο, το μέγεθος και την κατανομή του φορτίου σε κάθε ιόν.

Όταν αυξάνεται η συμμετρία των ιόντων αυξάνεται το σημείο τήξης των ΙΥ, ενώ όταν αυξάνεται το μέγεθος των ιόντων αυξάνεται η διασπορά του φορτίου, άρα δημιουργούνται λιγότερες αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων, συνεπώς μειώνεται το σημείο τήξης (Freemantle M., 2010). Το σημείο τήξης των ΙΥ μπορούμε να το υπολογίσουμε με DSC και αν το συγκρίνουμε με αυτό των ανόργανων αλάτων θα δούμε ότι η αντικατάσταση μικρών ανόργανων ιόντων από μεγαλύτερα ασύμμετρα οργανικά προκαλεί ελάττωση του σημείου τήξης. Κλασικό παράδειγμα είναι το χλωριούχο νάτριο που έχει σημείο τήξης 801°C ενώ το 1-προπυλο-3-μεθυλο-ιμιδαζόλιο 60°C.

#### 1.4.3. Θερμική σταθερότητα των ΙΥ

Η θερμοβαρυντική ανάλυση (TGA) είναι μια τεχνική κατά την οποία **μελετώνται αλλαγές στη μάζα ενός δείγματος**, ενώ αυτό υποβάλλεται σε ελεγχόμενο πρόγραμμα θέρμανσης αποτελούμενο συνήθως από γραμμικές μεταβολές της θερμοκρασίας και ισόθερμες διεργασίες. Διερευνώνται συνήθως διάφορα φυσικοχημικά φαινόμενα που συνοδεύονται από μεταβολές μάζας, όπως αποσύνθεση, απορρόφηση, εκρόφηση, αφυδάτωση, εξάχνωση, εξάτμιση κ.ά. (Sorai & Gakkai, 2004).



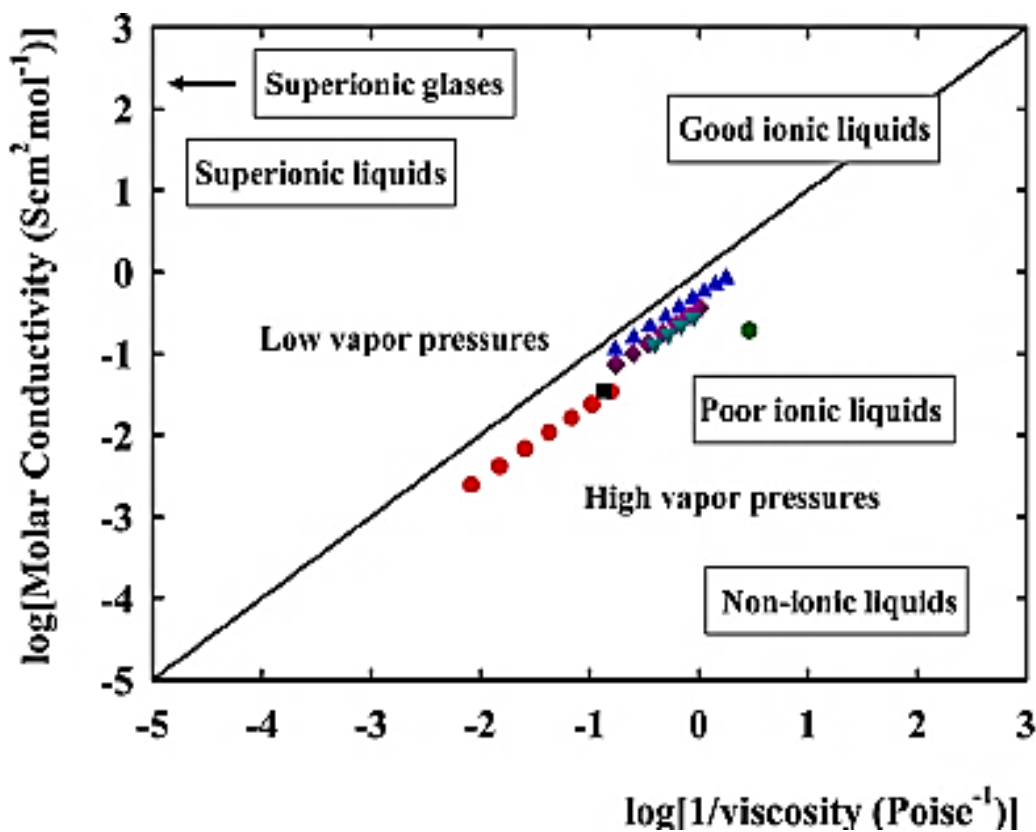
*Εικόνα 11: Θερμοβαρυντική καμπύλη (TGA) (Sorai & Gakkai, 2004)*

Στη θερμοβαρυντική καμπύλη της εικόνας 11, υπάρχουν δύο χαρακτηριστικές θερμοκρασίες, η αρχική  $T_i$  και η τελική θερμοκρασία  $T_f$ . Η αρχική θερμοκρασία  $T_i$

είναι η χαμηλότερη θερμοκρασία στην οποία μπορεί να ανιχνευτεί η πρώτη αλλαγή της μάζας (συντά ορίζεται σε απώλεια 5% της αρχικής μάζας) και η τελική  $T_f$  είναι η θερμοκρασία στην οποία ολοκληρώνεται η αποσύνθεση του υλικού. Η διαφορά τελικής θερμοκρασίας με την αρχική  $T_f - T_i$  ορίζεται σαν το διάστημα αντίδρασης. Ειδικά στα ΙΥ έχει αποδειχθεί ότι τα πρωτικά με υψηλές ενέργειες μεταφοράς πρωτονίων αποσυντίθενται πριν φτάσουν στο σημείο βρασμού τους, ενώ η θερμοκρασία αποσύνθεσης είναι μεταξύ 100°C και 360°C (Greaves & Drummond, 2007). Τα πρωτικά ΙΥ με ένα δις (τριφθορομεθάνιο) σουλφοναμιδικό ανιόν (TFSI) με κατιόντα αλκυλαμμωνίου, το κατιόν ιμιδαζολίου και πολλά ετεροκυκλικά κατιόντα θεωρούνται τα πιο σταθερά πρωτικά ΙΥ με θερμοκρασίες αποσύνθεσης μεγαλύτερες των 200°C (Nazari, Ghandi, Cameron, & Johnson, 2013).

#### 1.4.4. Αγωγιμότητα και ηλεκτροχημικό παράθυρο των ΙΥ

Η αγωγιμότητα των ΙΥ είναι μια ιδιότητα με πολύ ενδιαφέρον, γιατί μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν διαλύτες αλλά και ηλεκτρολύτες στις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις. Η αγωγιμότητα τους κυμαίνεται από 0,1 έως 20  $\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Βασικά, τα ΙΥ με βάση το ιμιδαζόλιο έχουν μεγαλύτερες αγωγιμότητες σε σχέση με τις αμμωνιακές. Παράγοντες που επηρεάζουν την αγωγιμότητά τους, είναι το ιξώδες, η πυκνότητα, το μέγεθος ιόντων, η μετατόπιση ανιοντικού φορτίου, τα συσσωματώματα και οι ιοντικές κινήσεις (Hapiot & Lagrost, 2008).



Εικόνα 12: Κατάταξη των ΙΥ από το διάγραμμα Walden (Pereiro, et al., 2013)

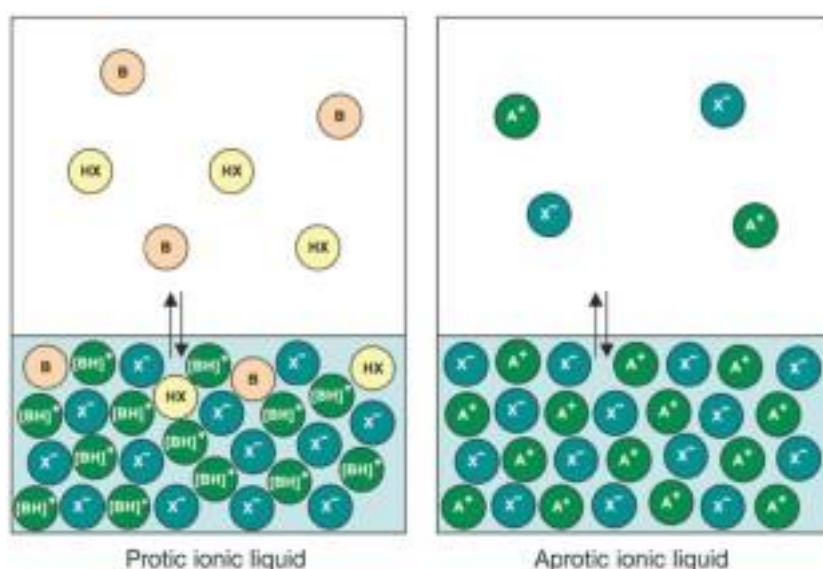
Στην εικόνα 12 παριστάνεται η αλληλεξάρτηση της αγωγιμότητας έναντι του λογαρίθμου της ρευστότητας ( $1/\xi\acute{\omega}\delta\epsilon\varsigma$  στον οριζόντιο άξονα) στο διάγραμμα Walden. Η ιδανική γραμμή αντιστοιχεί σε αραιό υδατικό διάλυμα KCl το οποίο είναι πλήρως διασπασμένο και έχει ιόντα ίδιας κινητικότητας. Η υψηλή ικανότητα ιοντισμού έχει σχέση με την μεγάλη ιοντική αγωγιμότητα, οπότε στην εικόνα 12 φαίνεται η κατηγοριοποίηση των ΙΥ ως προς την ιοντικότητα, με τα καλά ΙΥ (Good ionic liquids) να είναι πολύ κοντά στην γραμμή Walden και την απόκλιση των άλλων (Greaves & Drummond, 2007).

Σημαντική ιδιότητα των ΙΥ είναι **το ευρύ ηλεκτροχημικό δυναμικό παράθυρο**, δηλαδή το μεγάλο φάσμα τάσεων εντός του οποίου επιτρέπεται η ελεύθερη και ασφαλής υλοποίηση ηλεκτροχημικών αντιδράσεων, που αποτελεί μεγάλο πλεονέκτημα για πολυάριθμες ηλεκτροχημικές διεργασίες. Το πλάτος των ηλεκτροχημικών παραθύρων εξαρτάται από το είδος των ιόντων της κάθε ένωσης και τις προσμίξεις που υπάρχουν και μπορεί να πάρει **τιμές από 2 έως 6V** (Freemantle M., 2010).



#### 1.4.5. Τάση ατμών των ΙΥ

Οι φυσιολογικές θερμοκρασίες βρασμού των τυπικών ΙΥ που έχουν σχέση με την τάση ατμών τους σε 1atm, δεν υπολογίζονται πειραματικά, γιατί τα ΙΥ αποσυντίθενται σε χαμηλότερη θερμοκρασία. Ωστόσο, αναφορές δείχνουν ότι κάποια απρωτικά ΙΥ έχουν σημαντική τάση ατμών γιατί μπορούν να αποστάζονται στους 200–300°C αλλά με πολύ μειωμένη πίεση και χαμηλό ρυθμό απόσταξης (<0,01g h<sup>-1</sup>) (Earle, et al., 2006). Οι Earle et al., απέδειξαν ότι υπάρχει διαφορά στην τάση ατμών μεταξύ απρωτικών και πρωτικών. Η εικόνα 13 δείχνει τη διαφορά μεταξύ πρωτικών



*Εικόνα 13: Διαφορές μεταξύ πρωτικών και απρωτικών ΙΥ στην υγρή και αέρια φάση (Earle, et al., 2006)*

και απρωτικών υγρών, τόσο στην υγρή όσο και στην αέρια φάση. Οι πράσινοι κύκλοι παριστάνουν κατιόντα, οι μπλε ανιόντα, ενώ οι υπόλοιποι έγχρωμοι ουδέτερα μόρια. Στους ατμούς του πρωτικού ΙΥ υπάρχουν ουδέτερα μόρια οξέων και βάσεων, ενώ στους ατμούς του απρωτικού, ισχυρά συνδεδεμένα ζευγάρια ανιόντων-κατιόντων που μπορεί να βρίσκονται σε συσσωματωμένη εν μέρει κατάσταση (Earle, et al., 2006) υπό σημαντικά χαμηλή πίεση και χαμηλό ρυθμό απόσταξης. Παρόλα αυτά τα περισσότερα ΙΥ έχουν **αμελητέα τάση ατμών** στην υγρή κατάσταση, γεγονός που τα κάνει να διαφέρουν από τους μοριακούς διαλύτες. Αυτή η ιδιότητα της **μη πτητικότητας** και κατά συνέπεια της **μη ευφλεκτότητας** σε θερμοκρασίες

περιβάλλοντος και μεγαλύτερες, είναι **από τους πιο βασικούς λόγους που θεωρούνται τα ΙΥ πράσινοι διαλύτες**.

Ωστόσο, τα ΙΥ καίγονται και μάλιστα η συμπεριφορά τους σαν καύσιμα είναι εξαιρετικά ενεργειακή και μπορούν να υποκαταστήσουν την υδραζίνη και τα παράγωγά της (Schneider, et al., 2008).

#### 1.4.6. Πυκνότητα

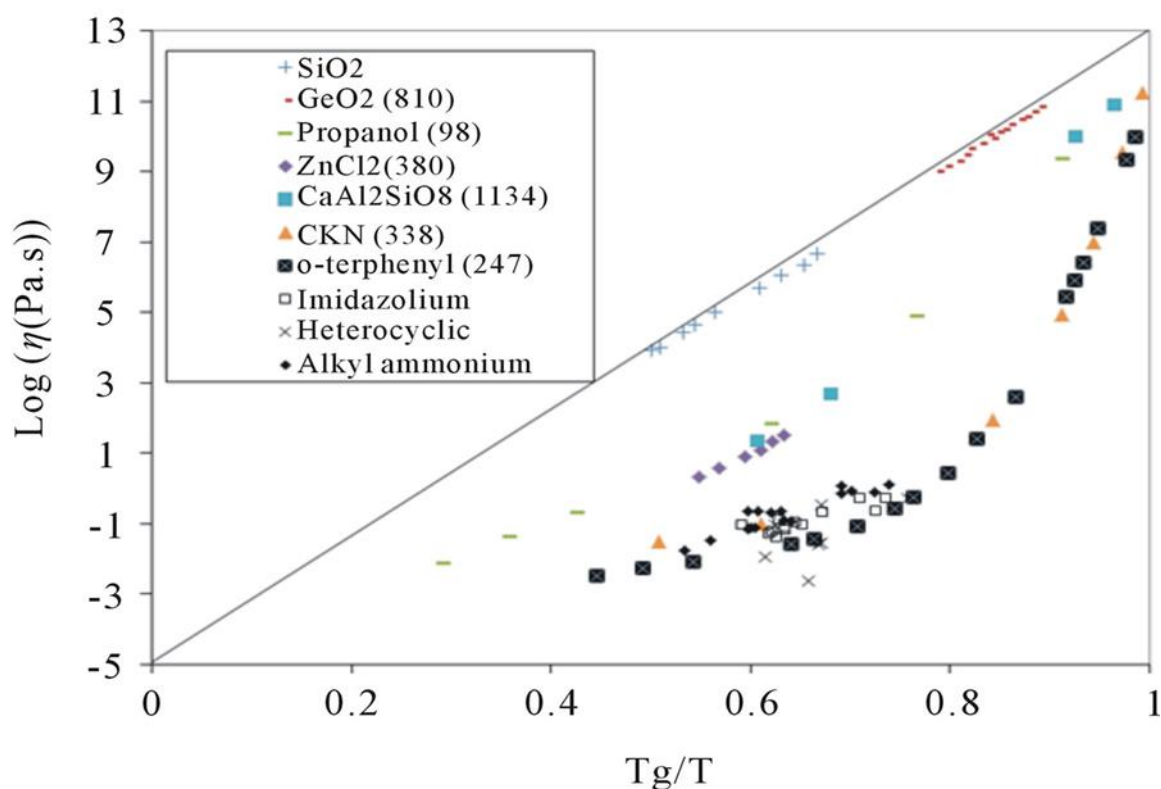
Η πυκνότητα των ΙΥ είναι **μεγαλύτερη από την πυκνότητα του νερού και των κοινών διαλυτών** και παίρνει τιμές για τα περισσότερα ΙΥ λίγο μεγαλύτερες από 1.0 g/cm<sup>3</sup> έως 1.6 g/cm<sup>3</sup> (Jacquemin, et al., 2008). **Η πυκνότητα στα ΙΥ μειώνεται όσο αυξάνεται η αλκυλική αλυσίδα ή αυξάνεται το μέγεθος του κατιόντος**. Μεγαλύτερη πυκνότητα παρατηρείται σε αυτά που συγκροτούνται από ανιόντα με υψηλότερη μοριακή μάζα (Jacquemin, Husson, Padua, & Majer, 2006). Για παράδειγμα ΙΥ με ανιόν το [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> έχει μεγαλύτερη πυκνότητα από ΙΥ με ανιόν το [Ms<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> που είναι παρόμοιου μοριακού όγκου, επειδή η μοριακή μάζα του φθορίου είναι μεγαλύτερη (Mallakpour & Dinari, 2012).

#### 1.4.7. Ιξώδες

Αν συγκρίνουμε το ιξώδες των ΙΥ με αυτό των άλλων διαλυτών θα δούμε ότι είναι πολύ υψηλότερο και **σχεδόν δεκαπλάσιο από το ιξώδες του νερού** (0.89 cP). Αυτές οι μεγάλες τιμές ιξώδους προέρχονται από τις ισχυρές διαμοριακές δυνάμεις van der Waals και δεσμούς υδρογόνου (Greaves & Drummond, 2007; Nazari, Ghandi, Cameron, & Johnson, 2013). Η εξάρτηση του ιξώδους από τη θερμοκρασία για αρκετά ΙΥ και ειδικότερα για τα πρωτικά ΙΥ με διαφορετικές μεταπτώσεις υάλου, T<sub>g</sub>, δείχνει ότι τα πρωτικά ΙΥ είναι εύθραυστα υλικά, ενώ αυτά με την υψηλότερη ευθραυστότητα έχουν χαμηλότερο ιξώδες (Nazari, Ghandi, Cameron, & Johnson, 2013). Η εικόνα 14 μας παρέχει την γραφική παράσταση της σχέσης του λογαρίθμου του ιξώδους (κατακόρυφο άξονα) με το T<sub>g</sub>/T (οριζόντιο άξονα), σύμφωνα με την εξίσωση Vogel-Fulcher-Tamman (VFT):  $n = n_0 e^{\frac{B}{T-T_0}}$ , όπου n το ιξώδες σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας T, B και n<sub>0</sub> είναι σταθερές που εξαρτώνται από το

υλικό καθώς και η  $T_0$  είναι μια παράμετρος που εξαρτάται από το υλικό (IY) και βρίσκεται περίπου  $50^\circ\text{C}$  κάτω από τη θερμοκρασία μετάπτωσης υάλου (Wang, Chi, & Mu, A review on the transport properties of ionic liquids, 2014).

Στο υπόμνημα της εικόνας βλέπουμε τις διαφορετικές θερμοκρασίες γυαλιού σε Kelvin, πολλών υλικών. Επίσης βλέπουμε ότι το  $\text{SiO}_2$  και  $\text{GeO}_2$  είναι ισχυρά ενώ τα  $\text{ZnCl}_2$  και  $\text{CaAl}_2\text{SiO}_8$  είναι ενδιάμεσα. Τα IY που βρίσκονται στην έλλειψη έχουν μεγαλύτερη ευθραυστότητα, δηλαδή **όσο αυξάνεται η θερμοκρασία, τα ιξώδη θα ελαττώνονται με ταχύτερο ρυθμό**. Εκτός από ελάχιστες εξαιρέσεις, όλα τα στοιχεία για τα πρωτικά IY θερμοκρασίας δωματίου δείχνουν ότι είναι εύθραυστα (Belieres & Angell, 2007).



*Εικόνα 14: Λογάριθμος ιξώδους σε σχέση με  $T_g/T$  (Kelvin) (Belieres & Angell, 2007)*

Η δημιουργία IY με χαμηλό ιξώδες είναι ένας μεγάλος στόχος για τα επόμενα χρόνια, γιατί θα βελτιώσει τις ιδιότητες μεταφοράς ιόντων όπως η διάχυση και θα παίξει σημαντικό ρόλο σε καταλυτικές εφαρμογές (Fröba, Kremer, & Leipertz, 2008). Ευτυχώς το ιξώδες ελαττώνεται γρήγορα όταν αυξάνεται η θερμοκρασία, οπότε μπορούν να γίνουν πιο εύκολοι οι χειρισμοί των IY με υψηλά ιξώδη. Στην

βιβλιογραφία αναφέρεται πως η **αύξηση της αλκυλικής αλυσίδας** επηρεάζει θετικά την **αύξηση των δυνάμεων Van der Waals** στην αλυσίδα με αποτέλεσμα να οδηγούμαστε σε **μεγαλύτερα ιξώδη**. Επίσης, η **παρουσία των υδροξυλομάδων** συμβάλει στην ανάπτυξη δεσμών υδρογόνου και άρα στην **αύξηση του ιξώδους**. Τέλος η δομή του ανιόντος έχει ισχυρότερη επίδραση στο ιξώδες από τη δομή του κατιόντος (Greaves, Weerawardena, Fong, Krodkiewska, & Drummond, 2006).

#### **1.4.8. Πολικότητα**

Η ιδιότητα αυτή, χαρακτηρίζει τη συμπεριφορά του διαλύτη στις χημικές αντιδράσεις. Στην περίπτωση των ΙΥ δεν υπάρχει μια παράμετρος που να μπορεί να διακρίνει την πολικότητα τους. Διαλυτοχρωμικές χρωστικές χρησιμοποιούνται για την εύρεση εμπειρικών πολικών παραμέτρων, αν και αρκετοί ερευνητές υποστηρίζουν ότι θα έπρεπε να γινόταν χρήση μιας διαλυτής ουσίας-ανιχνευτή που θα υπολόγιζε τους παράγοντες πολικότητας ανεξάρτητα από τις επιδράσεις του διαλύτη (Bright & Baker, 2006).

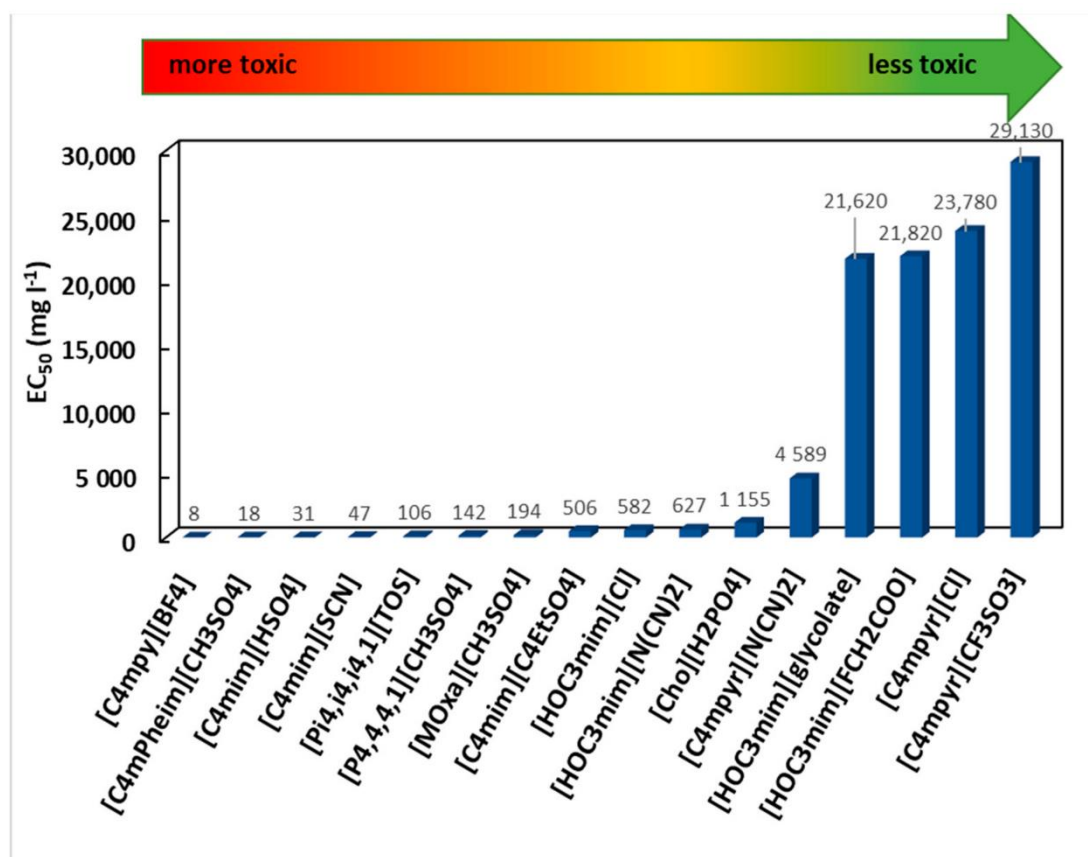
## **1.5 ΕΚΤΙΜΗΣΗ ΤΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΩΝ ΕΠΙΠΤΩΣΕΩΝ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ**

Τα ΙΥ ήδη έχουν καθιερωθεί στο παγκόσμιο ερευνητικό προσκήνιο και έχουν αντικαταστήσει σε πολλές περιπτώσεις επιτυχώς τους κοινούς οργανικούς διαλύτες. Η μικρή πτητική τάση τους, η χαμηλή ευφλεκτότητα τους, καθώς και η δυνατότητα τους να ξανά χρησιμοποιούνται ή να ανακυκλώνονται, τους έχει δώσει την ετικέτα των «πράσινων υλικών». Επίσης τα περισσότερα ΙΥ είναι συνθετικά μόρια, γεγονός που μπορούμε να διαχειριστούμε τυχόν περιβαλλοντικές επιπτώσεις, αφού εμείς τα κατασκευάζουμε.

#### **1.5.1. Εκτίμηση της τοξικότητας**

Μεγάλος αριθμός βιολογικών δοκιμών έχουν γίνει προκειμένου να εκτιμηθεί η πιθανή τοξικότητα των ΙΥ στα οικοσυστήματα. Οι οργανισμοί που χρησιμοποιούνται συνήθως για τοξικολογικές μελέτες βρίσκονται στη βάση της τροφικής αλυσίδας με

μικρό κύκλο ζωής, όπως άλγη, μύκητες, βακτήρια κ.λπ. Στις βιολογικές δοκιμές, η τοξικότητα μετράτε με την παράμετρο LC<sub>50</sub> (Lethal Concentration) ή την EC<sub>50</sub> (Effective Concentration), δηλαδή τη θανατηφόρα ή δραστική συγκέντρωση αντίστοιχα που επιδρά στο 50% του πληθυσμού. Όταν μειώνεται ο δείκτης LC<sub>50</sub> ή EC<sub>50</sub> η δοκιμαζόμενη ουσία είναι πιο τοξική (Das & Roy, 2013). Στην εικόνα 15 παρουσιάζονται οι τιμές EC<sub>50</sub> διαφόρων ΙΥ ως προς το βακτήριο *Vibrio fischeri* με τις χαμηλότερες τιμές να αντιστοιχούν σε μεγαλύτερη τοξικότητα.



Εικόνα 15: Τιμές EC<sub>50</sub> για τα ΙΥ ως προς *A.fischeri* (Goncalves, Paredes, Cristino, Santos, & Queiros, 2021).

Για να γίνει έλεγχος της δράσης της τοξικότητας των ΙΥ στον άνθρωπο χρησιμοποιήθηκε η κυτταρική γραμμή HeLa, η οποία αποτελείται από καρκινικά κύτταρα του τραχήλου της μήτρας. Κατά την έρευνα έγινε χρήση ιοντικών υγρών ιμιδαζολίου όπως το 1-ακυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο. Τα αποτελέσματα έδειξαν μεγάλη τοξικότητα (EC<sub>50</sub>=0,07mM) των ΙΥ με πλευρική αλυσίδα δεκυλίου με τετραφθοροβορικό σαν συστατικό ανιόντος, σε σύγκριση συμβατικών οργανικών διαλυτών όπως διχλωρομεθάνιο (71,43 mM), φαινόλη (42,68 mM), ξυλόλιο (52,43

mM) και αιθανόλη (1501,43 mM) (Stepnowski, Skladanowski, Ludwiczak, & Laczynska, 2004).

Σε μία άλλη έρευνα που αφορούσε την κυτταροτοξικότητα των ΙΥ στην ανθρώπινη κυτταρική γραμμή HeLa χρησιμοποιήθηκαν ΙΥ που είχαν κατιόντα το ιμιδαζόλιο, πυριδίνιο, χολίνη, τριαιθυλαμμώνιο, φωσφόνιο και ανιόντα αλογονιδίου,  $\text{NTf}_2^-$  και  $\text{BF}_4^-$ . Στην αξιολόγηση φάνηκε ότι τα ΙΥ χολίνης και αλκυλο-τριαιθυλαμμωνίου ήταν λιγότερο τοξικά από τα αντίστοιχα άλατα ιμιδαζολίου και πυριδινίου. Επίσης οι ερευνητές κατέληξαν ότι δεν μπορεί να αξιολογηθεί με σαφήνεια η δράση των ανιόντων στην κατιονική τοξικότητα, για αυτό χρειάζονται επί πλέον συγκριτικές μελέτες (Wang, et al., 2007).

Σε μία έρευνα (Gouveia, et al., 2014) παρασκευάστηκαν και μελετήθηκαν ως προς την τοξικότητα ΙΥ με βάση το ιμιδαζόλιο, την πυριδίνη και τη χολίνη, έναντι τριών μοντέλων διαφορετικών επιπέδων βιολογικής οργάνωσης: ενός καρκινοειδούς, της γαρίδας *Artemia salina*, της κυτταρικής σειράς HeLa (καρκίνωμα του τραχήλου της μήτρας) και βακτήρια (*B. subtilis*, Gram<sup>+</sup>, *E. coli*, Gram<sup>-</sup>). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα ιμιδαζολικά ΙΥ είναι ελαφρώς λιγότερο τοξικά. Επίσης, έχοντας σταθερό το  $\text{Br}^-$  και **αυξάνοντας το μήκος της πλευρικής αλυσίδας** τόσο του ιμιδαζολίου όσο και της πυριδίνης, **αυξάνεται η τοξικότητα** των ΙΥ. Στη συνέχεια αν γίνει αλλαγή του  $\text{Br}^-$  στα ιμιδαζολικά ΙΥ, με ένα ανιόν καρβοξυλικού αμινοξέος, δεν υπάρχει αλλαγή στην τοξικότητα, ενώ, παρουσιάζεται μεγάλη διαφορά, όταν και τα δύο ιόντα αντικαθίστανται μόνο από ιόντα βιοϋλικών, όπως χολίνη και αμινοξέα. Οι Samorì et al., (2007) σύγκριναν την τοξικότητα του τετραφθοροβορικού-1-βουτυλ-3-μεθυλ-ιμιδαζολίου([BMIM][BF<sub>4</sub>]) και τα ΙΥ(RTILs) 1-μεθοξυαιθυλο-3-μεθυλ-ιμιδαζολίου (MOEMIMS) που είναι οξυγονωμένα, με το καρκινοειδές *Daphnia magna* και το βακτήριο *Vibrio fischeri*. Το EC<sub>50</sub> του [BMIM] [BF<sub>4</sub>] για το *D. magna* και το *V. Fischeri* ήταν 5.18 και 300 mg/L αντίστοιχα. Τα EC<sub>50</sub> των δύο MOEMIMS για το *D. magna* ήταν 209 και 222 mg/L, ενώ για το *V. Fischeri* 3.196 και 2.406 mg/L. Το συμπέρασμα ήταν ότι **η εισαγωγή μιας οξυγονωμένης πλευρικής αλυσίδας στο κατιόν ιμιδαζολίου ελαττώνει σημαντικά την τοξικότητα** των RTILs και ότι **είναι λιγότερο τοξικά** από τους κοινώς χρησιμοποιούμενους χλωριωμένους διαλύτες, όπως το τριχλωρομεθάνιο (Samorì, Pasteris, Galletti, & Tagliavini, 2007).

Στην βιβλιογραφική τους ανασκόπηση το 2015 οι Amde et al., αναφέρουν, ότι στα ιμιδαζολικά ΙΥ, **η αύξηση της υδροφοβικότητας της πλευρικής αλυσίδας και του μήκους της, αυξάνει την τοξικότητα.**

Όσον αφορά το ανιόν, η αστάθεια του και η αύξηση της λιποφιλικότητας του **αυξάνει την τοξικότητα** του ΙΥ που προκύπτει. Σχετικά με το είδος του κατιόντος **τα ΙΥ με βάση το χολίνιο είναι τα λιγότερο τοξικά**, συνεπώς ακολουθεί η εξής αυξανόμενη σειρά τοξικότητας: χολίνιο < πιπεριδίνιο < πυρρολιδίνιο < μορφολίνιο < πυριδίνιο < ιμιδαζόλιο < αμμώνιο < φωσφόνιο. Στην ίδια ανασκόπηση παρουσιάζονται οι τρόποι για την κατασκευή του λιγότερο τοξικού και περισσότερο βιοαποικοδομήσιμου ΙΥ (Amde, Liu, & Pang, 2015).

### 1.5.2. Βιοαποικοδόμηση (Biodegradation)

«Ο σχεδιασμός χημικών προϊόντων και διαδικασιών για τη μείωση ή την εξάλειψη της χρήσης και της παραγωγής επικίνδυνων ουσιών» είναι ο ορισμός της Πράσινης Χημείας που διατυπώθηκε για πρώτη φορά στις αρχές της δεκαετίας του 1990 (Anastas & Eghbali, 2010). Το 1998 οι Anastas και Warner ανέδειξαν τη σημασία της μελέτης της βιοαποικοδομησιμότητας και την επέλεξαν ως **το δέκατο κανόνα των Δώδεκα αρχών της Πράσινης Χημείας**. Οι Δώδεκα Αρχές είναι «κανόνες σχεδιασμού» και είναι απαραίτητοι προκειμένου να επιτευχθεί ο σχεδιασμός βιοαποικοδομήσιμων χημικών ενώσεων (Anastas & Warner, 1998).

Οι Boethling et al., (2007), στο άρθρο τους «Σχεδιασμός μικρών μορίων για βιοαποδομησιμότητα» έδωσαν χρήσιμες οδηγίες στους ερευνητές για το σχεδιασμό και τη σύνθεση φιλικών προς το περιβάλλον χημικών ουσιών. Σύμφωνα με τις οδηγίες τους, ενώσεις που περιέχουν δακτυλίους βενζολίου, λειτουργικές ομάδες οξυγόνου όπως εστέρες, αλδεΐδες και καρβοξυλικά οξέα **αυξάνουν σημαντικά** τη βιοαποικοδόμηση. Ενώ ενώσεις που περιέχουν αλογόνα, διακλαδισμένες αλυσίδες, ετερόκυκλους, λειτουργικές ομάδες όπως μοτίβα νίτρου, νιτρόζου και αρυλαμινών, επηρεάζουν **αρνητικά** τη βιοαποικοδόμηση (Boethling, Sommer, & DiFiore, 2007). Στον πίνακα 3 παρουσιάζονται οι μέθοδοι μελέτης βιοαποικοδόμησης που έχουν εγκριθεί από τον Οργανισμό Οικονομικής Συνεργασίας και Ανάπτυξης (ΟΟΣΑ). Τα δεδομένα που συλλέγονται από όλες τις δοκιμές της 1<sup>ης</sup> στήλης του πίνακα 3 μπορούν να ταξινομηθούν σύμφωνα με τις οδηγίες του ΟΟΣΑ στις εξής κατηγορίες :

α) **Τελική βιοαποικοδόμηση (Ultimate biodegradation)**: σημαίνει ολική αποσύνθεση της υπό δοκιμή οργανικής ουσίας για να παραχθεί διοξείδιο του άνθρακα (CO<sub>2</sub>), νερό, βιομάζα και ανόργανες ουσίες, που μπορεί να επιτευχθεί σε αναερόβιες συνθήκες μέσω μικροοργανισμών. Αυτό είναι ένα από τα σημαντικά χαρακτηριστικά, πριν χαρακτηριστεί ως «βιοσυμβατή» ένωση.

Test No.	Name	Analytical method
OECD 301 A	DOC Die-Away	Dissolved organic carbon
OECD 301 B	CO <sub>2</sub> evolution	CO <sub>2</sub> evolution
OECD 301 C	MITI (Ministry of International Trade and Industry, Japan)	Oxygen consumption
OECD 301 D	Closed bottle	Dissolved oxygen
OECD 301 E	Modified OECD screening	Dissolved organic carbon
OECD 301 F	Manometric respirometry	Oxygen consumption
ISO 14593	CO <sub>2</sub> headspace test	CO <sub>2</sub> evolution
OECD 309	OECD 309	<sup>14</sup> C labelling
ASTM 5988	ASTM 5988	CO <sub>2</sub> production / Biochemical oxygen demand

*Πίνακας 3: Μέθοδοι βιοαποικοδομησιμότητας σε χρήση (Rohitkumar & Gathergood, 2013)*

β) **Εύκολα βιοαποικοδομήσιμο (Readily biodegradable)**: όταν τα αποτελέσματα δείχνουν γρήγορη τελική αποικοδόμηση της ελεγχόμενης ένωσης υπό αερόβιες συνθήκες. Μπορεί να συμβεί τόσο ανοργανοποίηση όσο και απομάκρυνση-αλλοίωση (αβιοτική διαδικασία όπως υδρόλυση, οξείδωση και φωτόλυση) της ελεγχόμενης ουσίας.

γ) **Πρωτογενής βιοαποικοδόμηση (Primary biodegradation)**: αλλοίωση του δείγματος δοκιμής από μικροοργανισμούς, με σκοπό να χάσει τις ειδικές του ιδιότητες (Jordan & Gathergood, 2015).



Οι Docherty et al., (2007) μελέτησαν τη βιοαποικοδόμηση έξι ΙΥ: βρωμιούχο 1-βουτυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο (bmimBr), βρωμιούχο 1-εξυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο (hmimBr), βρωμιούχο 1-οκτυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο (omimBr), βρωμιούχο 1-βουτυλ-3-μεθυλο-πυριδίνιο (bmpyrBr), βρωμιούχο 1-εξυλ-3-μεθυλο-πυριδίνιο (hmpyrBr) και βρωμιούχο 1-οκτυλ-3-μεθυλο-πυριδίνιο (ompyrBr). Χρησιμοποίησαν τη μέθοδο του ΟΟΣΑ για τη δοκιμή χημικών ουσιών Die-Away Test διαλυμένου οργανικού άνθρακα (DOC). Το test πραγματοποιήθηκε με τους μικροοργανισμούς λάσπης από μονάδα επεξεργασίας λυμάτων. **Το κριτήριο του ΟΟΣΑ για την έτοιμη βιοαποδομησιμότητα δηλώνει ότι μια ένωση πρέπει να είναι βιοαποικοδομημένη τουλάχιστον κατά 70% εντός 28 ημερών από την επώαση.** Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι **κανένα από τα ΙΥ με βάση το ιμιδαζόλιο (bmimBr, hmimBr και omimBr) δεν ικανοποιεί τα κριτήρια για το DOC Die-Away Test και όπως φαίνεται στον πίνακα 4, κανένα από αυτά δεν μπορεί να ταξινομηθεί ως άμεσα βιοαποδομήσιμο.** Όταν παρατάθηκε η περίοδος επώασης της δοκιμής πέρα από το **τυπικό των 28 ημερών** διαπιστώθηκε ότι τα hmimBr και omimBr μεταλλοποιήθηκαν (ανοργανοποιήθηκαν) μερικώς από τα μικρόβια της λάσπης.

IL	Ημέρες επώασης	Τελικό [DOC] mg L <sup>-1</sup>	Μέγιστο % της υποβάθμισης	Ταξινόμηση
bmimBr	43	44,68 ± 0,75	0%	Δεν βιοδιασπάται εύκολα
hmimBr	37	16,27 ± 0,70	54%	Μη βιοαποδομήσιμο, μερικώς μεταλλοποιημένο
omimBr	38	23,87 ± 5,79	41%	Μη βιοαποδομήσιμο, μερικώς μεταλλοποιημένο
bmpyrBr	43	41,18 ± 5,12	0%	Δεν βιοδιασπάται εύκολα
hmpyrBr	49	1,16 ± 0,43	97%	Μη βιοαποδομήσιμο, πλήρως μεταλλοποιημένο
ompyrBr	25	1,82 ± 0,14	96%	Εύκολα βιοδιασπώμενο, πλήρως μεταλλοποιημένο

**Πίνακας 4: Βιοαποικοδομησιμότητα ΙΥ ιμιδαζολίου και πυριδινίου (Docherty, Dixon, & Kulpa Jr, 2007)**

Για τα ΙΥ με βάση το πυριδίνιο (bmpyrBr, hmpyrBr και ompyrBr) μόνο το **ompyrBr** ανταποκρίνεται στα κριτήρια για πλήρη βιοδιασπασιμότητα, καθώς όπως φαίνεται

στον πίνακα 4, σε **25 ημέρες έχασε 96% άνθρακα C**. Επίσης φαίνεται ότι μετά από μια παρατεταμένη περίοδο επώασης (49 ημέρες), το **hmpyrBr** ήταν επίσης πλήρως ανοργανοποιημένο, αφού έχασε 97% C, αλλά δεν μπορούσε να ταξινομηθεί ως άμεσα βιοαποδομήσιμο. Με φασματοσκοπική ανάλυση  $^1\text{H-NMR}$  και  $^{13}\text{C-NMR}$  αποδείχθηκε ότι αυτές οι απώλειες σε άνθρακα οφείλονταν στο μεταβολισμό ορισμένων από τις πλευρικές αλυσίδες εξυλίου και οκτυλίου και ότι ο δακτύλιος ιμιδαζολίου δεν μεταβολιζόταν. Τελικά τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα IY με βάση το πυριδίνιο είναι εύκολα βιοαποικοδομήσιμα, ενώ τα IY με βάση το ιμιδαζόλιο μπορούν να διασπαστούν μόνο εν μέρει. Επίσης, το μήκος της αλκυλικής αλυσίδας είχε επίδραση στην ταχύτητα μεταβολισμού των ενώσεων του πυριδινίου. Ειδικότερα, παρότι το αυξημένο μήκος της αλκυλικής αλυσίδας συνδέεται άμεσα με την αύξηση της τοξικότητας, το αυξημένο μήκος της αλυσίδας αλκυλίου αυξάνει τον ρυθμό αποικοδόμησης, δηλαδή υπάρχει μια αντιστάθμιση μεταξύ του ελέγχου για το επίπεδο τοξικότητας και της ταχύτητας βιοαποικοδόμησης (Docherty, Dixon, & Kulpa Jr, 2007).

Σε μία άλλη έρευνα αναφέρθηκε η σύνθεση IY μεθυλιμιδαζολίου με πλευρική αλυσίδα με εστέρα και αμίδιο, τα οποία υποβλήθηκαν σε μελέτες βιοαποικοδόμησης. Τα IY πλευρικής αλυσίδας με λειτουργικούς εστέρες έδειξαν βελτιωμένη βιοαποικοδόμηση. Συγκεκριμένα η αύξηση του μήκους της πλευρικής αλυσίδας του εστέρα αύξησε τη βιοαποικοδόμηση, για παράδειγμα, ένα παράγωγο μεθυλεστέρα έδειξε βιοαποικοδόμηση 17%, ενώ η βιοαποικοδόμηση ενός παραγώγου οκτυλεστέρα ήταν 32% μετά από 28 ημέρες. Αντίθετα τα IY με πλευρική αλυσίδα αμιδίου παρουσίασαν αμελητέα βιοαποικοδόμηση (Gathergood & Scammells, 2002).

Οι Scammells et al., συνέθεσαν IY με κατιόν πυριδίνιο που φέρουν εστέρα στην πλευρική αλυσίδα και μελέτησαν τη βιοδιασπασσιμότητα τους με τη δοκιμή  $\text{CO}_2$  Headspace. Τα ιοντικά αυτά υγρά έδειξαν υψηλά επίπεδα βιοαποικοδόμησης υπό αερόβιες συνθήκες και ταξινομούνται σαν «άμεσα βιοαποικοδομήσιμα». Αντίθετα, τα IY πυριδινίου που παρήγαγαν με πλευρικές αλυσίδες αλκυλίου έδειξαν πολύ χαμηλότερα επίπεδα βιοδιασπασσιμότητας στην ίδια δοκιμή.

Τα άλατα 1-βουτυλοπυριδινίου με βάση  $\text{Br}^-$ ,  $\text{PF}_6^-$  και  $\text{NTf}_2^-$  έδειξαν βιοαποικοδομησιμότητα μόνο 1–3% σε περίοδο 28 ημερών. Όταν χρησιμοποιήθηκε σαν ανιόν το οκτυλοθειικό ( $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OSO}_3^-$ ) η βιοαποικοδομησιμότητα αυξήθηκε στο

37-40%, συνεπώς **το είδος του ανιόντος επιδρά στην βιοαποικοδομησιμότητα του ΙΥ** (Harjani, Singer, Garcia, & Scammells, 2009).

Σε παρόμοια συμπεράσματα κατέληξαν οι Scammells et al., όταν δημιούργησαν ΙΥ φωσφονίου και τα υπέβαλαν σε δοκιμή CO<sub>2</sub> Headspace. Όλα εμφάνισαν χαμηλά επίπεδα βιοαποικοδόμησης (< 12%) στην διάρκεια δοκιμής των 28 ημερών. **Αύξηση στη βιοαποικοδόμηση υπήρξε όταν χρησιμοποιήθηκε το οκτυλοθειϊκό ανιόν (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>).** Σε κάθε περίπτωση η βιοαποικοδόμηση των ΙΥ φωσφονίου συνέχιζε να είναι 30%, δηλαδή πολύ χαμηλότερη από το 70% που χρειάζεται για τον χαρακτηρισμό τους ως «άμεσα βιοαποικοδομήσιμα». Φαίνεται ότι οι μεγάλες συγκεντρώσεις αλάτων φωσφονίου αποτελεί εμπόδιο για την ανάπτυξη μικροοργανισμών(αποικοδομητών) που να μπορούν να διασπών οργανικές ενώσεις. Πιθανώς να βρεθούν διαφορετικές συνθήκες, κάτω από τις οποίες τα ΙΥ να αποκτήσουν υψηλότερα επίπεδα φυσικής αποσύνθεσης (Atefi, Garcia, Singer, & Scammells, 2009).

### 1.5.3. Σχεδιασμός «πράσινων» ιοντικών υγρών

Βάσει των ιδιοτήτων των ανιόντων και κατιόντων που αποτελούν τα ΙΥ ο κάθε ερευνητής μπορεί να επιλέξει το σχεδιασμό τους με σκοπό την ελάττωση της όποιας τοξικότητας μπορεί να έχουν κάποια ΙΥ και ταυτόχρονα την αύξηση της βιοαποικοδομησιμότητας τους.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, κατά τον σχεδιασμό των ΙΥ καλό είναι να λαμβάνονται υπόψη οι παρακάτω παράμετροι (Rohitkumar & Gathergood, 2013):

- Οι γραμμικές αλκυλικές αλυσίδες μπορούν να αυξήσουν τη βιοαποικοδομησιμότητα σε σχέση με τις διακλαδισμένες
- Η αύξηση του μήκους της ανθρακικής αλυσίδας αυξάνει την τοξικότητα
- Οι χαρακτηριστικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο, όπως η εστερομάδα ή το υδροξύλιο, στην πλευρική αλυσίδα του κατιόντος, όχι μόνο μειώνουν την τοξικότητα, αλλά αυξάνουν και το ρυθμό βιοαποικοδόμησης. Αυτό δεν ισχύει σε ΙΥ με βάση το φωσφόριο
- Ο αιθέρας σαν υποκαταστάτης μειώνει τη βακτηριακή τοξικότητα

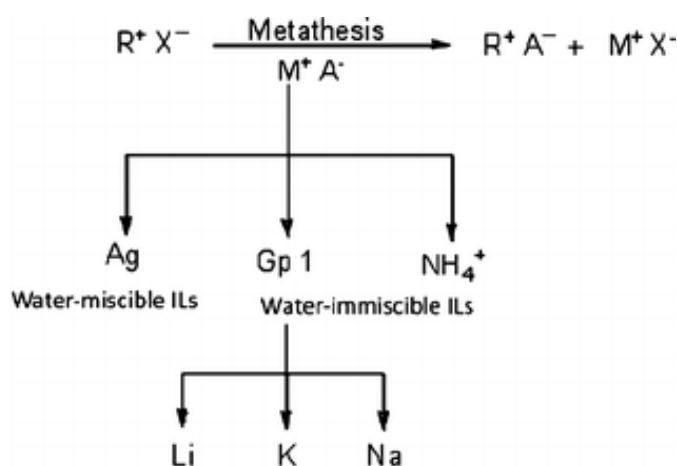
- Η εστερομάδα στη θέση 1 και 3 του κατιόντος πυριδινίου μπορεί να βελτιώσει την βιοαποικοδόμηση

## 1.6. ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΑΡΑΣΚΕΥΗΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

Οι κύριες μέθοδοι παρασκευής ΙΥ είναι η μετάθεση, η σύνθεση χωρίς αλογόνο, με μεταφορά πρωτονίου και η σύνθεση ειδικών κατηγοριών.

### 1.6.1. Μετάθεση

Με την αντίδραση μετάθεσης τα ΙΥ παρασκευάζονται από ένα αλογόνο ή άλας του κατιόντος που θέλουμε και συμβαίνει με δύο τρόπους, όπως φαίνεται στην εικόνα 16 ανάλογα με το πόσο διαλύεται στο νερό ή όχι. Για τα **μη αναμίξιμα στο νερό ΙΥ** η πιο συνήθης μέθοδος είναι η αντίδραση μετάθεσης του αντίστοιχου άλατος αλογονιδίου χρησιμοποιώντας είτε τα ελεύθερα ανιόντα ενός οξέος είτε του αλατός του.



*Εικόνα 16: Μηχανισμός της αντίδρασης μετάθεσης (Clare, Sirwardana, & MacFarlane, 2009)*

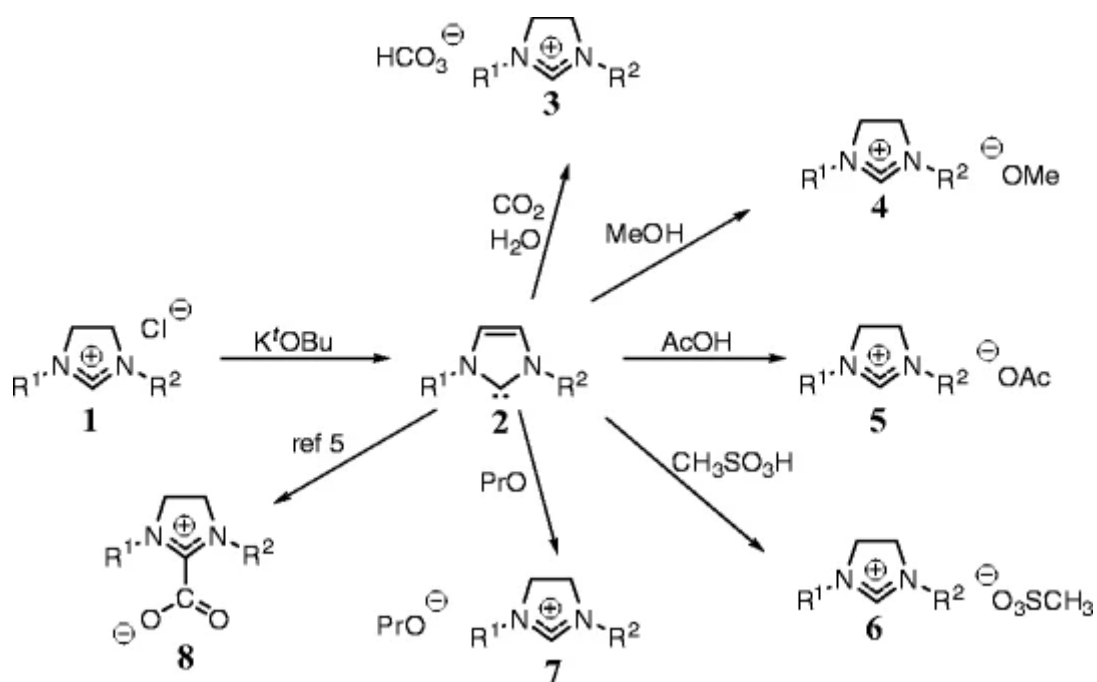
Η χρήση των ελεύθερων ανιόντων ενός οξέος προτιμάται καθώς αλογονίδιο του υδρογόνου που παράγεται μπορεί να αφαιρεθεί εύκολα. Η δημιουργία **ΙΥ που διαλύονται στο νερό** είναι πιο δύσκολη γιατί χρειάζονται βήματα καθαρισμού πριν πάρουμε το ΙΥ που θέλουμε. Σύμφωνα με την εικόνα 16 προκύπτει με αντίδραση μετάθεσης αλάτων αργύρου (Ag) όπως το AgBF<sub>4</sub>. Ο τρόπος αυτός δεν είναι

οικονομικός γιατί προκύπτει παραπροϊόν μεγάλης ποσότητας αλογονίδιου του Ag (Clare, Sirwardana, & MacFarlane, 2009).

### 1.6.2. Σύνθεση χωρίς αλογόνο

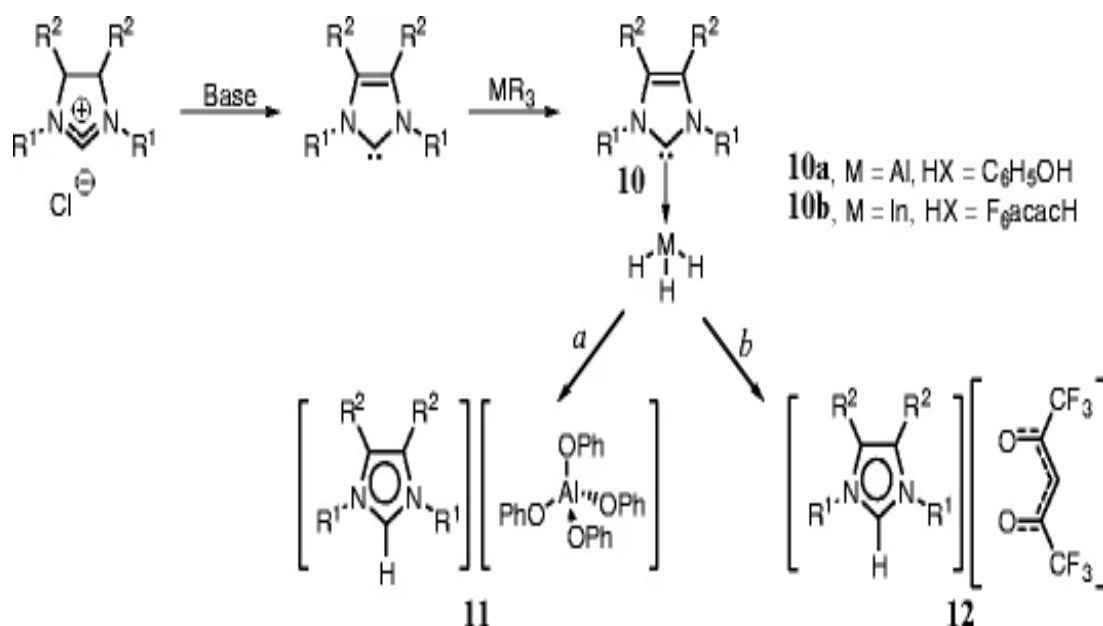
Η παρουσία αλογονιδίων μπορεί να αλλάξει σε μεγάλο βαθμό τις φυσικές ιδιότητες των ΙΥ ακόμη και να οδηγήσει στην απενεργοποίηση του καταλύτη. Προκειμένου να παραχθούν ΙΥ με μεγάλο βαθμό καθαρότητας κρίνεται σκόπιμο η σύνθεση τους να γίνεται απουσία αλογόνου.

Ιμιδαζόλια μπορούν να παραχθούν με τη χρήση καρβενίων (NHC) σαν ενδιάμεσα, τα οποία έχουν ένα απομονωμένο ζεύγος ηλεκτρονίων σε ένα άτομο άνθρακα που τα κάνει πολύ δραστικά. Στην εικόνα 17 φαίνεται η διαδικασία για την σύνθεση του ιμιδαζολίου καρβενίου (2) σε απόδοση 90–95% από χλωριούχο ιμιδαζόλιο (1) χωρίς διαλύτες και χωρίς να παράγει επιβλαβή απόβλητα.



Εικόνα 17: Σύνθεση ΙΥ μέσω ενδιάμεσου καρβενίου (Clare, Sirwardana, & MacFarlane, 2009)

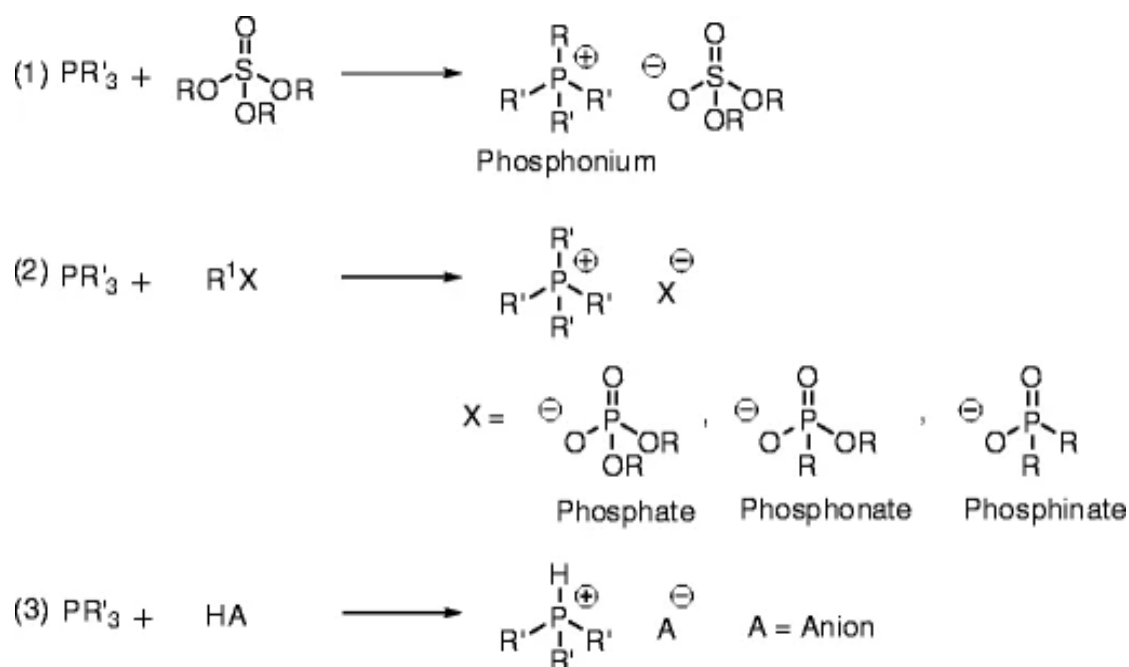
Στη συνέχεια παράγονται με μια απλή αντίδραση τα αντίστοιχα άλατα ιμιδαζολίου στις θέσεις (3), (4), (5), (6), (7), (8).



*Εικόνα 18: Αντίδραση NHC-οργανομεταλλικών ενδιάμεσων με οξέα (Clare, Sirwardana, & MacFarlane, 2009)*

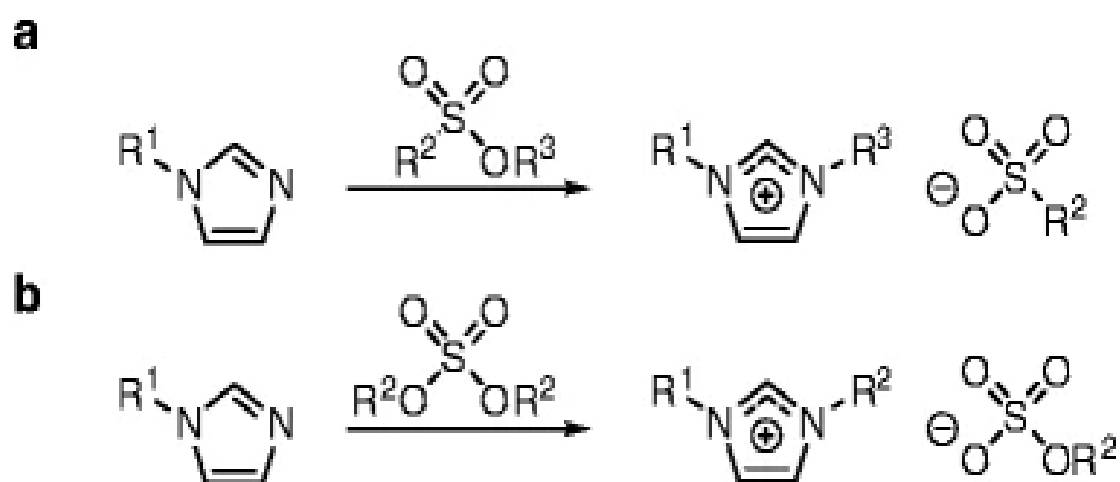
Στην εικόνα 18 παριστάνεται η δημιουργία IY από NHC χρησιμοποιώντας NHC-οργανομεταλλικά ενδιάμεσα αργιλίου (Al) (στο σχήμα **10a**) με τρία ισοδύναμα φαινόλης που συνθέτει το **11** κατά τη διαδρομή **a**. Ενώ η αντίδραση του **10b** με μέταλλο το ίνδιο (In), της ομάδας 13 του περιοδικού πίνακα όπως και το Al, με 1,1,1,5,5,5-εξαφθοροπενταν-2,4-διόνη (F<sub>6</sub>acacH) παράγει το **12** κατά τη διαδρομή **b**.

Τα IY με βάση το φώσφορο μπορούν να παραχθούν, σύμφωνα με την εικόνα 19 με άμεση αντίδραση: (1) φωσφινών (PR'<sub>3</sub>) με θειικά άλατα, (2) τριτοταγείς φωσφίνες (PR'<sub>3</sub>) με αλκυλιωτικούς παράγοντες R<sup>1</sup>X ή (3) φωσφίνες (PR'<sub>3</sub>) με οξύ (HA).



Εικόνα 19: Σύνθεση IY φωσφονίου χωρίς αλογόνο (Clare, Sirwardana, & MacFarlane, 2009)

Επίσης χωρίς αλογόνο, η άμεση σύνθεση IY με βάση το θείο μπορεί να χωριστεί σε δύο μέρη, όπως φαίνεται στην εικόνα 20: (a) σουλφονικά και (b) IY με βάση τα θειϊκά. Τα IY με βάση τα θειϊκά είναι πιο συνήθη από τα σουλφονικά (Clare, Sirwardana, & MacFarlane, 2009).



Εικόνα 20: Σουλφονικά (a) και θειϊκά (b) IY (Clare, Sirwardana, & MacFarlane, 2009)

### 1.6.3. Μεταφορά πρωτονίου

Με αντίδραση μεταφοράς πρωτονίου από ένα οξύ κατά Bronsted σε μία βάση κατά Bronsted και σε στοιχειομετρική αναλογία μπορούν να συντεθούν **τα πρωτικά ιοντικά υγρά (PILs)**, χωρίς να δημιουργηθούν παραπροϊόντα. Το ανταλλάξιμο αυτό πρωτόνιο είναι η βασική διαφορά των πρωτικών από τα υπόλοιπα ΙΥ. Στις αντιδράσεις αυτές μπορεί να δημιουργηθούν δεσμοί υδρογόνου μεταξύ οξέος και βάσης ή ακόμα και ένα μεγάλο δίκτυο δεσμών υδρογόνου. Εφόσον το αρχικό οξύ και η βάση διατίθενται σε πολύ καθαρή κατάσταση, η διαδικασία εξουδετέρωσης οξέος-βάσης μπορεί να δημιουργήσει απευθείας ένα πρώτης τάξης καθαρό ΙΥ. Με αυτόν τον τρόπο έχει συντεθεί μεγάλη ποικιλία πρωτικών ΙΥ συμπεριλαμβάνοντας οργανικά και ανόργανα ανιόντα (Yoshizawa, Xu, & Angell, 2003).

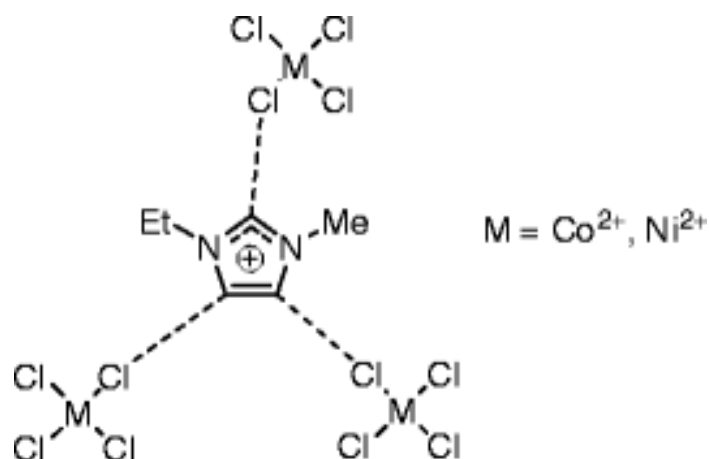
### 1.6.4. Σύνθεση ειδικών κατηγοριών

#### 1.6.4.1. Ιοντικά υγρά με βάση το μέταλλο

Τα ΙΥ με ανιόντα που περιέχουν σύμπλοκα μετάλλων μετάπτωσης ήταν από τα πρώτα ΙΥ που αναπτύχθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου (RTLs). Μπορούν να δημιουργηθούν είτε με αντίδραση αλογονιδίων φωσφονίου ή ιμιδαζολίου με τα αντίστοιχα αλογονίδια μετάλλων είτε με αντίδραση μετάθεσης αλκαλικών αλάτων των ανιόντων με βάση το μέταλλο. Αυτά τα άλατα μετάλλων διακρίνονται σε τρεις ομάδες: άλατα μετάλλων μεταπτώσεως, άλατα μετάλλων p-block και άλατα μετάλλων f-block.

Ιοντικά υγρά με βάση το Co και το Ni, όπως φαίνεται στην εικόνα 21, μπορούν να παρασκευαστούν απευθείας με ανάμιξη του αντίστοιχου χλωριούχου μετάλλου με [C<sub>2</sub>mim]Cl. Τα ανιόντα του χλωριούχου μετάλλου αλληλοεπιδρούν με τα υδρογόνα του δακτυλίου ιμιδαζολίου και σχηματίζουν ένα δίκτυο με δεσμούς υδρογόνου (Hitchcock, Seddon, & Welton, 1993).

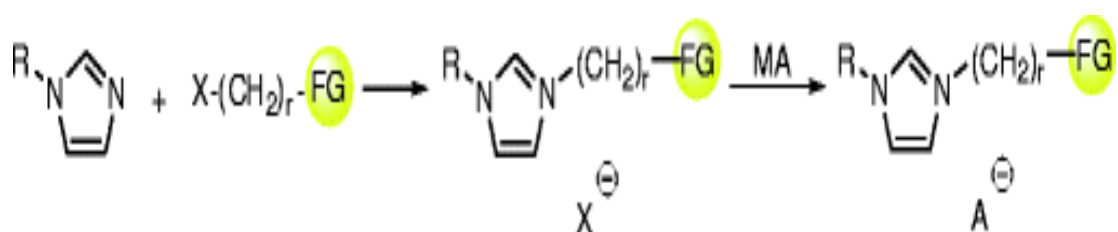




*Εικόνα 21: ΙΥ με βάση το Co και το Ni (Hitchcock, Seddon, & Welton, 1993)*

#### 1.6.4.2. Λειτουργικά Ιοντικά Υγρά

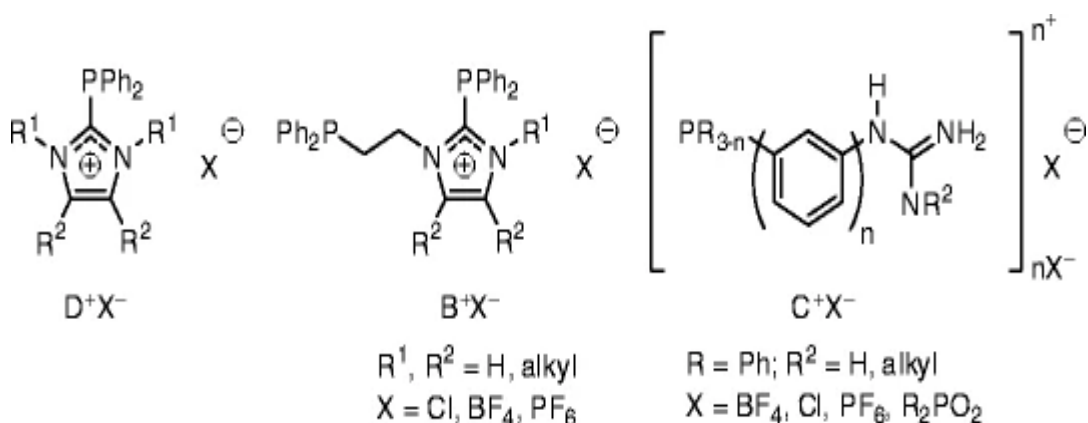
Τα τελευταία χρόνια διάφορα είδη λειτουργοποιημένων ΙΥ έχουν σχεδιαστεί και δημιουργηθεί για συγκεκριμένους σκοπούς όπως κατάλυση, οργανική σύνθεση, διαχωρισμός συγκεκριμένων υλικών, καθώς και για την κατασκευή υλικών νανοδομής και ιοντοαγωγίμων υλικών. Η βασική μέθοδος παρασκευής των λειτουργικών ΙΥ ήταν με μετατόπιση του αλογονιδίου από το οργανικό αλογονίδιο που περιέχει τη λειτουργική ομάδα από μία ιμιδαζόλη, φωσφίνη, κ.λπ. Στην εικόνα 22 το αλογονίδιο  $X^-$  μετατοπίζεται και η λειτουργική ομάδα (-FG) ενσωματώνεται στην αρχική ιμιδαζόλη, ενώ η λειτουργική ομάδα μπορεί να είναι : -OH ή -OR, -NH<sub>2</sub>, -Si(OR)<sub>3</sub>, -SH, σύμπλοκο μετάλλων, ουρία και θειουρία κ.λπ. (Clare, Sirwardana, & MacFarlane, 2009).



*Εικόνα 22: Μέθοδος παρασκευής λειτουργικών ΙΥ (Clare, Sirwardana, & MacFarlane, 2009)*

Η βιβλιογραφία αναφέρει σύνθεση ΙΥ θερμοκρασίας δωματίου (RTILs) που διαθέτουν αμινοξέα ως ανιόντα, από εξουδετέρωση [C<sub>2</sub>mim][OH] με αμινοξέα (Fukumoto, Yoshizawa, & Ohno, 2005). Σε άλλη έρευνα αναφέρεται η σύνθεση ιοντικών υγρών λειτουργοποιημένων, με βάση κατιόντα ιμιδαζολίου που περιέχουν αιθέρα ή αλκοόλη σαν λειτουργικές ομάδες. Η σύνθεση αυτών έγινε με αλκυλίωση της μεθυλιμιδαζόλης με κατάλληλο αλκυλαλογονίδιο, ενώ τα νέα RTILs σε σύγκριση με άλλα ΙΥ παρουσίασαν πολύ πιο χαμηλό ιξώδες και μεγαλύτερη ικανότητα διάλυσης του χλωριούχου υδραργύρου (II) (HgCl<sub>2</sub>) και χλωριούχου λανθανίου (LaCl<sub>3</sub>) (Branco, Rosa, Ramos, & Afonso, 2002).

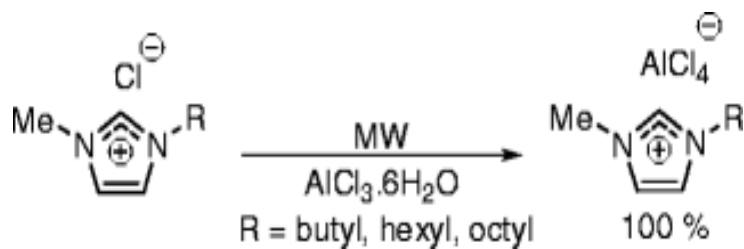
Οι φωσφίνες που διαθέτουν τμήματα ιμιδαζολίου έχουν εξαιρετικό ενδιαφέρον λόγω της ικανότητας τους να δεσμεύουν μαλακά και σκληρά μέταλλα μετάπτωσης μέσω φωσφόρου ή αζώτου. Στην εικόνα 23 παρουσιάζονται ΙΥ που έχουν ενεργοποιηθεί με φωσφίνη: στα αριστερά 2-ιμιδαζολίου φωσφίνη (D<sup>+</sup>X<sup>-</sup>), όπου PPh<sub>2</sub> διφαινυλοφωσφίνη, στο κέντρο 3-ιμιδαζολίου φωσφίνη (B<sup>+</sup>X<sup>-</sup>) (Kottsieper, Stelzer, & Wasserscheid, 2001) και δεξιά φωσφίνες γουανιδινίου (C<sup>+</sup>X<sup>-</sup>), όπου HNC(NH)<sub>2</sub> η γουανιδίνη και Ph<sup>-</sup> η ρίζα φαινύλιο (Brauer, et al., 2001).



*Εικόνα 23: Λειτουργικά ΙΥ με φωσφίνες (Kottsieper, Stelzer, & Wasserscheid, 2001; Brauer, et al., 2001)*

Η σύνθεση αλογονιδίων 1,3-διαλκυλιμιδαζολίου με την κλασσική μέθοδο θέρμανσης απαιτεί αρκετό χρόνο για να αποφέρει λογικές αποδόσεις. Ο ελαττωμένος χρόνος αντίδρασης, η καθαρότερη διαδικασία επεξεργασίας και οι μοναδικοί μετασχηματισμοί που επιτυγχάνονται κατά την παρασκευή ΙΥ με τη χρήση μικροκυμάτων μπορεί να είναι εντυπωσιακοί (Namboodiri & Varma, 2002).

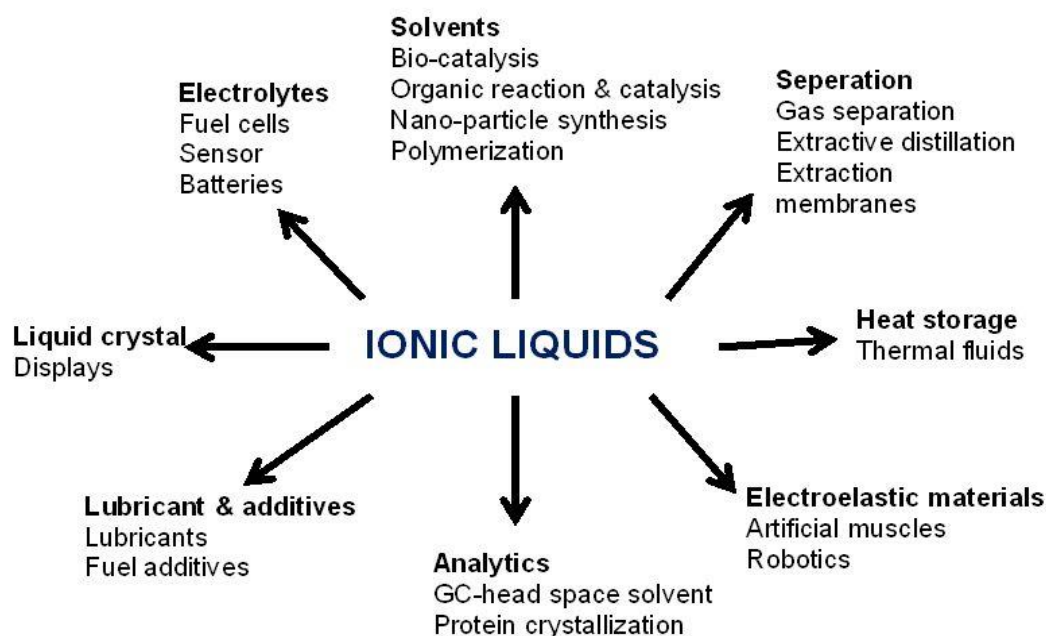
Η εικόνα 24 αναπαριστά τη γρήγορη σύνθεση τετραχλωροαργιλικού διαλκυλμιδαζολίου ( $[\text{C}_n\text{MIM}][\text{AlCl}_4]$ ) με χρήση μικροκυμάτων (MW). Το  $[\text{C}_n\text{MIM}][\text{AlCl}_4]$  είναι ένα ΙΥ με βάση το μιδαζόλιο και έχει ως ανιόν, το τετραχλωροαργιλικό ιόν ( $\text{AlCl}_4^-$ ).



*Εικόνα 24: Σύνθεση ΙΥ με χρήση μικροκυμάτων (Namboodiri & Varma, 2002)*

# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ

Τα ΙΥ προκαλούν το ενδιαφέρον για σημαντικές εφαρμογές λόγω των πολλών συνδυασμών ανιόντων και κατιόντων, που έχει σαν αποτέλεσμα τη σύνθεση νέων υλικών με χρήσιμες σχεδιασμένες ιδιότητες. Συνεπώς, είναι σαφές ότι τα ΙΥ, έχουν τη δυνατότητα να βρουν εφαρμογές σε ένα αρκετά μεγάλο επιστημονικό πεδίο, όπως φαίνεται και στην εικόνα 25: σαν διαλύτες-καταλύτες, ηλεκτρολύτες, στο διαχωρισμό χημικών ουσιών-εκχύλιση, στην αναλυτική χημεία, σε προηγμένα ηλεκτροελαστικά υλικά, στα λιπαντικά και πρόσθετα καυσίμων κ.λπ.



*Εικόνα 25: Οι κυριότερες εφαρμογές των ΙΥ (Shukla & Saha, 2013)*

## 2.1. Χημικές εφαρμογές των ΙΥ

Τα ιοντικά υγρά έχουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν σαν διαλύτες και καταλύτες σε διαδικασίες χημικής σύνθεσης σε διάφορες χημικές βιομηχανίες. Οι διάφορες χημικές διεργασίες κατά τις οποίες μπορεί να γίνει χρήση των ΙΥ αναπτύσσονται παρακάτω.

### 2.1.1. Τα ΙΥ σε οργανικές αντιδράσεις

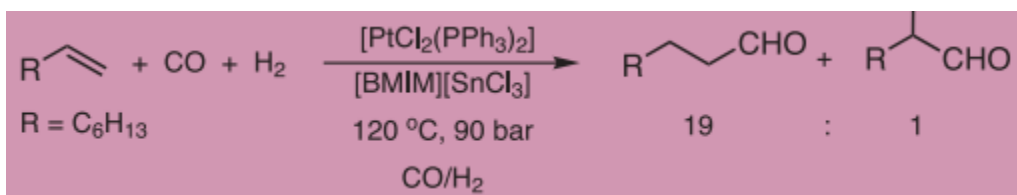
Όπως προαναφέρθηκε τα ΙΥ πρώτης γενιάς, τα λεγόμενα χλωροαργιλικά, είχαν το πλεονέκτημα της μεγάλης διαλυτικής ικανότητας στις χημικές αντιδράσεις για αυτό και χρησιμοποιήθηκαν σαν εναλλακτικοί διαλύτες. Βέβαια το μειονέκτημα τους ήταν η υπερευαισθησία τους στην υγρασία και σε ισχυρές αλληλεπιδράσεις με συγκεκριμένες λειτουργικές ομάδες. Στη συνέχεια τα χλωροαργιλικά ΙΥ διαδέχθηκαν ΙΥ νεότερης γενιάς που είναι σταθερά στο νερό, για αυτό και αναπτύσσονται συνοπτικά παρακάτω κάποιες από τις κυριότερες οργανικές αντιδράσεις στις οποίες γίνεται χρήση των ΙΥ σαν διαλύτες και καταλύτες.

#### 2.1.1.1. Υδρογόνωση

Όταν χρησιμοποιούνται ΙΥ σε αντιδράσεις υδρογόνωσης έχουμε μεγάλες αποδόσεις, αύξηση στην ταχύτητα της αντίδρασης μέχρι και πέντε φορές περισσότερο από εκείνη που δίνουν άλλοι καταλύτες, όπως η ακετόνη. **Η επαναχρησιμοποίηση τους χωρίς απώλειες είναι σημαντική** καθώς συμπεριφέρονται σαν αδρανείς διαλύτες καθώς επίσης και η διαλυτότητα τους είναι αρκετά καλή, μέχρι και πέντε φορές καλύτερη από του κυκλοεξάνιου (Zhao & Malhotra, 2002).

#### 2.1.1.2. Υδροφορμυλίωση

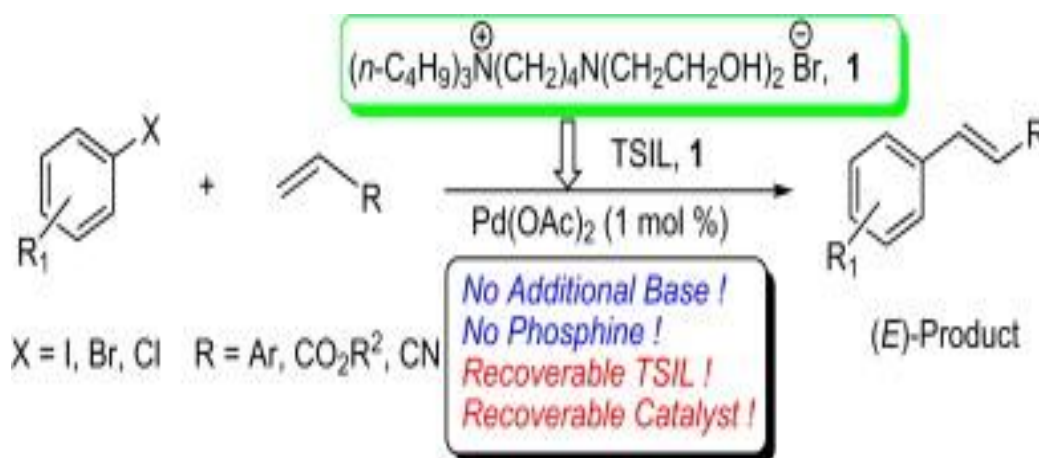
Είναι η αντίδραση προσθήκης CO και H<sub>2</sub> σε ένα αλκένιο για την παραγωγή γραμμικής ή διακλαδισμένης αλδεΐδης. Στην εικόνα 26 φαίνεται η αντίδραση υδροφορμυλίωσης με συμμετοχή καταλύτη λευκόχρυσου Pt (στο σύμπλοκο [PtCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]) και ΙΥ([BMIM][SnCl<sub>3</sub>], όπου BMIM = εξαφθοροφωσφορικό 1-βουτυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο που διευκολύνει το διαχωρισμό της αλδεΐδης και την ανάκτηση του καταλύτη χωρίς απώλεια ενεργότητας (Waffenschmidt & Wasserscheid, 2000).



Εικόνα 26: Υδροφορμυλίωση (Δούκα, 2012)

### 2.1.1.3. Αντίδραση Heck

Στην αντίδραση Heck που είναι μια οργανική αντίδραση σχηματισμού δεσμού C-C, η παρουσία ΙΥ έχει πολύ μεγάλη σημασία. **Επιδρά σταθεροποιητικά** στον καταλύτη παλλάδιο (Pd) που μέχρι πρότινος ήταν ασταθής και δημιουργούσε προβλήματα στην αντίδραση, αποτρέπει την κατακρήμνιση του και **παρέχει εξαιρετικές αποδόσεις**. Οι Wang et al., (2009) δημιούργησαν το ιοντικό υγρό βρωμιούχο 4-δι(υδροξυαιθυλ) αμινοβουτυλο-τριβουτυλαμμώνιο (DHEABTBAB) που δρα σαν βάση, μαζί με καταλύτη το οξικό Pd και έδωσαν εντυπωσιακά αποτελέσματα στην Heck.

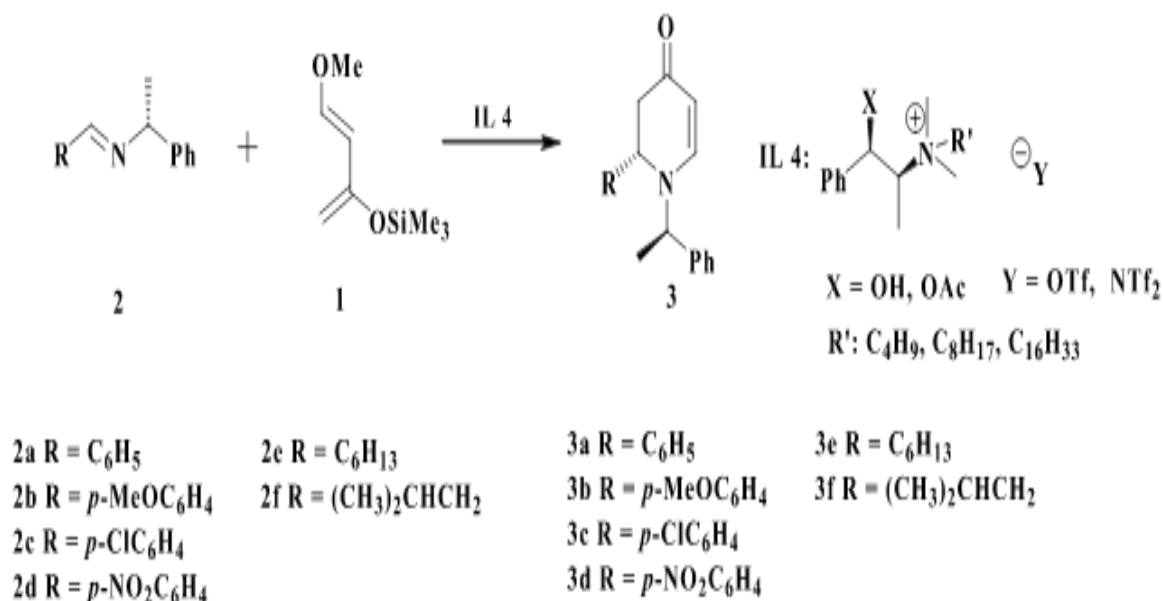


Εικόνα 27: Το DHEABTBAB στην αντίδραση Heck (Wang, Li, & Li, 2009)

Το καταλυτικό σύστημα που όπως φαίνεται στην εικόνα 27 αποτελείται από το ΙΥ DHEABTBAB (με πράσινο περίγραμμα) και καταλύτη Pd (OAc)<sub>2</sub> έδωσε απόδοση >99%, ανακτήθηκε επιτυχώς και ξαναχρησιμοποιήθηκε μέχρι και 6 φορές χωρίς μεγάλη απώλεια δραστηριότητας (Wang, Li, & Li, 2009).

#### 2.1.1.4. Αντίδραση Diels - Alder

Είναι η αντίδραση μεταξύ ενός συζυγούς αλκαδιενίου και ενός υποκατεστημένου αλκενίου (διενόφιλο) προκειμένου να σχηματιστεί κυκλοεξένιο. Το όνομα της οφείλεται στους καθηγητές Otto Diels και Kurt Alder στους οποίους αποδόθηκε το Νόμπελ Χημείας το 1950 για την ανακάλυψη και την ανάπτυξη της σύνθεσης διενίου. Η αντίδραση αυτή είναι πολύ σημαντική για τη δημιουργία μεγάλων και πολύπλοκων κυκλικών μορίων όπως η χοληστερόλη. Στην εικόνα 28 παριστάνεται η αντίδραση aza-Diels-Alder της N-βενζυλιδεβενζυλαμίνης (**2**) και του διενίου του Danishefsky (**1**) σε ιοντικό υγρό [BMIM][OTf] (**4**), για τη σύνθεση 2-υποκατεστημένης-2,3-διυδρο-4-πυριδονών (**3**), όπως περιγράφουν οι Pégot και Vo-Thanh. Η αντίδραση πραγματοποιείται χωρίς όξινο καταλύτη και οργανικούς διαλύτες, επιδεικνύοντας απόδοση 91% σε 1 ώρα, σε θερμοκρασία δωματίου (Pegot & Vo-Thanh, 2005).



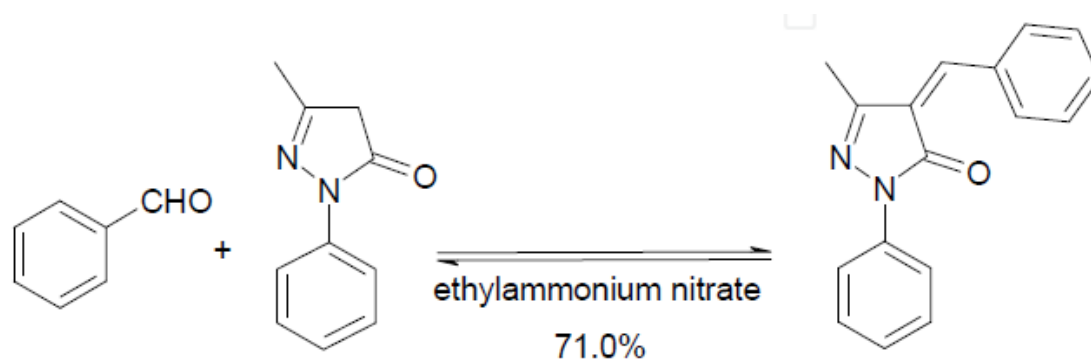
*Εικόνα 28: Αντίδραση Aza-Diels-Alder της διένης Danishefsky 1 με ιμίνη 2 (Pegot & Vo-Thanh, 2005)*

#### 2.1.1.5. Αντίδραση Συμπύκνωσης Knoevenagel

Είναι πολύ συχνές αντιδράσεις για τη δημιουργία δεσμών άνθρακα-άνθρακα και γίνονται μεταξύ αλδεϋδών ή κετονών και ενώσεων ενεργού μεθυλενίου με αμμωνία ή κάποια άλλη αμίνη σαν καταλύτη, σε οργανικούς διαλύτες, με συμβατικές μεθόδους.



Όταν χρησιμοποιούμε ΙΥ, αυτό αναλαμβάνει διπλό ρόλο και καταργούνται οι πτητικοί οργανικοί διαλύτες αλλά και οι καταλύτες. Μάλιστα οι αντιδράσεις έχουν ικανοποιητικές αποδόσεις και τα προϊόντα είναι καθαρότερα. Όπως παριστάνεται στην εικόνα 29, η πυραζολονική ένωση δημιουργήθηκε με απόδοση 71,0% από την αντίδραση μεταξύ μπενζαλδεΐδης (1<sup>η</sup> ουσία) και 3-μεθυλ-1-φαινυλοπυραζολιν-5-(4H)-όνης (2<sup>η</sup> ουσία) έπειτα από 30 λεπτά, με χρήση νιτρικού αιθυλαμμωνίου σαν ιοντικό υγρό σε θερμοκρασία δωματίου (Hangarge, Jarikote, & Shingare, 2002; Menegatti, 2012).



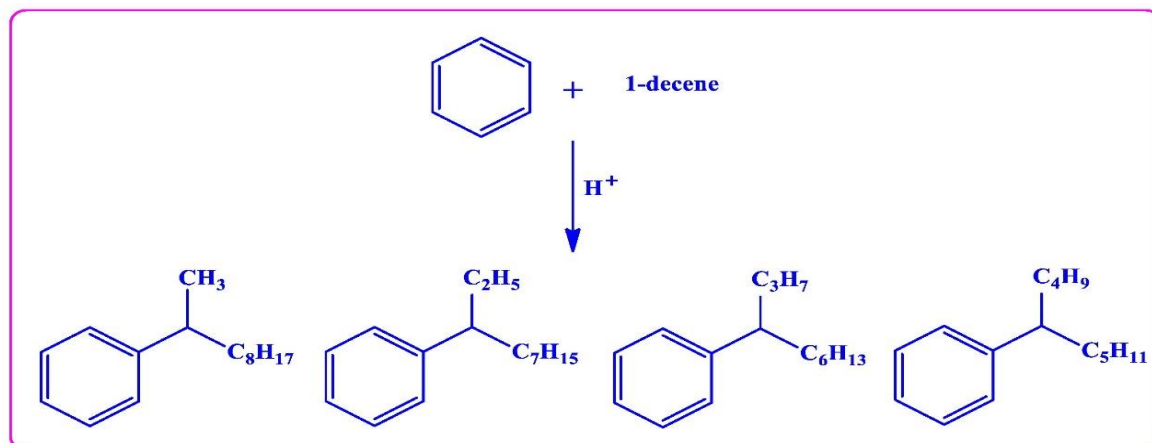
*Εικόνα 29: Αντίδραση Knoevenagel (Menegatti, 2012)*

#### 2.1.1.6. Αντίδραση Friedel-Crafts

Η αντίδραση Friedel-Crafts είναι η αντικατάσταση ενός υδρογόνου αρωματικού δακτυλίου από μια αλκυλομάδα -R(αλκυλίωση) ή από μια ακυλομάδα -COR (ακυλίωση). Η ακυλίωση Friedel-Crafts έχει σοβαρό προβάδισμα έναντι της αλκυλίωσης, γιατί το προϊόν της αντίδρασης (η κετόνη) είναι πάντοτε λιγότερο δραστικό από το αρχικό αντιδρών, συνεπώς δεν προκύπτουν πολλαπλές ακυλιώσεις της αρχικής ουσίας. Οι ακυλιώσεις είναι βιομηχανικής σημασίας, χρησιμοποιούν καταλύτη ισχυρού οξέος και σχετίζονται με μαζική κατανάλωση χλωριούχου τρισθενούς αργιλίου.

Η ακυλίωση του βενζολίου Friedel-Crafts λαμβάνει χώρα σε όξινο χλωροαργιλικό (III) ΙΥ. Όμως τα συστήματα υψηλής οξύτητας που στηρίζονται σε χλωροαργιλικά ΙΥ έχουν ορισμένους σημαντικούς περιορισμούς, ειδικότερα την αναπόφευκτη αποσύνθεσή τους από την υγρασία και την έλλειψη ανοχής στις λειτουργικότητες στα υποστρώματα. Για να υπερβούν όλα αυτά, οι Wasserscheid et al., ανέπτυξαν ένα

πολύ όξινο, μη χλωροαργιλικό σύστημα ΙΥ (Wasserscheid, Sesing, & Korth, 2002). Συγκεκριμένα κατασκεύασαν υδρογονοθειικό και τετράκις (υδρο σουλφάτο) βορικό ΙΥ, για την αλκυλίωση Friedel-Crafts του βενζολίου με 1-δεκένιο με ικανοποιητική απόδοση προϊόντος, όπως φαίνεται στην εικόνα 30.



Εικόνα 30: Αντιπροσωπευτική αντίδραση αλκυλίωσης Friedel-Crafts (Wasserscheid, Sesing, & Korth, 2002)

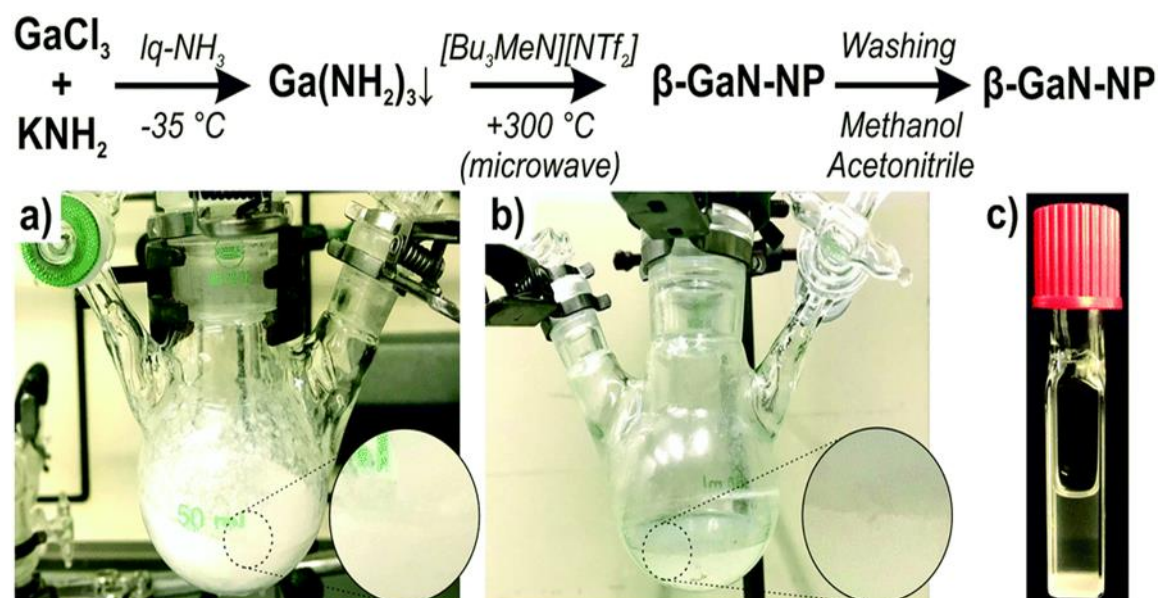
### 2.1.2. Σύνθεση νανοσωματιδίων

Οι ξεχωριστές ιδιότητες των νανοσωματιδίων λόγω του μοναδικού τους νανομεγέθους (1nm–100nm) έχουν προκαλέσει το μεγάλο ενδιαφέρον των ερευνητών και μπορούν να έχουν ελκυστικές εφαρμογές σε πολλά πεδία, όπως η ιατρική, η μηχανική, η κατάλυση, οι επιστήμες υλικών και η οικολογική αποκατάσταση. Τα ΙΥ έχουν χρησιμοποιηθεί σαν διαλύτες αλλά και σαν σταθεροποιητές για την αποτελεσματική κατασκευή διαφόρων ειδών νανοσωματιδίων.

Οι Gaiser et al., (2020) δημιούργησαν νανοσωματίδια νιτριδίου του γαλλίου (GaN) χρησιμοποιώντας ΙΥ σαν διαλύτες με μια υποβοηθούμενη από μικροκύματα αντίδραση  $GaCl_3$  με  $KNH_2$ .

Στην εικόνα 31 στο (a) αποδίδεται η αντίδραση  $GaCl_3$  με  $KNH_2$  σε υγρή αμμωνία στους  $-35^\circ C$ , με καθίζηση άχρωμου  $Ga(NH_2)_3$ . Μετά την εξάτμιση της  $NH_3$  σε θερμοκρασία δωματίου, το προκύπτον εναιώρημα του  $Ga(NH_2)_3$  θερμάνθηκε σε φούρνο μικροκυμάτων για 1 ώρα στους  $300^\circ C$  μέσω του ΙΥ  $[Bu_3MeN][NTf_2]$ , σχήμα (b). Όπου  $Bu_3MeN$  είναι τριβουτυλομεθυλαμμώνιο και  $NTf_2$  είναι το δις

(τριφθορομεθάνιο) σουλφονιμίδιο. Τέλος στο (c) τα άχρωμα νανοσωματίδια GaN διαχωρίστηκαν με φυγοκέντρηση και καθαρίστηκαν με διαδοχική επαναδιασπορά - φυγοκέντρηση από μεθανόλη και ακετονιτρίλιο. Το ΙΥ σταθεροποίησε τα νανοσωματίδια GaN έναντι της ανεξέλεγκτης ανάπτυξης και συσσωμάτωσης. Η δημιουργία των νανοσωματιδίων GaN ήταν επιτυχής, δεδομένου ότι μετά τη σύνθεση υγρής φάσης, τα β-GaN-NP που παρασκευάστηκαν ήταν καλά κρυσταλλωμένα με διαμέτρους 3-8 nm (Gaiser, Popescu, Gerthsen, & Feldmann, 2020).



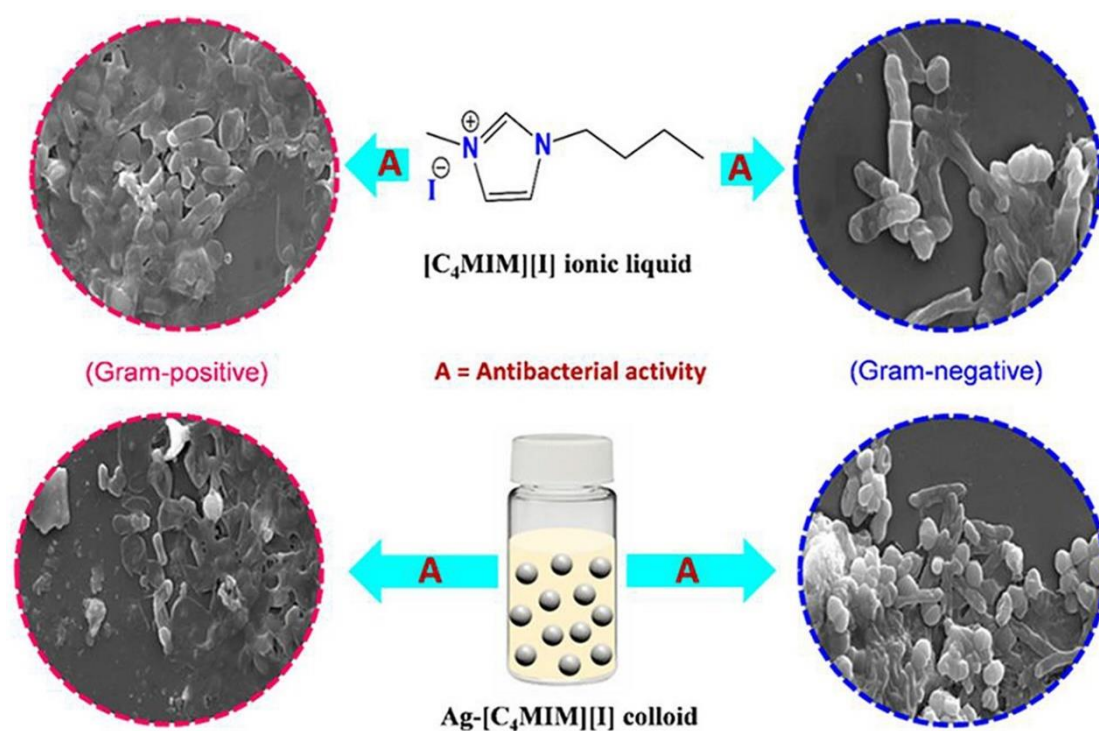
*Εικόνα 31: Σύνθεση υγρής φάσης των νανοσωματιδίων β-GaN (Gaiser, Popescu, Gerthsen, & Feldmann, 2020)*

Σε μια άλλη εργασία αναφέρεται η χρήση του ΙΥ τετραφθοροβορικό1-(2'-αμινοαιθυλ)-3-μεθυλ-ιμιδαζόλιο σαν σταθεροποιητής για την δημιουργία σωματιδίων Au με μέγεθος περίπου 2,41 nm, τα οποία στη συνέχεια χρησιμεύουν ως σπόροι για το σχηματισμό νανοσωματιδίων δομής πυρήνα-κελύφους Au@Pd με διαφορετικές μοριακές αναλογίες Au/Pd. Η δομή αυτή είναι αποτελεσματική για την ηλεκτροξείδωση αιθανόλης.

Συγκεκριμένα τα νανοσωματίδια πυρήνα-κέλυφος Au@Pd που δημιουργήθηκαν από ΙΥ με μοριακή αναλογία Au/Pd 1/1, εμφανίζουν τις μεγαλύτερες δραστηριότητες με βάση τη μάζα και την επιφάνεια, περίπου 11 φορές από εκείνες του εμπορικού καταλύτη Pd/C για την ηλεκτροξείδωση αιθανόλης. Η έρευνα αυτή μπορεί να παρέχει

μια πολλά υποσχόμενη διαδικασία για την παραγωγή ανοδικών ηλεκτροκαταλυτών με βάση το Pd με μεγάλη απόδοση για κυψέλες καυσίμου άμεσης αλκοόλης (DAFC) που χρησιμοποιούν αιθανόλη σαν καύσιμο (Zhang, et al., 2021).

Οι Patil et al., (2020) αρχικά κατασκεύασαν τέσσερα αλογονούχα ΙΥ, δηλαδή το χλωριούχο 1-βουτυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο ( $[C_4MIM][Cl]$ ), το βρωμιούχο 1-βουτυλ-3-μεθυλ-ιμιδαζόλιο ( $[C_4MIM][Br]$ ), το ιωδιούχο 1-βουτυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο ( $[C_4MIM][I]$ ) και το τετραφθοροβωρικό 1-βουτυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο ( $[C_4MIM][BF_4]$ ). Στη συνέχεια συνέθεσαν σε θερμοκρασία δωματίου κολλοειδή νανοσωματίδια αργύρου (AgNPs) σε κάθε ΙΥ, δηλαδή του τύπου Ag- $[C_4MIM][X]$ , από αναγωγή  $AgNO_3$  με αέριο  $H_2$ .



Εικόνα 32: Αντιβακτηριακή δράση  $[C_4MIM][I]$  και Ag- $[C_4MIM][I]$  (Patil, et al., 2020)

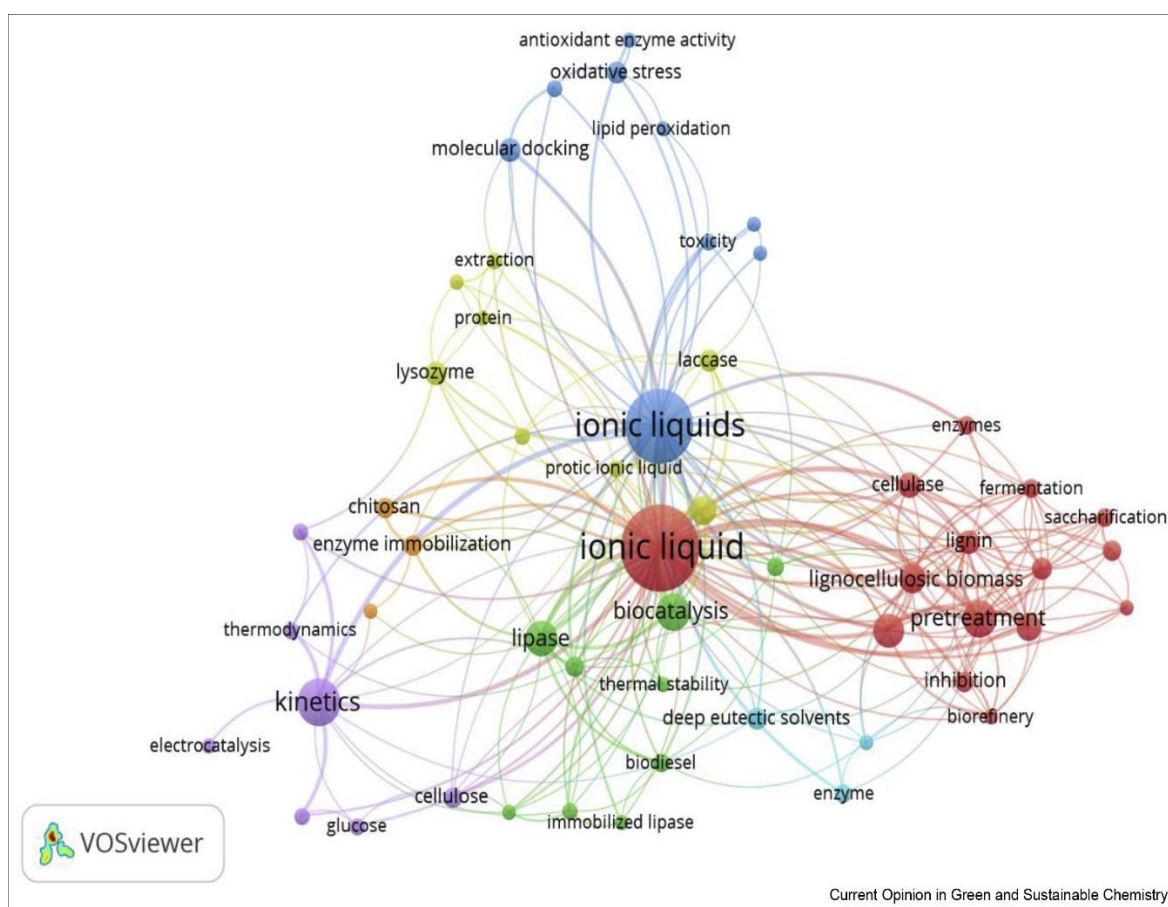
Μεταξύ των τεσσάρων ΙΥ το  $[C_4MIM][I]$  επέδειξε την καλύτερη αντιβακτηριακή δράση, που ενισχύθηκε κατά πολύ με τη μορφή του κολλοειδούς Ag- $[C_4MIM][I]$ , όπως φαίνεται στην εικόνα 32, μετά την επίδραση τους σε gram-θετικές και gram-αρνητικές βακτηριακές καλλιέργειες (Patil, et al., 2020).

Μία από τις αλλοτροπικές μορφές σεληνίου (Se) είναι η **άμορφη α-Se φάση**, που έχει πολλές εφαρμογές όπως στα καλλυντικά, ηλεκτρονικά είδη, φωτοβολταϊκά στοιχεία, ανιχνευτές ακτίνων X, ξηρογραφία και στο βιοϊατρικό πεδίο. Τα τελευταία χρόνια η έρευνα, όπως αναμενόταν, στράφηκε στην σύνθεση νανοσωματιδίων α-Se ιδιαίτερα όταν αποκαλύφθηκε ότι το Se στη νανομορφή του εμφανίζει αντικαρκινικές ιδιότητες (Guleria, Neogy, Raorane, & Andikari, 2020). Το θερμοκρασίας δωματίου IY, θειοκυανικό 1-αιθυλ-3-μεθυλ-ιμιδαζόλιο ([EMIM][SCN]) που χρησιμοποιήθηκε σαν διαλύτης είναι ο βασικός λόγος της παρατεταμένης σταθερότητας των νανοσωματιδίων α-Se. Συγκεκριμένα το ιξώδες του είναι ~21 cP στους 298 K που είναι σχεδόν 17 φορές μεγαλύτερο από τις αλκοόλες, όπου ο μετασχηματισμός φάσης του α-Se συνέβη σε λίγες ώρες. Η επιβράδυνση του μετασχηματισμού φάσης των νανοσωματιδίων α-Se που προέκυψαν δηλώνει ξεκάθαρα ότι **το IY είναι ισχυρός σταθεροποιητικός παράγοντας**. Μάλιστα τα νανοσωματίδια α-Se που δημιουργήθηκαν ήταν σταθερά για περισσότερο από ένα μήνα, σε σύγκριση με τη διάρκεια των λίγων ημερών, που ήταν γνωστό μέχρι τώρα. Επίσης το κατιόν ιμιδαζολίου έχει αποδειχθεί ότι είναι αναγωγικός παράγοντας για τη κατασκευή μεταλλικών νανοσωματιδίων, λόγω του διπλού δεσμού C=C. Επί πλέον τα νανοσωματίδια α-Se, λόγω της παρουσίας του κατιόντος ιμιδαζολίου εμφάνισαν **πάρα πολύ καλές αντιοξειδωτικές ιδιότητες** (Guleria, Neogy, Raorane, & Andikari, 2020).

### 2.1.3. Ενζυματικές αντιδράσεις

Την τελευταία εικοσαετία, τα IY έχουν χρησιμοποιηθεί αρκετά για ενζυματικές μετατροπές υποστρωμάτων που είναι αδιάλυτα σε κοινούς οργανικούς διαλύτες και νερό, με εξαιρετικές αποδόσεις, επιλεκτικότητα και βελτιωμένη σταθερότητα ενζύμου. Σε μία ανασκόπηση (Elgharbawy, Moniruzzaman, & Goto, 2021) αναφέρεται ότι τα IY δεύτερης και τρίτης γενιάς είναι πιο συμβατά με τα ένζυμα και μπορούν να προέρχονται από φιλικές προς το περιβάλλον και φθηνές ανανεώσιμες πηγές, σε σύγκριση με τα IY πρώτης γενιάς. Επίσης σημειώνεται ότι τα IY τρίτης γενιάς με βιολογική δράση μπορεί να είναι **ενεργά φαρμακευτικά συστατικά** και με ενισχυμένη πράσινη απόδοση. Σύμφωνα με την ανασκόπηση, τα IY μπορούν να παίξουν παρόμοιο ρόλο όπως οι οργανικοί διαλύτες στην επίδραση της ενζυμικής λειτουργίας ως εξής: (1) το IY αντικαθιστά το νερό που περιβάλλει το ένζυμο, (2)

όταν εισέρχεται στη μικρο-υδατική φάση, το ΙΥ αλληλεπιδρά με το ένζυμο μεταβάλλοντας τη διαμόρφωση, τη δυναμική ή την ενεργό θέση και (3) το ΙΥ αλληλεπιδρά με τα προϊόντα και τα υποστρώματα, αντιδρώντας ή αλλάζοντας την κατανομή τους μεταξύ της μη υδατικής και της υδατικής φάσης. Επίσης δίνεται ιδιαίτερη σημασία στις καινοτομίες αντιδράσεων που καταλύονται από ένζυμα σε ΙΥ, όπως η υδρόλυση για παραγωγή βιοκαυσίμων, η μετεστεροποίηση, η εστεροποίηση, η απολιγνίνωση της βιομάζας και οι νέες τεχνικές για ακινητοποίηση και σταθεροποίηση, των τελευταίων χρόνων.



**Εικόνα 33: Οπτικοποίηση δικτύου λέξεων-κλειδιών για τους όρους "ιοντικά υγρά" και "ένζυμο" (Elgharbawy, Moniruzzaman, & Goto, 2021)**

Το μεγάλο ενδιαφέρον για τη χρήση ΙΥ στις ενζυματικές αντιδράσεις προκύπτει και από την έρευνα του Scopus που έγινε από το 2018 έως το 2020 και δημιούργησε πολλές λέξεις-κλειδιά σχετικές με ΙΥ και ένζυμα. Στην εικόνα 33 φαίνεται η οπτικοποίηση δικτύου με λέξεις κλειδιά όπως, enzyme activity (ενζυμική δραστηριότητα), enzyme immobilization (ακινητοποίηση ενζύμων), thermal stability

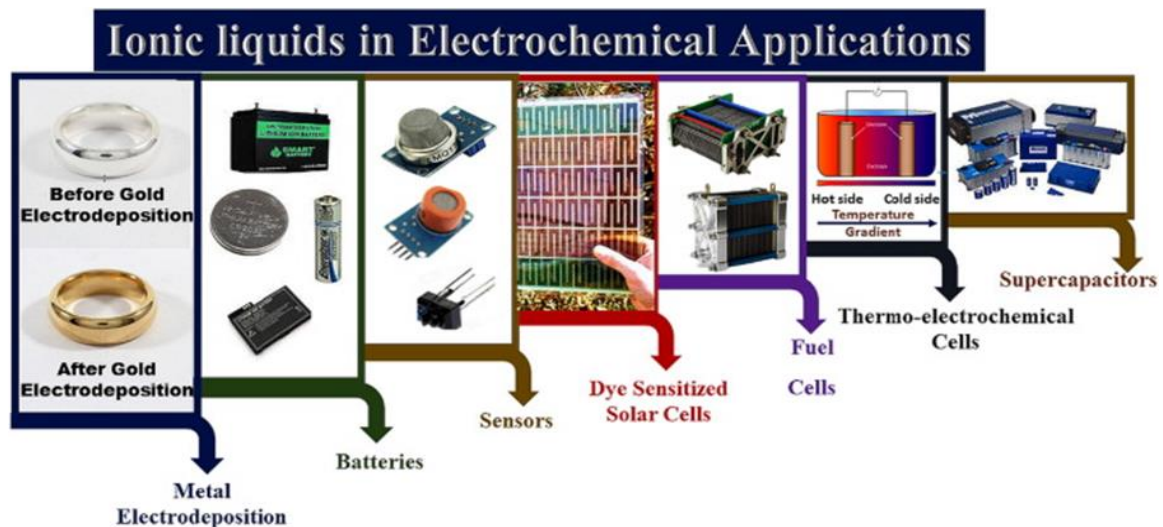
(θερμοσταθερότητα), biomass (βιομάζα), pretreatment (προεπεξεργασία), biodiesel κ.λπ.

Οι Yang & Huang, (2012) επέλεξαν και σχεδίασαν ΙΥ που μπορούν να **διαλύουν μεγάλες ποσότητες υδατανθράκων**, όπως μονο-, ολιγο- και πολυσακχαρίτες καθώς και να **παράγουν εστέρες σακχάρου** που καταλύεται από λιπάση. Η έρευνα τους είχε μεγάλη πρόοδο στο συγκεκριμένο θέμα και κατέληξαν ότι πρέπει να συνεχιστεί για να μπορεί να κατανοηθούν σε βάθος τα εξής: (1) η συσχέτιση μεταξύ της δομής ενός ΙΥ και των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του, (2) η σχέση μεταξύ της δομής του ΙΥ και των αλληλεπιδράσεών του με τα μόρια του ενζύμου και (3) η σχέση μεταξύ της δομής του ΙΥ και των λειτουργιών του ενζύμου. Επίσης ανέφεραν ότι πρέπει να δοθεί **ιδιαίτερη προσοχή στους βαθέως ευτηκτικούς διαλύτες (DESS)** γιατί έχουν θεωρηθεί ως πολλά υποσχόμενα «πράσινα» υποκατάστατα των πτητικών οργανικών διαλυτών και παρασκευάζονται εύκολα με φθηνά, βιώσιμα, μη τοξικά και βιοδιασπώμενα συστατικά.

## 2.2. Ηλεκτροχημικές εφαρμογές των ΙΥ

Μεγάλο ενδιαφέρον φαίνεται να έχουν τα ΙΥ στην ηλεκτροχημεία λόγω των ξεχωριστών ιδιοτήτων τους και συγκεκριμένα της μη πτητικότητας τους και της υψηλής αγωγιμότητας των ιόντων τους.

Για το λόγο αυτό θεωρούνται πλέον σαν ασφαλείς ηλεκτρολύτες και μπορούν να αξιοποιηθούν σε συσκευές αποθήκευσης ενέργειας, όπως φαίνεται στην εικόνα 34, δηλαδή σε μπαταρίες, ηλιακά κύτταρα, κυψέλες καυσίμου, θερμοηλεκτροχημικά στοιχεία, υπερπυκνωτές κ.λπ.. Βέβαια είναι αναγκαία η περαιτέρω εξέλιξη ακόμη πιο ασφαλέστερων συσκευών και με μεγαλύτερη διάρκεια ζωής (Kaur, Kumar, & Singla, 2022).



Εικόνα 34: Ηλεκτροχημικές εφαρμογές των ΙΥ (Kaur, Kumar, & Singla, 2022)

### 2.2.1. Ηλεκτροαπόθεση μετάλλων

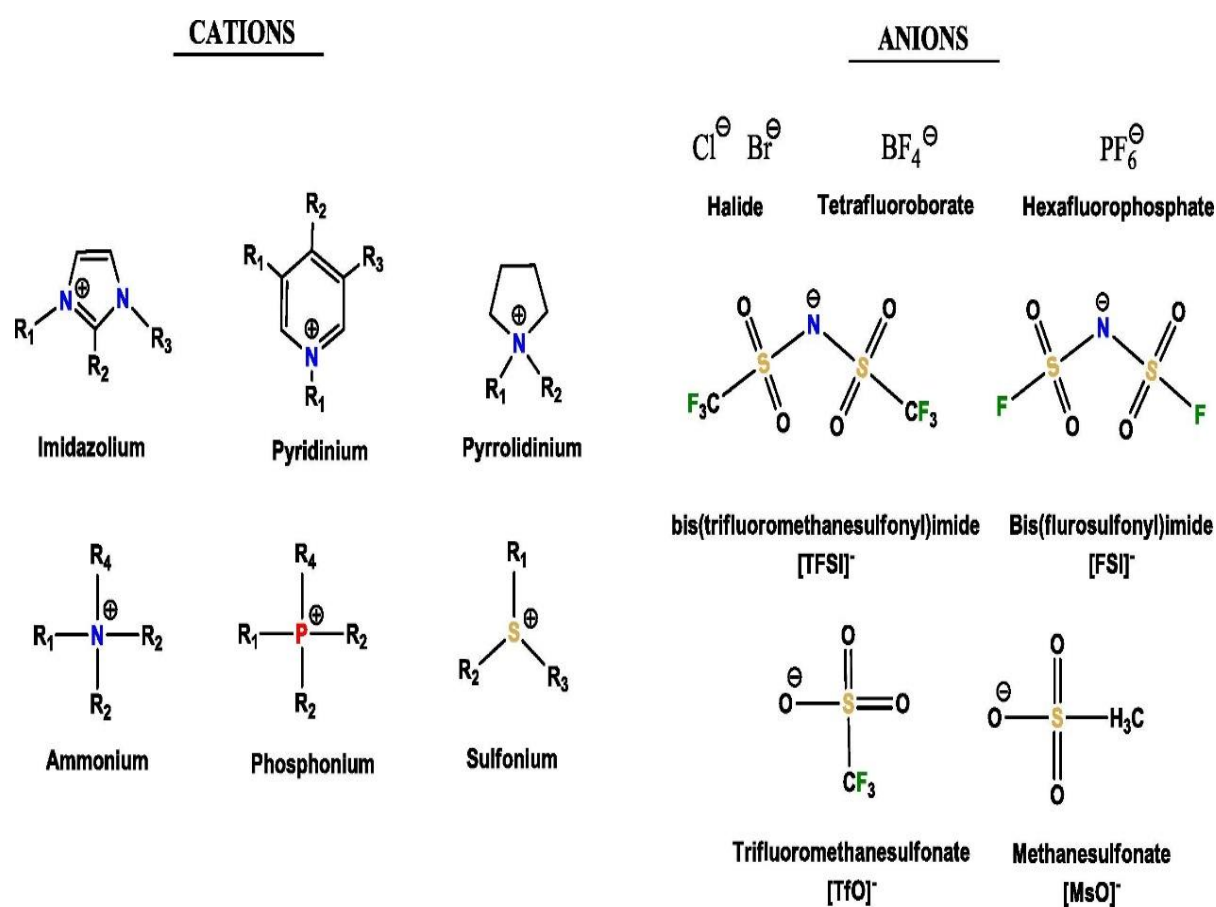
Η χρησιμοποίηση ΙΥ **σαν διαλύτες και υποστηρικτικοί ηλεκτρολύτες** στην τεχνική ηλεκτροαπόθεσης μετάλλων προστατευτικών επικαλύψεων στην αυτοκινητοβιομηχανία και την αεροδιαστημική έχει μεγάλη σημασία λόγω των ιδιοτήτων τους και παρέχουν πολλά πλεονεκτήματα, όπως το πιο λείο φινίρισμα καθώς και μεγαλύτερη ανθεκτικότητα στη διάβρωση και τη φθορά. Μεγάλη πρόοδος έχει γίνει στην ηλεκτροαπόθεση κραμάτων ψευδαργύρου (Zn) και ψευδαργύρου-νικελίου (Zn-Ni) παρουσία ΙΥ με σκοπό να αντικαταστήσουν την υπάρχουσα υδατική τεχνολογία. Η έρευνα επικεντρώθηκε στα ΙΥ που χρησιμοποιούνται μέχρι στιγμής για ανθεκτικές στη διάβρωση εφαρμογές επίστρωσης στον τομέα της ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης (Maniam & Paul, 2020).

Επιτεύχθηκε (Rahali, Zarrougui, Marzouki, & Ghodbane, 2020) ηλεκτροαπόθεση αργύρου (Ag) σε ηλεκτρόδιο λευκόχρυσου (Pt) με χρήση του ΙΥ δικυαναμίδιο βουτυλοπυριδινίου (Pyri<sub>4</sub>-DCA). Το συγκεκριμένο ΙΥ παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα έναντι των ΙΥ που χρησιμοποιούνται σε θερμοκρασία δωματίου, όπως χαμηλότερη τοξικότητα, μεγαλύτερη αγωγιμότητα, χαμηλό ιξώδες και μικρότερο κόστος κατασκευής .



## 2.2.2. Προηγμένης τεχνολογίας μπαταρίες

Σπουδαίο ενδιαφέρον των ΙΥ υπάρχει σαν πιθανοί **ηλεκτρολύτες** σε συστήματα μπαταριών λόγω των εντυπωσιακών ιδιοτήτων τους. Η μεγάλη ηλεκτροχημική σταθερότητα κάποιων τύπων κατιόντων και ανιόντων τους καθώς και η αμελητέα πτητικότητα και ευφλεκτότητα τους, προσφέρουν σημαντική ασφάλεια και σταθερότητα.

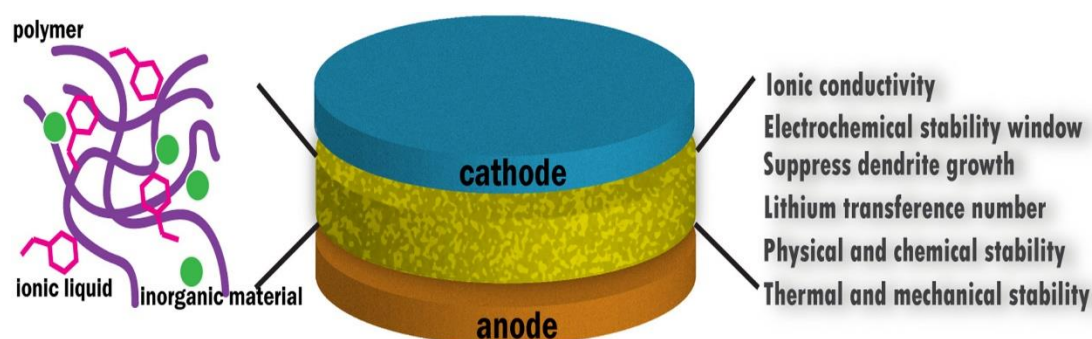


*Εικόνα 35: Κοινά κατιόντα και ανιόντα που συμμετέχουν σε ενεργειακές εφαρμογές (Rüther, Bhatt, Best, Harris, & Hollenkamp, 2020)*

Στην εικόνα 35 φαίνεται η δομή και η ονοματολογία των πιο συχνά χρησιμοποιούμενων ιόντων ΙΥ σε ηλεκτροχημικές συσκευές.

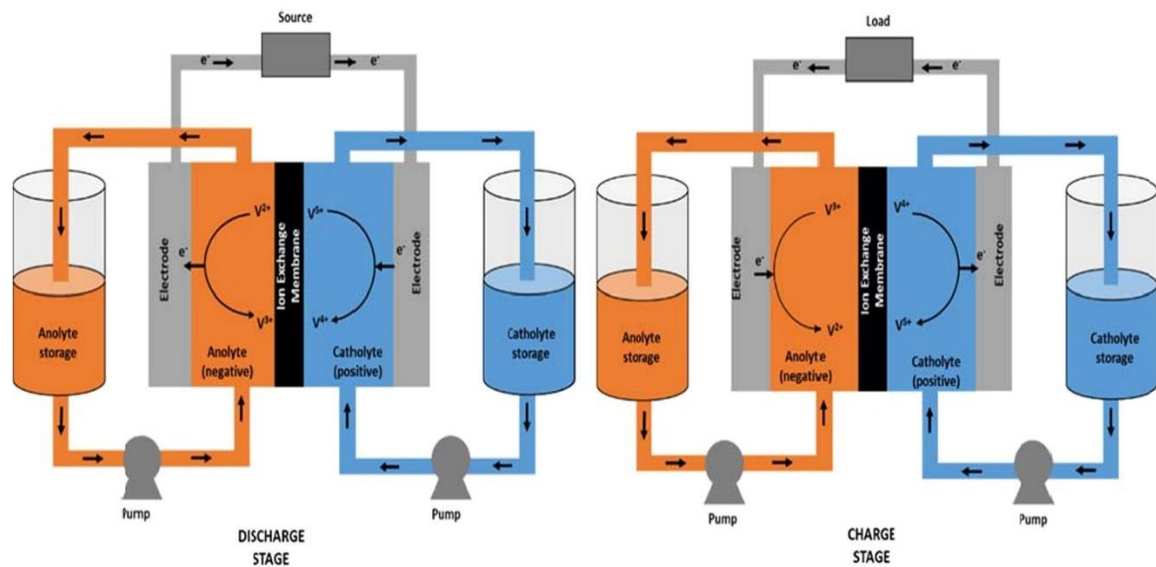
Σε μία έρευνα (Rüther, Bhatt, Best, Harris, & Hollenkamp, 2020) αναφέρεται ότι η χρησιμοποίηση ΙΥ σαν ηλεκτρολύτες σε μπαταρίες λιθίου **εξαρτάται κατά κύριο λόγο από τον τύπο του ανιόντος του ΙΥ.**

Οι υβριδικοί ηλεκτρολύτες (HE) είναι ηλεκτρολύτες με περισσότερα από δύο συστατικά. Οι Yang et al., (2020) απέδειξαν βελτίωση στις μπαταρίες ιόντων λιθίου που περιέχουν HE αποτελούμενοι από ΙΥ, πολυμερή και ανόργανα υλικά, όπως παριστάνεται και στην εικόνα 36. Στην ίδια εικόνα φαίνονται οι ιδιότητες που προσδίδονται στις μπαταρίες από τη χρήση των ΙΥ, όπως **θερμική, μηχανική και φυσικοχημική σταθερότητα, ιοντική αγωγιμότητα, διεύρυνση του παράθυρου ηλεκτροχημικής σταθερότητας και αύξηση του αριθμού μεταφοράς των  $\text{Li}^+$** . Επίσης **καταστολή των δενδριτών λιθίου που προκαλούσαν βραχυκυκλώματα και απώλεια χωρητικότητας της μπαταρίας**, όταν χρησιμοποιούνταν οι υγροί συμβατικοί εύφλεκτοι οργανικοί καταλύτες. Συνεπώς τα ΙΥ που περιέχονται σε πολυμερείς ανόργανους HE παρέχουν **αξιοσημείωτη ασφάλεια και σταθερότητα**, για αυτό και τα τελευταία χρόνια είναι διαρκώς υπό διερεύνηση όχι μόνο σε μπαταρίες ιόντων λιθίου, αλλά και σε άλλες με βάση το λίθιο, όπως οι μπαταρίες λιθίου-θείου και λιθίου-αέρα (Yang, Song, Wang, Zhang, & Deng, 2020).



*Εικόνα 36: Αναπαράσταση πολυμερών/ανόργανων υβριδικών ηλεκτρολυτών που περιέχουν ΙΥ, στις μπαταρίες ιόντων λιθίου (Yang, Song, Wang, Zhang, & Deng, 2020)*

Οι Ortiz-Martínez et al., (2020) περιγράφουν την σημασία των ΙΥ σε μπαταρίες ροής οξειδοαναγωγής (Redox Flow Batteries, RFB), οι οποίες χρησιμοποιούνται για αποθήκευση διακοπτόμενης ανανεώσιμης ενέργειας, όπως η αιολική και η ηλιακή, σε μεσαία και μεγάλη κλίμακα.



*Εικόνα 37: Αναπαράσταση μπαταρίας οξειδοαναγωγικής ροής (RFB) βαναδίου (Rüther, Bhatt, Best, Harris, & Hollenkamp, 2020)*

Στην εικόνα 37 παριστάνεται σύστημα αντιπροσωπευτικής RFB με ιόν βαναδίου που εμφανίζει διαφορετικούς αριθμούς οξείδωσης από +2 έως +5, οι οποίοι αξιοποιούνται για αποθήκευση και παραγωγή ενέργειας. Οι ηλεκτρολύτες ρέουν στα διπλανά ημικύτταρα που χωρίζονται μεταξύ τους από μια ιοντοανταλλακτική μεμβράνη. Ένας πλήρης κύκλος σε RFB περιλαμβάνει στάδια φόρτισης και εκφόρτισης. Κατά την εκφόρτιση στο αρνητικό ηλεκτρόδιο το  $V^{2+}$  μετατρέπεται σε  $V^{3+}$  και στην κάθοδο το  $V^{5+}$  σε  $V^{4+}$ . Κατά τη διάρκεια της φόρτισης συμβαίνει ακριβώς το αντίστροφο. Τα ΙΥ σαν υποστηρικτικοί ηλεκτρολύτες, μπορούν να **διευρύνουν την απόδοση ενέργειας αυξάνοντας τα παράθυρα ηλεκτροχημικής σταθερότητας και την ιοντική αγωγιμότητα των μέσων**. Επίσης προσφέρουν **μεγάλη χημική σταθερότητα** και ειδικότερα τα ΙΥ που βασίζονται σε κατιόντα τεταρτοταγούς αμμωνίου και στο ανιόν δις(τριφθορομεθανοσουλφονυλ) ιμιδίου (TFSI<sup>-</sup>). Τα βασικά πλεονεκτήματα των ΙΥ σε θερμοκρασία δωματίου σαν μέσα αντίδρασης στα RFB αναφέρονται **στην ασφάλεια (μη πτητικότητα) και στο μεγάλο παράθυρο ηλεκτροχημικού δυναμικού** (Ortiz-Martinez, Gomez-Coma, Perez, Ortiz, & Ortiz, 2020).

**Οι ηλεκτρολύτες πολυμερούς γέλης (Gel Polymer Electrolytes, GPEs)** είναι ηλεκτρολυτικά υλικά που βρίσκουν εφαρμογή στις συσκευές μετατροπής και αποθήκευσης ενέργειας όπως μπαταρίες και κυψέλες καυσίμου. Οι Li et al., (2020) έρευνησαν την αντικατάσταση υγρών ηλεκτρολυτών με τους GPEs που είναι ηλεκτρολύτες στερεοί σε μπαταρίες μετάλλου λιθίου (LMBs). Συγκεκριμένα εισήγαγαν το ΙΥ, δις(φθοροσουλφονυλ)ιμιδίο N-μεθυλ-N-προπυλ-πυρρολιδινίου

(Py<sub>13</sub>FSI) σε ένα υβριδικό δίκτυο με αποτέλεσμα να δημιουργηθεί μια σειρά ηλεκτρολυτών πολυμερούς γέλης (GPEs). Τα GPEs που παρήχθησαν, εμφάνισαν ιοντική αγωγιμότητα πάνω από 1 mS·cm<sup>-1</sup> στους 20 °C, εξαιρετική ηλεκτροχημική και θερμική σταθερότητα, υψηλή αντοχή στη φλόγα, δηλαδή **όλες τις ιδιότητες εκείνες που προσφέρουν αυξημένη ασφάλεια** για τις μπαταρίες μετάλλου λιθίου (LMBs). Ακόμη οι παραπάνω ερευνητές ανέφεραν την πολύ μεγάλη αντίσταση ανάπτυξης δενδρίτη λιθίου που επέδειξαν οι παραγόμενοι GPES (Li, Zheng, & Li, 2020).

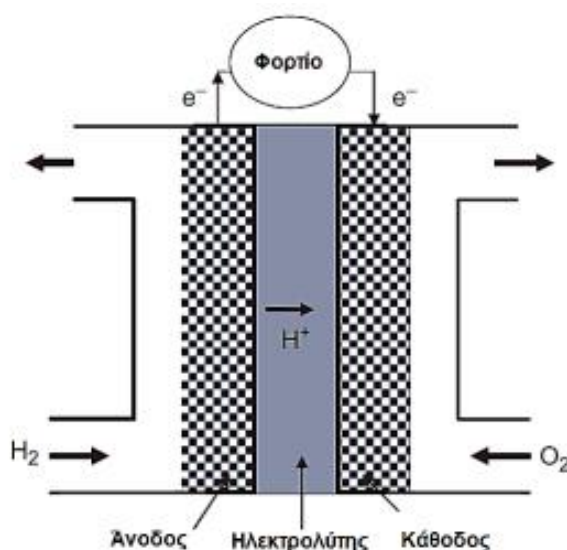
Οι μπαταρίες λιθίου-οξυγόνου (Li-O<sub>2</sub>) έχουν την μεγαλύτερη ειδική ενέργεια μεταξύ όλων των γνωστών χημικών συσσωρευτών. Οι Tkacheva et al., (2020) σχεδίασαν και κατασκεύασαν 2,2,6,6-τετραμεθυλ-1-πιπεριδινυλοξυ (TEMPO) σε μια ραχοκοκαλιά με δραστική απόσβεση διμιιδίου του περυλενίου (PDI). Τα μόρια PDI-TEMPO ενεργούν σαν **οξειδοαναγωγικοί μεσολαβητές** με σκοπό να καταλύουν τη δημιουργία και την αποσύνθεση του υπεροξειδίου του λιθίου (Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) που παθητικοποιεί την επιφάνεια της καθόδου και οδηγεί σε χαμηλή ικανότητα εκφόρτισης και ικανότητα χαμηλού ρυθμού. Τα PDI-TEMPO μπορούν επίσης να λειτουργήσουν σαν **παράγοντες πρόληψης της διάβρωσης της ανόδου του λιθίου**, επιτυγχάνεται επίσης **μεγαλύτερη ικανότητα εκφόρτισης, λιγότερη παρασιτική αντίδραση και μεγαλύτερη διάρκεια ζωής**.

### 2.2.3. Κυψέλες καυσίμου

Οι κυψέλες καυσίμου (fuel cells) είναι συσκευές που με ηλεκτροχημικές αντιδράσεις μετατρέπουν την χημική ενέργεια των καυσίμων σε ηλεκτρική (Akinyele, et al., 2021). Στην εικόνα 38 φαίνεται, χαρακτηριστική κυψέλη καυσίμου αποτελούμενη από δύο ηλεκτρόδια, την άνοδο και την κάθοδο. Ανάμεσα τους υπάρχει ηλεκτρολύτης που μπορεί να είναι ένα πολυμερές ή κάποιο άλλο υλικό και επιτρέπει να διέρχονται τα ιόντα, αλλά όχι τα ηλεκτρόνια. Το υδρογόνο σαν καύσιμο τροφοδοτείται συνεχώς στην άνοδο, όπου απελευθερώνονται ηλεκτρόνια τα οποία κινούνται σε ένα εξωτερικό κύκλωμα παράγουν συνεχές ηλεκτρικό ρεύμα (DC).

Τα H<sup>+</sup> διέρχονται μέσα από τον ηλεκτρολύτη με κατεύθυνση την κάθοδο της κυψέλης όπου ενώνονται με τα ελεύθερα ηλεκτρόνια και το οξυγόνο, παράγοντας νερό, που είναι το προϊόν της αντίδρασης. Όταν χρησιμοποιείται σαν καύσιμο καθαρό

υδρογόνο, τα μόνα προϊόντα της διαδικασίας είναι ηλεκτρικό ρεύμα, νερό και θερμότητα. Για να έχουμε την ισχύ που θέλουμε, δημιουργούμε συστοιχία κυψελών καυσίμου, στοιβάζοντας κυψέλες τη μία δίπλα στην άλλη, παρεμβάλλοντας ένα πορώδες υλικό, σε ηλεκτρική σύνδεση σε σειρά (Revankar, 2019). Η κυψέλη καυσίμου έχει την ίδια αρχή λειτουργίας με την μπαταρία. Η διαφορά τους είναι ότι η κυψέλη θα παράγει ηλεκτρική ενέργεια συνεχώς όσο τροφοδοτείται με καύσιμο, δεν χρειάζεται δηλαδή επαναφόρτιση, σε αντίθεση με την μπαταρία που θα σταματήσει τη λειτουργία της όταν τα ενεργά υλικά των ηλεκτροδίων καταναλωθούν.



*Εικόνα 38: Απεικόνιση κυψέλης καυσίμου με καύσιμα το υδρογόνο και το οξυγόνο (Καπόλος, 2022)*

Η βιβλιογραφία αναφέρει αρκετά είδη κυψελών καυσίμου. Από αυτά ξεχωρίζουν οι κυψέλες πολυμερικής μεμβράνης (Proton Exchange Membrane Fuel Cell, PEMFC) που μπορούν να παράγουν μεγάλη πυκνότητα ρεύματος και χρησιμοποιούνται σε φορητές ηλεκτρονικές συσκευές και στη βιομηχανία αυτοκινήτων. Ο ηλεκτρολύτης είναι στερεή πολυμερική (υπερφθοροσουλφονικού οξέος, PFSA) μεμβράνη Nafion για τη μεταφορά πρωτονίων από την άνοδο στην κάθοδο και ξεχωρίζει για την αγωγιμότητα και τη σταθερότητα της. Το πρόβλημα που δημιουργείται είναι ότι η αγωγιμότητα της Nafion ελαττώνεται μετά από απώλεια νερού, πάνω από τους 80°C. Συνεπώς η μεμβράνη χρειάζεται να τροποποιηθεί για να μπορεί να λειτουργεί σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες.

Οι Zanchet et al., (2020) χρησιμοποίησαν τρία πρωτικά ΙΥ: το τετραφθοροβορικό 3-τριαιθυλαμμώνιο προπανοσουλφονικό οξύ (TEA-PSBF<sub>4</sub>), το όξινο θειικό 3-τριαιθυλ

αμμώνιο προπανοσουλφονικό οξύ (TEA-PSHSO<sub>4</sub>) και το 3-τριαιθυλαμμώνιο προπανοσουλφονικό οξύ τριφθορομεθάνιο (A PSCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>), για την παραγωγή σύνθετων μεμβρανών Nafion/IY. Τα πειράματα έδειξαν ότι η μεμβράνη που περιείχε 5 wt.% TEA-PS.HSO<sub>4</sub> IY είναι η πιο εντυπωσιακή, αφού **παράγει αύξηση 230% στη μέγιστη πυκνότητα ρεύματος** σε σχέση με την αρχική μεμβράνη Nafion.

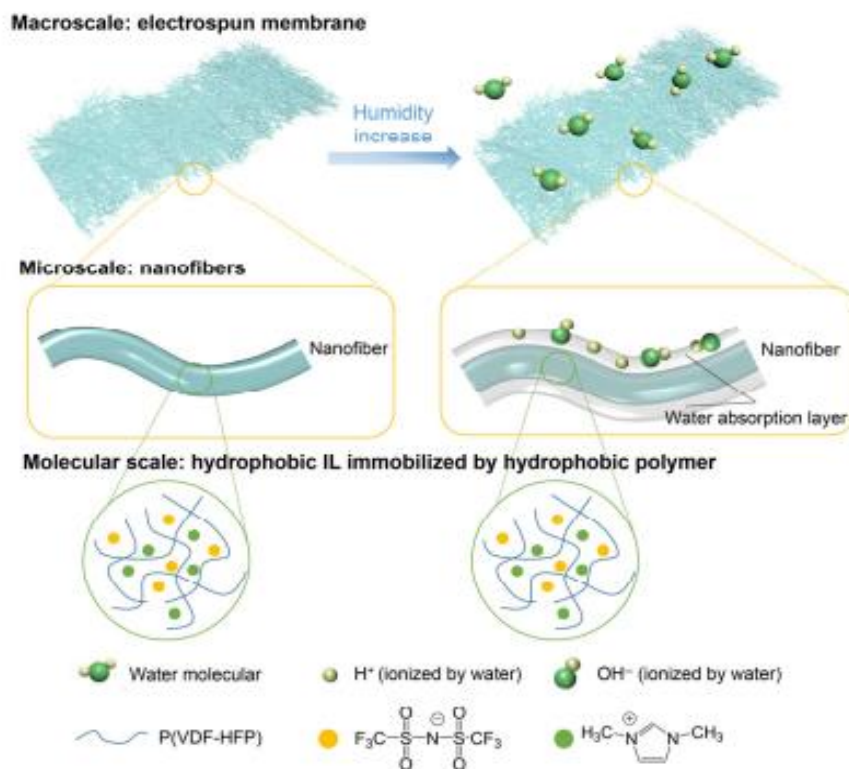
Οι Al-Othman et al., (2021) δημιούργησαν σύνθετες μεμβράνες από φωσφορικό ζιρκόνιο (ZrP) και IY με βάση το ιμιδαζόλιο, που υποστηρίζονται σε πολυτετραφθοροαιθυλένιο (PTFE) για κυψέλες καυσίμου με μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEM) που λειτουργούν στους 200°C. Τα πειράματα αποκάλυψαν ότι η μεμβράνη που δημιουργήθηκε έχει **υψηλή αγωγιμότητα** πρωτονίων 0,07 S·cm<sup>-1</sup>, δηλαδή **70% αυτής που αναφέρεται για τη Nafion**. Επίσης, οι τροποποιημένες μεμβράνες έχουν πολύ μεγάλη αγωγιμότητα πρωτονίων 0,06 S·cm<sup>-1</sup> σε θερμοκρασία 200°C κάτω από τελείως άνυδρες συνθήκες. Η αύξηση της αγωγιμότητας των πρωτονίων αναφέρθηκε ότι προέκυψε από το σχηματισμό πολλών αγωγίμων μονοπατιών πρωτονίων μέσα στη μήτρα της μεμβράνης, με **το IY να λειτουργεί σαν γέφυρα πρωτονίων**.

Σε μια άλλη έρευνα (Trindade, et al., 2020) η σουλφονωμένη μεμβράνη πολυ(αιθεροκετόνης) (SPEEK), που είναι μια άλλη μεμβράνη ανταλλαγής πρωτονίων (PEM), τροποποιήθηκε για να έχει καλύτερη απόδοσή στην κυψέλη καυσίμου. Συγκεκριμένα η μεμβράνη SPEEK εμποτίστηκε με IY με βάση το ιμιδαζόλιο, π.χ. όξινο θειικό ιμιδαζόλιο (Im.HSO<sub>4</sub>), όξινο θειικό 1-μεθυλιμιδαζόλιο (MI.HSO<sub>4</sub>) και όξινο θειικό 1-βουτυλ-3-μεθυλ-ιμιδαζόλιο (BMI.HSO<sub>4</sub>). Η SPEEK έδειξε **υψηλή πυκνότητα ρεύματος και πυκνότητα ισχύος** όταν ήταν εμποτισμένη με 5% w/w BMI.HSO<sub>4</sub> στους 80° και 100°C, **δίχως να χαθεί η απόδοση καθώς αυξανόταν η θερμοκρασία**.

Σε άλλη μελέτη (Vasquez-Fernandez, et al., 2020) αναφέρονται οι μεμβράνες πολυβινυλιδενοφθοριδίου, (PVDF), που είναι **ηλεκτρολύτες σε κυψέλες καυσίμου** και τροποποιήθηκαν με χρήση πρωτικών IY, όπως όξινο φωσφορικό δι(2-αιθυλεξυλ) αμμώνιο [EHNH<sub>2</sub>][H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] και εξανοϊκό ιμιδαζόλιο [Im][Hex] σε συγκεντρώσεις (10 % < W<sub>IY</sub> < 50 %). Τα αποτελέσματα έδειξαν **ενίσχυση της θερμικής σταθερότητας, της αγωγιμότητας των πρωτονίων και των μηχανικών ιδιοτήτων αυτών των μεμβρανών**.

#### 2.2.4. Αισθητήρες

Τα ΙΥ που προκύπτουν με έναν κατάλληλο συνδυασμό των κατιόντων και των ανιόντων, μπορούν εύκολα να χρησιμοποιηθούν σαν δομικά στοιχεία υλικών που ανταποκρίνονται στα ερεθίσματα. Πάρα πολλά υλικά που ανταποκρίνονται στα ερεθίσματα με βάση τα ΙΥ έχουν δημιουργηθεί με **χημική** τροποποίηση (ομοιοπολική, ή ιοντική λειτουργικοποίηση) ή **φυσική** ανάμειξη ΙΥ με άλλα υλικά. Ειδικότερα τα ΙΥ βρίσκουν εφαρμογή τους σε αρκετούς τύπους αισθητήρων όπως αισθητήρες αερίων, χημικούς αισθητήρες, βιοαισθητήρες, αισθητήρες υγρασίας κ.λπ. Οι Zhao et al., (2021) παρήγαγαν υδρόφοβα ΙΥ σε πολυμερή, τα οποία αποτελούνται από δις(τριφθορομεθυλοσουλφονυλ)ιμίδιο 1-αιθυλ-3-μεθυλιμιδαζολίου,  $[EMI]^+[TFSI]^-$  και πολύ (βινυλιδενοφθοριδικό-εξαφθοροπροπυλένιο), (PVDF-HFP). Ο συνδυασμός υδρόφοβου ΙΥ με υδρόφοβο πολυμερές όπως φαίνεται στην εικόνα 39 δημιούργησε γραμμική απόκριση και υψηλή ευαισθησία στην υγρασία. Στην ίδια εικόνα βλέπουμε σε μεγέθυνση τις νανοϊνες από τις οποίες αποτελείται η μεμβράνη που κατασκευάστηκε με τη μέθοδο ηλεκτροϊνοποίησης και τα ιόντα και τα μονομερή που αποτελείται η κάθε νανοϊνα. Επίσης, φαίνεται το στρώμα απορρόφησης νερού που είναι στο εξωτερικό τμήμα της νανοϊνας λόγω υδροφοβίας των συστατικών της, όταν έχουμε αύξηση της υγρασίας. Αυτοί οι εύκαμπτοι αισθητήρες υγρασίας θα μπορούσαν να εφαρμοστούν στην επιτήρηση της αναπνοής του ανθρώπου και στον εύκαμπτο διακόπτη χωρίς επαφή (Zhao, et al., 2021).



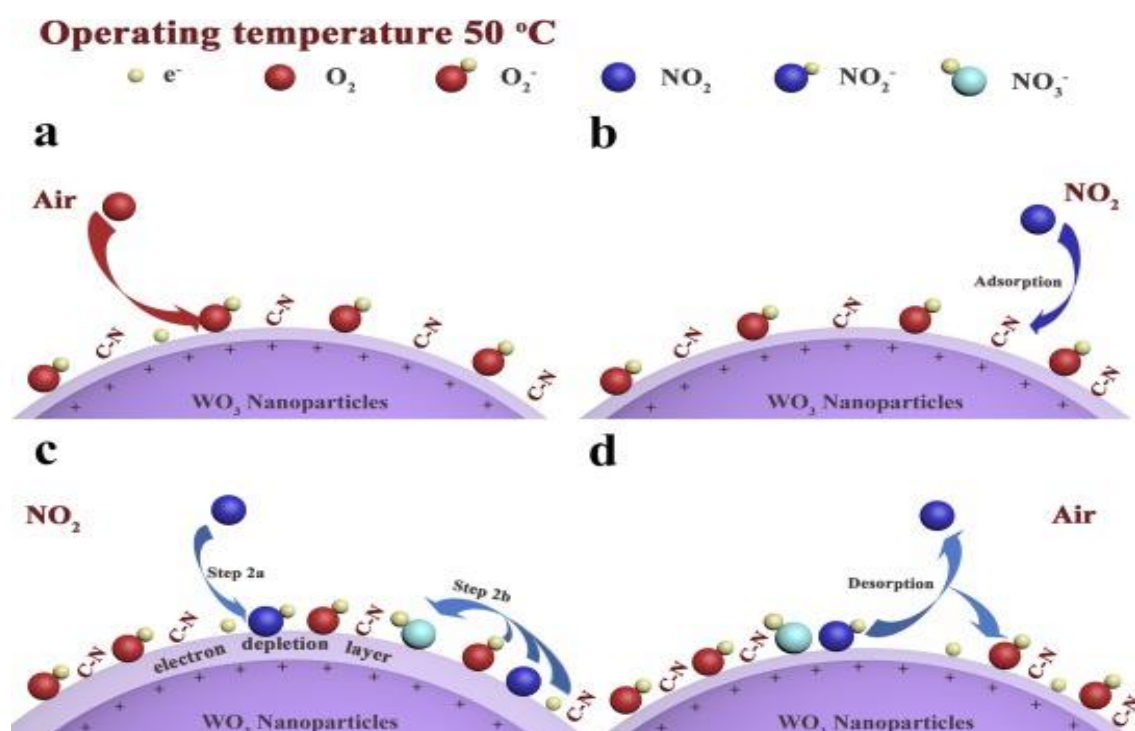
*Εικόνα 39: Ο ταχύτατος μηχανισμός ανίχνευσης υγρασίας πολυμερούς-IY (Zhao, et al., 2021)*

Σε άλλη βιβλιογραφία αναφέρεται η χρήση του PVDF-HFP για την κατασκευή μιας σειράς από ιεραρχικά διασυνδεδεμένες υδρόφοβες ιονογέλες με τη συμμετοχή του δις(τριφθορομεθυλσουλφονυλ)ιμιδίου1-αλκυλ-3-μεθυλιμιδαζολίου([CnMIm][NTf<sub>2</sub>]). Τα σύνθετα αυτά υλικά που περιέχουν υδρόφοβα ΙΥ μπορούν να χρησιμοποιηθούν με αξιοπιστία σαν αισθητήρες για την παρακολούθηση ανθρώπινων κινήσεων σε πραγματικό χρόνο (Chen, Sun, & Liu, 2020).

Την τελευταία δεκαετία αποδείχθηκε ότι τα ΙΥ μπορούν να βελτιώσουν την ικανότητα του τριοξειδίου του βολφραμίου (WO<sub>3</sub>) στην ανίχνευση ρυπογόνων αερίων και στις διαδικασίες αποθείωσης. Όσον αφορά τα ρυπογόνα αέρια το διοξείδιο του αζώτου (NO<sub>2</sub>), είναι ένα αέριο κοκκινοκαφέ χρώματος, παράγεται από κινητήρες εσωτερικής καύσης και τις βιομηχανικές εγκαταστάσεις. Το NO<sub>2</sub> διαταράσσει τα οικοσυστήματα προκαλώντας το φωτοχημικό νέφος και την όξινη βροχή καθώς και σοβαρά αναπνευστικά προβλήματα στους ανθρώπους. Συγκεκριμένα αισθητήρας αερίου κατασκευάστηκε από νανοσωματίδια WO<sub>3</sub> με μια υδροθερμική αντίδραση παρουσία μιας μικρής ποσότητας τετραφθοροβορικού 1-βουτυλ-3-μεθυλεστέρα



([Bmim]BF<sub>4</sub>). Τα συνθετικά νανοσωματίδια WO<sub>3</sub> παρουσίασαν βελτιωμένες ιδιότητες αίσθησης NO<sub>2</sub>, σε σχεδόν θερμοκρασίες δωματίου, σε σύγκριση με εκείνα που παρασκευάστηκαν χωρίς την προσθήκη ΙΥ. Όταν ο αισθητήρας αερίου τοποθετηθεί στον αέρα, προστίθεται μεγάλη ποσότητα O<sub>2</sub> στην επιφάνεια των νανοσωματιδίων WO<sub>3</sub> με τη μορφή O<sub>2</sub><sup>-</sup> (στους 50°C) συλλαμβάνοντας ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας του WO<sub>3</sub>, όπως φαίνεται στο (a) της εικόνας 40. Το NO<sub>2</sub> της ατμόσφαιρας προσροφάται από τη μεμβράνη (b) σχηματίζει NO<sub>2</sub><sup>-</sup> παίρνοντας μαζί του ηλεκτρόνια από την ενεργειακή ζώνη του WO<sub>3</sub> (c). Το NO<sub>2</sub> μπορεί να αντιδράσει με ιόντα οξυγόνου και να σχηματίσει περαιτέρω NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Ο σχηματισμός NO<sub>2</sub><sup>-</sup> και NO<sub>3</sub><sup>-</sup> παγιδεύει επί πλέον ηλεκτρόνια από την επιφάνεια των νανοσωματιδίων WO<sub>3</sub>, οπότε υπάρχει αύξηση του στρώματος εξάντλησης του ηλεκτρονίου (c), με αποτέλεσμα η αντίσταση του αισθητήρα να αυξάνεται. Τέλος στο (d), ιόντα NO<sub>2</sub><sup>-</sup> απελευθερώνουν ηλεκτρόνια και εκροφούνται από την επιφάνεια των νανοσωματιδίων WO<sub>3</sub>, οδηγώντας τον αισθητήρα αερίου στην αρχική του κατάσταση, για να ξεκινήσει τη νέα μέτρηση του κύκλου (Zhang, et al., 2020).



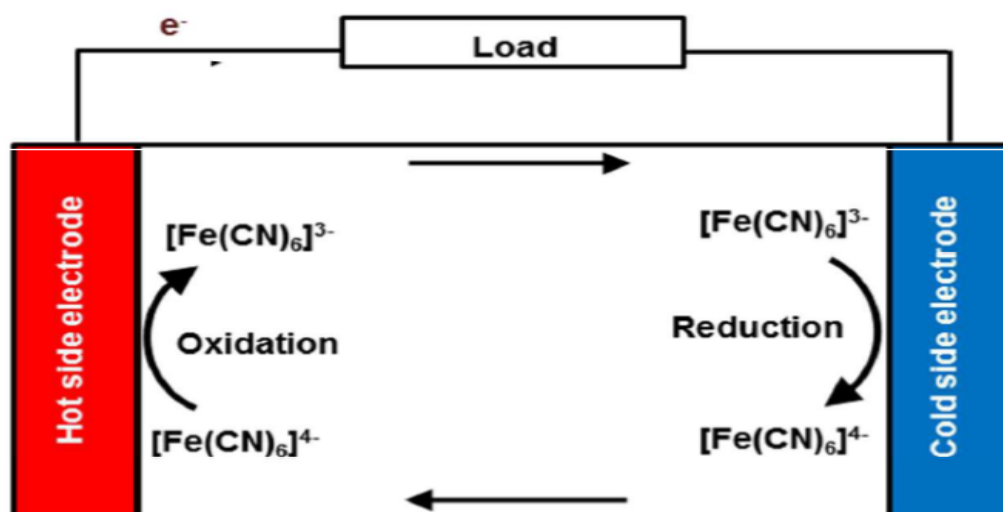
Εικόνα 40: Διάγραμμα μηχανισμού του αισθητήρα WO<sub>3</sub> προς το NO<sub>2</sub> (Zhang, et al., 2020)

Μια άλλη προσέγγιση των ρύπων της ατμόσφαιρας, εκτός από την ανίχνευση και την απομάκρυνσή τους, έχει σχέση με την ελάττωση της παραγωγής τους. Τα οξειδία του θείου περιλαμβάνονται στους τοξικούς ρύπους που προέρχονται από την καύση του καυσίμου, συνεπώς η αποθείωση του αποτελεί προτεραιότητα για τη βιομηχανία πετρελαίου. Το  $WO_3$  σε συνδυασμό με τα ΙΥ παίζουν σπουδαίο ρόλο καθώς τα ΙΥ βελτιώνουν την προσρόφηση των παραγώγων θείου στην επιφάνεια του καταλύτη  $WO_3$ . Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η ικανότητα των ΙΥ να δημιουργούν νανοδομές πυρήνα-κελύφους επιτρέπουν καλύτερες επιδόσεις του καταλύτη. Όσο μεγαλύτερη είναι η αναλογία επιφάνειας προς όγκο, τόσο καλύτερες είναι οι επιδόσεις του καταλύτη  $WO_3$ . Οι Shan et al., (2015) στην έρευνα τους, ανέφεραν ότι το ΙΥ βρωμιούχο τετρααιθυλαμμώνιο (TEAB), σε υδατικό διάλυμα σε θερμοκρασία δωματίου συνέβαλε να δημιουργηθεί το νανοςύνθετο  $TEA_2W_6O_{19}$ , με δομή πυρήνα-κελύφους ( $W_6O_{19}$  = πυρήνας και TEA + κέλυφος). Η ικανότητα του TEAB να προκαλεί το σχηματισμό νανοςύνθετου με δομή πυρήνα-κελύφους επέτρεψε τη βελτίωση των επιδόσεων του  $WO_3$ .

#### 2.2.5. Θερμοηλεκτροχημικά κελιά

Τα θερμοηλεκτροχημικά κελιά (κυψέλες) μετατρέπουν τη θερμική ενέργεια σε ηλεκτρική σύμφωνα με το φαινόμενο Seebeck, κατά το οποίο αναπτύσσεται τάση μεταξύ δύο σημείων, δύο ανόμοιων ηλεκτρικών αγωγών, όταν υπάρχει διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ τους. Όπως βλέπουμε στην εικόνα 41 τα θερμοηλεκτροχημικά κελιά αποτελούνται από δύο αδρανή ηλεκτρόδια που έχουν διαφορετικές θερμοκρασίες (κόκκινο-μπλέ) και βρίσκονται σε επαφή με υγρούς ηλεκτρολύτες. Οι κυψέλες τελευταίας τεχνολογίας, που φαίνονται στην ίδια εικόνα, στηρίζονται σε οξειδοαναγωγικό ζεύγος  $[Fe(CN)_6]^{-3}/[Fe(CN)_6]^{-4}$  και έχουν απόδοση έως και 3,95%. **Το εύρος θερμοκρασίας που μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε θερμοκυψέλες εξαρτάται από τις ιδιότητες του ηλεκτρολύτη, όπως η πίεση ατμών, τα σημεία πήξης και βρασμού. Συνεπώς τα ΙΥ είναι υποψήφια για να αντικαταστήσουν τους συμβατικούς οργανικούς διαλύτες και το νερό, επειδή είναι υγρά σε ένα μεγάλο φάσμα θερμοκρασιών, εμφανίζουν αμελητέα πτητικότητα, καλή θερμική (έως 200°C) και ηλεκτροχημική σταθερότητα και μπορεί να διαλύσουν μια ποικιλία ανόργανων και οργανικών ζευγών οξειδοαναγωγής.**

Στην έρευνα τους οι Goncalves et al., (2020), αναφέρουν ότι το πρόβλημα με τη χρήση ΙΥ σε θερμοκουψέλες έχει σχέση με τα υψηλά ιξώδη τους, με αποτέλεσμα να υπάρχει χαμηλή κινητικότητα για τα ζεύγη οξειδοαναγωγής. Βέβαια το πρόβλημα αυτό μπορεί να ξεπεραστεί **αν διαλύσουμε το ΙΥ σε έναν διαλύτη**, για να διευκολυνθεί η διάχυση του ζεύγους οξειδοαναγωγής.



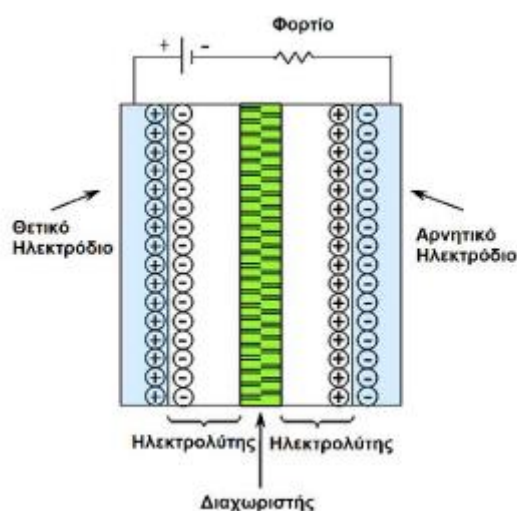
*Εικόνα 41: Απεικόνιση θερμοηλεκτρικού κελιού που λειτουργεί με οξειδοαναγωγικό ζεύγος  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  σε υδατικό διάλυμα ηλεκτρολύτη (Δημητροπούλου, 2016)*

#### 2.2.6. Υπερπυκνωτές

Οι υπερπυκνωτές είναι συσκευές που αποθηκεύουν ενέργεια. Το ερευνητικό ενδιαφέρον για αυτούς είναι μεγάλο γιατί έχουν υψηλές τιμές πυκνότητας ισχύος και μπορούν να εκτελέσουν πολλούς κύκλους φόρτισης-αποφόρτισης. Ανάλογα με τον τρόπο αποθήκευσης του φορτίου, ταξινομούνται στους: ηλεκτροχημικούς πυκνωτές διπλού στρώματος (Electric Double Layer Capacitors, EDLCs), ψευδοπυκνωτές (Pseudocapacitors) και υβριδικούς υπερπυκνωτές (hybrid supercapacitors).

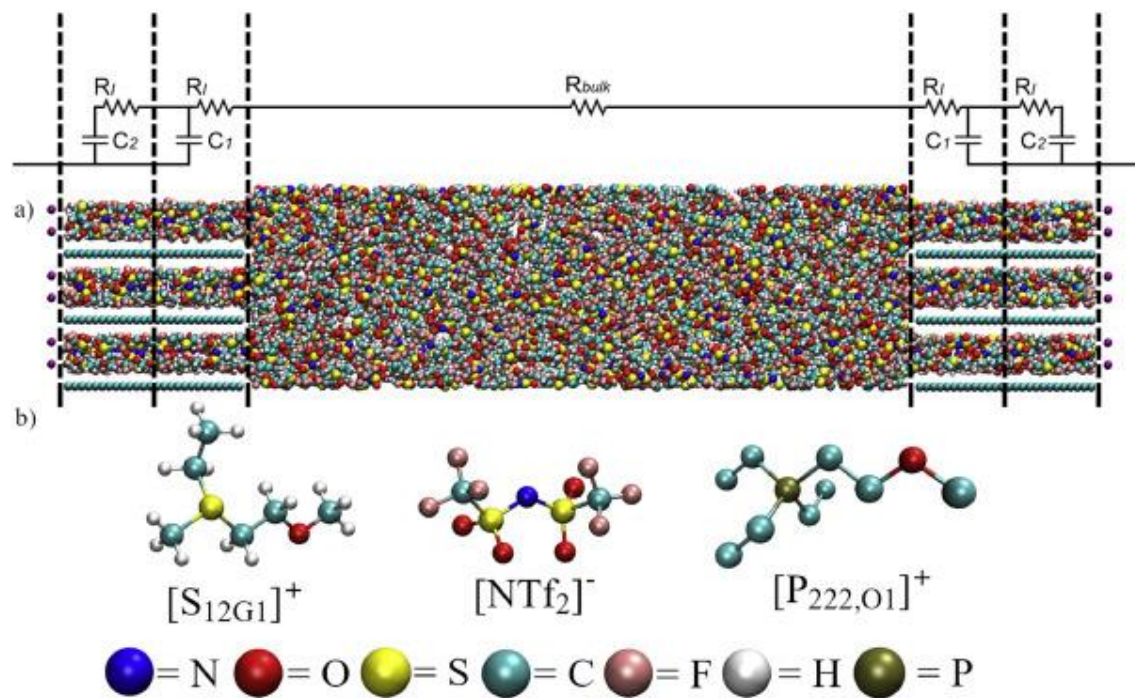
Όπως παριστάνεται στην εικόνα 42 οι EDLCs δομούνται από δύο ηλεκτρόδια που βρίσκονται μέσα σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα και έναν διαχωριστή που δεν αφήνει τα ηλεκτρόδια να έρθουν σε επαφή. Ο μηχανισμός αποθήκευσης του φορτίου συμβαίνει ηλεκτροστατικά, στην διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη, χωρίς να γίνονται οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου μεταξύ ηλεκτροδίου και ηλεκτρολύτη.

Τα ιόντα κατά τη διαδικασία φόρτισης-αποφόρτισης προσροφούνται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, με αντίθετη πολικότητα, δημιουργώντας έτσι ένα διπλό στρώμα (Murayama, et al., 2005). Τα τελευταία χρόνια τα ΙΥ λόγω της ηλεκτροχημικής και θερμικής σταθερότητας που επιδεικνύουν καθώς και των χαμηλών σημείων τήξης και τάσης ατμού, χρησιμοποιήθηκαν σε EDLCs και δημιούργησαν ηλεκτρολύτες υψηλής αγωγιμότητας. Τα EDLCs παρουσίασαν εξαιρετική σταθερότητα και αντοχή στον κύκλο φόρτισης-αποφόρτισης ακόμα και σε θερμοκρασίες άνω των 100°C (Mc Ewen, Ngo, Le Compte, & Goldman, 1999).



*Εικόνα 42: Χαρακτηριστική απεικόνιση ηλεκτροχημικού πυκνωτή διπλού στρώματος (Καπόλος, 2022)*

Οι Sampraiο et al., (2020) σύγκριναν την απόδοση υπερπυκνωτών όταν το ηλεκτρόδιο είναι σε επαφή με ΙΥ που έχουν σουλφόνιο και φωσφόνιο ως κατιόντα και το ίδιο ανιόν, δηλαδή το δις(τριφθορομεθανοσουλφονυλ)ιμίδιο (2-μεθοξυ-αιθυλ)-αιθυλο-μεθυλ-σουλφονίου,  $[S_{12G1}][NTf_2]$  και δις(τριφθορομεθανοσουλφονυλ) (2-μεθοξυ-αιθυλ)-τριαιθυλ-φωσφονίου ιμίδιο,  $[P_{222,201}][NTf_2]$ . Η σύγκριση έγινε με προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής χρησιμοποιώντας το πακέτο LAMMPS. Στην εικόνα 43 παρουσιάζεται στιγμιότυπο προσομοίωσης για πορώδες ηλεκτρόδιο άνθρακα με απόσταση σχισμών 12Å και τα δύο ΙΥ (a) και τις δομές των ιόντων των ΙΥ (b).



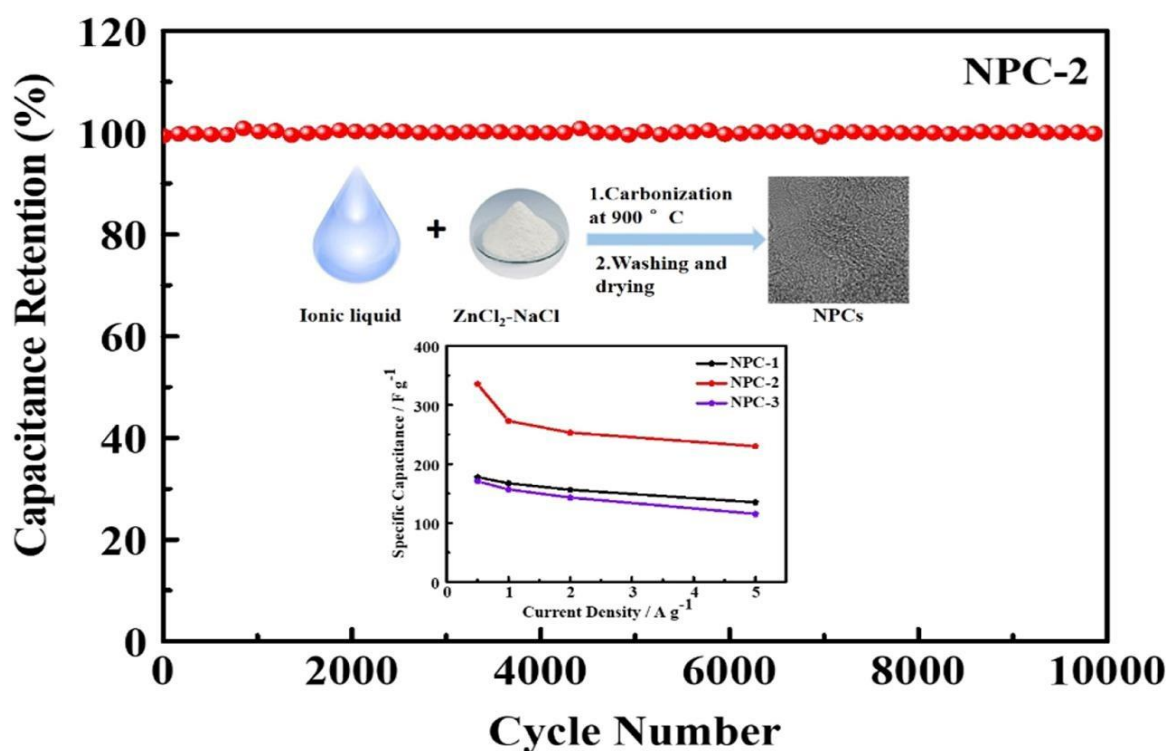
Εικόνα 43: Στιγμιότυπο προσομοίωσης για το πορώδες ηλεκτρόδιο (Sampaio, Pereira, Salanne, & Siqueira, 2020)

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο υπερπυκνωτής με ΙΥ με βάση το σουλφόνιο παρουσίασε μεγαλύτερη χωρητικότητα και μεγαλύτερη ενεργειακή πυκνότητα από τον υπερπυκνωτή φωσφονίου όσον αφορά την αποθήκευση ενέργειας και την πυκνότητα ισχύος. **Οι ερευνητές ανέφεραν ότι οι καλύτερες επιδόσεις σχετικά με την αποθήκευση ενέργειας και την πυκνότητα ισχύος που βρέθηκαν, προέρχονταν από τον μικρότερο όγκο κατιόντος σουλφονίου που επιτρέπει μεγάλο αριθμό αντίθετων ιόντων στους πόρους του ηλεκτροδίου.** Συνεπώς οι καλύτεροι υπερπυκνωτές δεν εξαρτώνται μόνο από τις ιδιότητες του όγκου του ηλεκτρολύτη ή το πορώδες του ηλεκτροδίου, αλλά και από την αλληλεπίδραση ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη. Επίσης **ο υπερπυκνωτής σουλφονίου έχει καλύτερη απόδοση**, καθώς ο χαρακτηριστικός χρόνος φόρτισης σε μακροσκοπική κλίμακα είναι σχεδόν δύο φορές μεγαλύτερος από αυτόν που βρέθηκε για τον υπερπυκνωτή φωσφονίου (Sampaio, Pereira, Salanne, & Siqueira, 2020).

Σε μία έρευνα του Polí και των συνεργατών του, αναφέρεται για πρώτη φορά η σχεδίαση και η κατασκευή ενός υπερπυκνωτή διπλής στρώσης (EDLC) που βασίζεται σε πουλλουλάν. Το Pullulan είναι ένα βιοδιασπώμενο βιοπολυμερές αποτελούμενο από πολυσακχαρίτες που περιέχονται στο άμυλο των μυκητών του είδους *Aureobasidium pullulan*. Το ΙΥ 1-αιθυλ-3-μεθυλιμιδαζολίου-δισ(τριφθορο-μεθυλ-

σουλφονυλ)ιμίδιο (EMIMTFSI), χρησιμοποιείται **σαν ηλεκτρολύτης όχι μόνο για τις καλές ηλεκτροχημικές του ιδιότητες όσον αφορά τη σταθερότητα και την αγωγιμότητα αλλά και λόγω της υδροφοβικότητας του**, που δίνει το δικαίωμα της διαχείρισης του EDLC στο τέλος του κύκλου ζωής του. Σίγουρα μπορεί εύκολα να διαχωριστεί από το υδατοδιαλυτό, βιοδιασπώμενο πολυμερές, από τους άνθρακες των ηλεκτροδίων και τους συλλέκτες ρεύματος με απλή βύθιση του στοιχείου στο νερό. Τελικά αυτός ο τύπος EDLC είναι πολύ πιο φιλικός προς το περιβάλλον και οικονομικότερος σε σχέση με τους συμβατικούς EDLCs (Poli, et al., 2020).

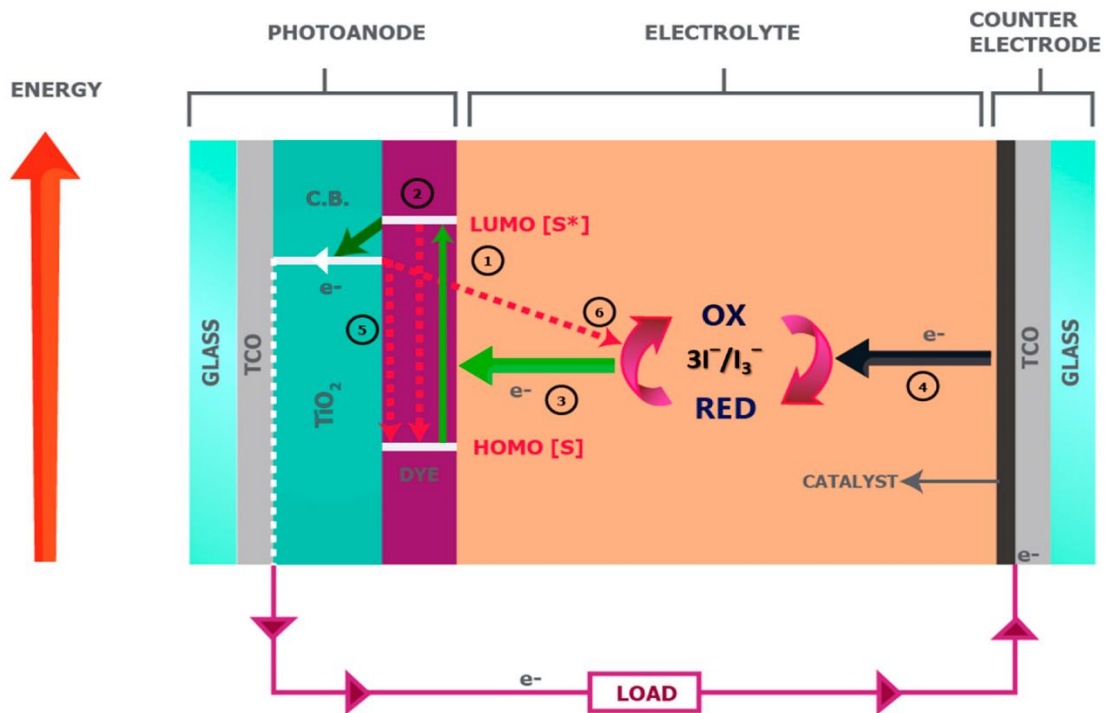
Επίσης τα ΙΥ έχουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιηθούν για να παραχθούν υλικά πορώδους άνθρακα (NPC) με πρόσμιξη αζώτου για να χρησιμεύσουν σαν ηλεκτρόδια σε υπερπυκνωτές. Χρησιμοποιήθηκε το ΙΥ, δικυαναμίδιο1-αιθυλ-3-μεθυλιμιδαζολίου (**EMIM-dca**) σαν πρόδρομο άνθρακα και μίγματα **ZnCl<sub>2</sub>-NaCl** για τη δημιουργία πόρων. Όπως φαίνεται στην εικόνα 44 δημιουργήθηκαν τρία ηλεκτρόδια NPC, η δομή και η μορφολογία των οποίων εξαρτήθηκε από την αναλογία ανάμιξης των υλικών. **Το ηλεκτρόδιο NPC-2** με υψηλή περιεκτικότητα σε άζωτο 9,56%w/w, εμφανίζει εξαιρετική χωρητικότητα αποθήκευσης φορτίου 100% (στον κατακόρυφο άξονα), επίσης μεγάλη ειδική χωρητικότητα 335,3 F·g<sup>-1</sup> (στον κατακόρυφο άξονα του εσωτερικού διαγράμματος) σε πυκνότητα ρεύματος 0,5A·g<sup>-1</sup> (στον οριζόντιο άξονα του εσωτερικού διαγράμματος) και εξαιρετική σταθερότητα ανακύκλωσης, σχεδόν καμία υποβάθμιση πάνω από 10.000 κύκλους (στον οριζόντιο άξονα) σε υδατικό διάλυμα KOH. Αυτά τα χαρακτηριστικά δείχνουν την μεγάλη σημασία που έχει η χρήση των ΙΥ για την παραγωγή υλικών άνθρακα που χρησιμοποιούνται σε υπερπυκνωτές υψηλής απόδοσης (Zhang, Ling, Peng, Zhang, & Guan, 2020).



Εικόνα 44: Διάγραμμα δημιουργίας ηλεκτροδίου NPC με χρήση ΙΥ (Zhang, Ling, Peng, Zhang, & Guan, 2020)

### 2.2.7. Ηλιακά κύτταρα ευαισθητοποιημένα σε βαφές

Τα ηλιακά κύτταρα ευαισθητοποιημένα με βαφή (Dye-Sensitized Solar Cells, DSSCs) είναι υποσχόμενες φωτοβολταϊκές συσκευές τρίτης γενιάς καθώς είναι σχετικά φθηνές σε σύγκριση με τις συσκευές πρώτης και δεύτερης γενιάς, είναι εύκολες στην κατασκευή και ελαφριές. Αποτελείται όπως φαίνεται στην εικόνα 45 από την **φωτοάνοδο** που περιλαμβάνει μια **γυάλινη πλάκα** η οποία είναι επικαλυμμένη με διαφανές αγωγίμο φιλμ οξειδίου (Transparent Conducting Oxide, **TCO**), που συνήθως είναι το οξείδιο του κασσιτέρου με πρόσμιξη ινδίου (ITO) ή το οξείδιο του κασσιτέρου με πρόσμιξη φθορίου. Στο φιλμ εφαρμόζεται ένα λεπτό στρώμα διοξειδίου του τιτανίου (**TiO<sub>2</sub>**) το οποίο συνδέεται με ένα **διάλυμα βαφής** που ονομάζεται φωτοευαισθητοποιητής (**DYE**) και είναι κατά κανόνα σύμπλοκο ρουθηνίου ή διάφορες οργανικές ενώσεις χωρίς μέταλλα. Η **κάθοδος** ενός DSSC είναι μια **γυάλινη πλάκα** επικαλυμμένη με **TCO**, το οποίο συνδέεται με ένα λεπτό φιλμ Pt ή C που χρησιμεύει ως **καταλύτης**.



Εικόνα 45: Μηχανισμός λειτουργίας ενός τυπικού ηλιακού κυττάρου εναισθητοποιημένου με βαφή (Iftikhar, Sonai, Hashmi, Nogueira, & Lund, 2019)

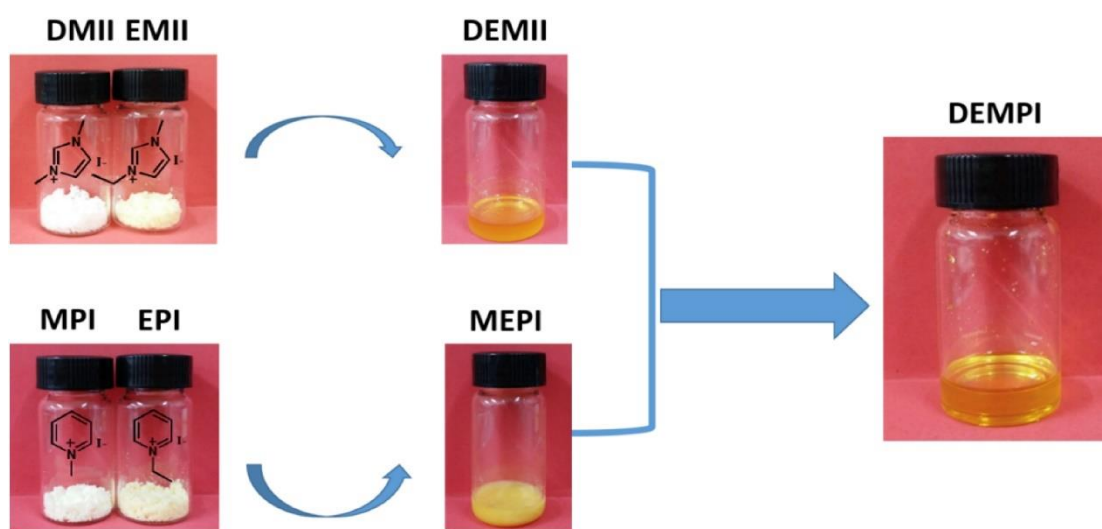
Ως ηλεκτρολύτης χρησιμοποιείται διάλυμα οξειδοαναγωγικού ζεύγους **ιωδιδίου-τριωιδιδίου**. Η εικόνα 45 περιγράφει επίσης την αρχή λειτουργίας του DSSC : Όταν το ηλιακό φως πέφτει στο κύτταρο, απορροφώνται φωτόνια από τη φωτοάνοδο και διεγείρουν ένα ηλεκτρόνιο ( $e^-$ ) της χρωστικής (DYE) από μια κατάσταση χαμηλής ενέργειας (HOMO) σε κατάσταση υψηλής ενέργειας (LUMO)(1). Το διεγερμένο  $e^-$  με περισσότερη ενέργεια υπερνικά τη μεσοπορώδη στιβάδα  $TiO_2$  (2), αφήνοντας το μόριο της χρωστικής σε οξειδωμένη κατάσταση στη διεπιφάνεια  $TiO_2$ -χρωστική. Στη συνέχεια, η βαφή αναγεννάτε λαμβάνοντας ένα  $e^-$  από το ιόν ιωδίου του ζεύγους οξειδοαναγωγής του υγρού ηλεκτρολύτη (3), το οποίο οξειδώνεται σε ιόν τριωιδίου και μετά διαδίδεται προς την κάθοδο του DSSC. Τέλος, το ιόν τριωιδίου αναγεννάτε από τη κάθοδο λαμβάνοντας το επιστρεφόμενο  $e^-$  από τον καταλύτη Pt (4), για να ολοκληρωθεί ο κύκλος (Iftikhar, Sonai, Hashmi, Nogueira, & Lund, 2019).

Οι περισσότεροι ηλεκτρολύτες που χρησιμοποιούνται στα DSSC περιέχουν οργανικό διαλύτη, ο οποίος είναι εύκολο να διαρρεύσει και να εξατμιστεί. Αυτό μειώνει τη μακροπρόθεσμη απόδοση των DSSCs που βασίζονται σε υγρούς ηλεκτρολύτες. Τα ΙΥ μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν ηλεκτρολύτες σε DSSC λόγω



της υψηλής αγωγιμότητας, της ηλεκτροχημικής σταθερότητας και της χαμηλής τάσης ατμών τους.

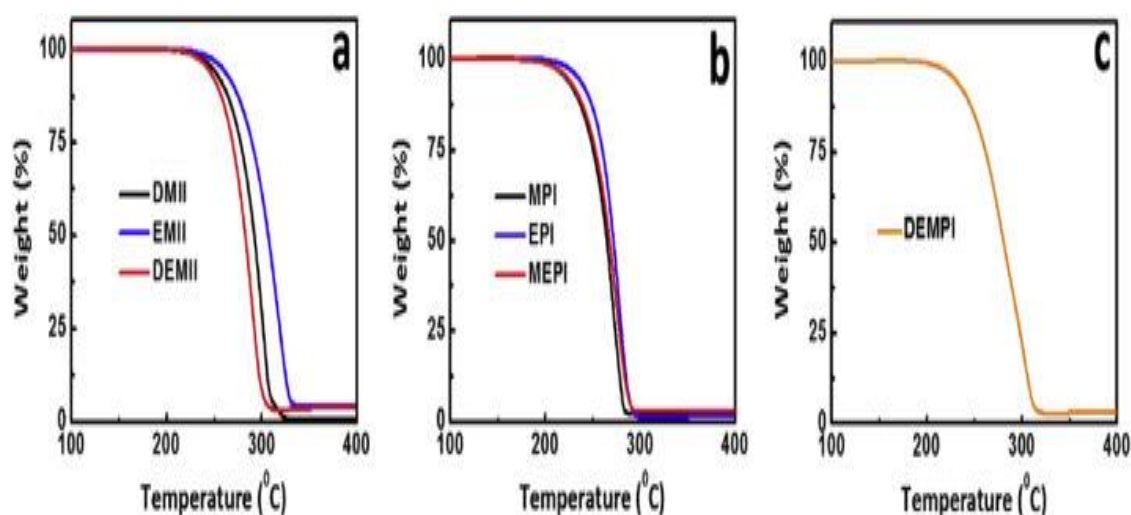
Οι Pengfei et al. (2019) δημιούργησαν **ευτηκτικό άλας πολλαπλών συστατικών** με ανάμιξη τεσσάρων κοινών ΙΥ και απέδειξαν την επί πλέον υψηλότερη ιοντική αγωγιμότητα, από αυτές των μεμονωμένων ΙΥ. Στην εικόνα 46 παρουσιάζεται η παρασκευή του άλατος DEMPI από τα συστατικά του: αρχικά το ιωδιούχο 1,3-διμεθυλιμιδαζόδιο (DMII) και το ιωδιούχο 1-αιθυλο-3-μεθυλιμιδαζόλιο (EMII) δημιουργούν το DEMII. Το ιωδιούχο μεθυλοπυριδίνιο (MPI) και το ιωδιούχο αιθυλοπυριδίνιο (EPI) δημιουργούν το MEPI. Τελικά το ευτηκτικό άλας DEMPI, σχηματίστηκε από ίση μοριακή αναλογία DMII, EMII, MPI και EPI και ανάμιξη τους κάτω από θερμική πλάκα στους 70°C για 30 λεπτά. Η έρευνα έδειξε ότι το **DEMPI** εμφανίζει **εξαιρετική ιοντική αγωγιμότητα** σε σύγκριση με τα συστατικά που το αποτελούν.



*Εικόνα 46: Διαδικασία κατασκευής ευτηκτικού άλατος DEMPI σαν ηλεκτρολύτης (Pengfei, et al., 2019)*

Στην ίδια έρευνα, η εικόνα 47 δείχνει τον **έλεγχο της θερμικής σταθερότητας** των ΙΥ και των αλάτων τους με TGA. Στο (a) φαίνεται ότι δεν υπάρχει απώλεια βάρους για DMII, EMII και του DEMII μέχρι θερμοκρασίας 220°C. Δείχνει επίσης ότι **η ανάμιξη έχει μικρή επίδραση στη σταθερότητα του ΙΥ (DEMI) που παράγεται.** Αυτή η **υψηλή θερμική σταθερότητα συμβάλλει στην προετοιμασία των**

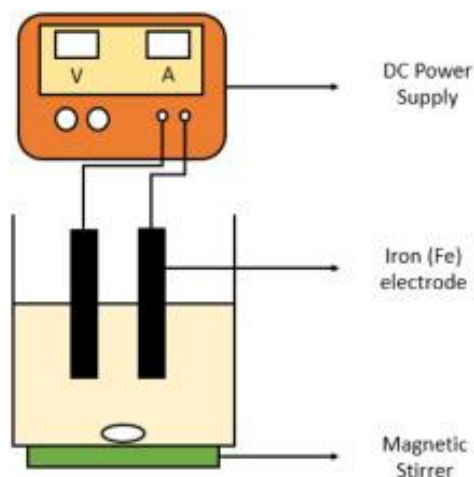
ανθεκτικών DSSCs. Παρόμοια, στο (b) τα βάρη των MPI, EPI και MEPI δεν αλλάζουν έως ότου η θερμοκρασία φτάσει στους 185°C. Για το DEMPI στο (c), παραμένει σταθερό για τη θερμοκρασία μέχρι τους 195°C και σταματά να αποσυντίθεται στους 328°C. Συμπερασματικά, **όλα τα ΙΥ που δημιουργήθηκαν** σε αυτή την εργασία είναι **κατάλληλα** για χρήση ως **θερμικά σταθεροί ηλεκτρολύτες** σε DSSCs (Pengfei, et al., 2019).



*Εικόνα 47: Καμπύλες TGA των (a) DMII, EMII και DEMII (b) MPI, EPI και MEPI (c) DEMPI (Pengfei, et al., 2019)*

Οι περισσότερες έρευνες των ΙΥ στα ηλιακά κύτταρα, τα προβάλλουν σαν ηλεκτρολύτη, ενώ πολύ λίγες μελέτες έχουν γίνει ως προς την ηλεκτροχημική σταθερότητα τους. Σε μία μελέτη, αποδείχθηκε ότι το δις (τριφθορομεθυλο-σουλφονυλ) ιμίδιο 1-αιθυλ-3-μεθυλιμιδαζολίου [EMIM][N(Tf)<sub>2</sub>] είναι **καλός ηλεκτρολύτης** για χρήση σε DSSC λόγω της αμελητέας υποβάθμισής του, που δείχνει την **υψηλή ηλεκτροχημική του σταθερότητα σε τάση από 1V έως 10V**. Συγκεκριμένα 10 ppm [EMIM][N(Tf)<sub>2</sub>] χρησιμοποιήθηκαν για να προσδιοριστεί το παράθυρο ηλεκτροχημικής σταθερότητας του, με τη μέθοδο ηλεκτροοξειδωσης, σε διαφορετική τάση (1V, 2V, 4V, 6V, 8V και 10V). Για κάθε τάση, ο χρόνος ορίστηκε στα 5, 10, 15, 30 και 60 min. Όπως φαίνεται στην εικόνα 48, χρησιμοποιήθηκε τροφοδοσία συνεχούς ρεύματος (DC), με ηλεκτρόδιο σιδήρου (Fe) και μαγνητικός αναδευτήρας για την ανάδευση του διαλύματος καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. **Η υψηλή ηλεκτροχημική σταθερότητα του [EMIM][N(Tf)<sub>2</sub>] από 1V έως 10V αποδόθηκε**

στο αρκετά μεγάλο μήκος της αλκυλικής αλυσίδας του κατιόντος [EMIM]<sup>+</sup>. Επίσης το ανιόν αμιδίου [N(Tf)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>, καθώς οξειδώνεται σε σχετικά υψηλά ανοδικά δυναμικά, έχει σαν αποτέλεσμα την ευρεία σταθερότητα του ΙΥ (Lohmoh, Wirzal, Halim, Saad, & Foong, 2020).



*Εικόνα 48: Πειραματική διάταξη ηλεκτροοξείδωσης (Lohmoh, Wirzal, Halim, Saad, & Foong, 2020)*

### 2.3. Ιοντικά υγρά σε διεργασίες εκχύλισης και διαχωρισμού

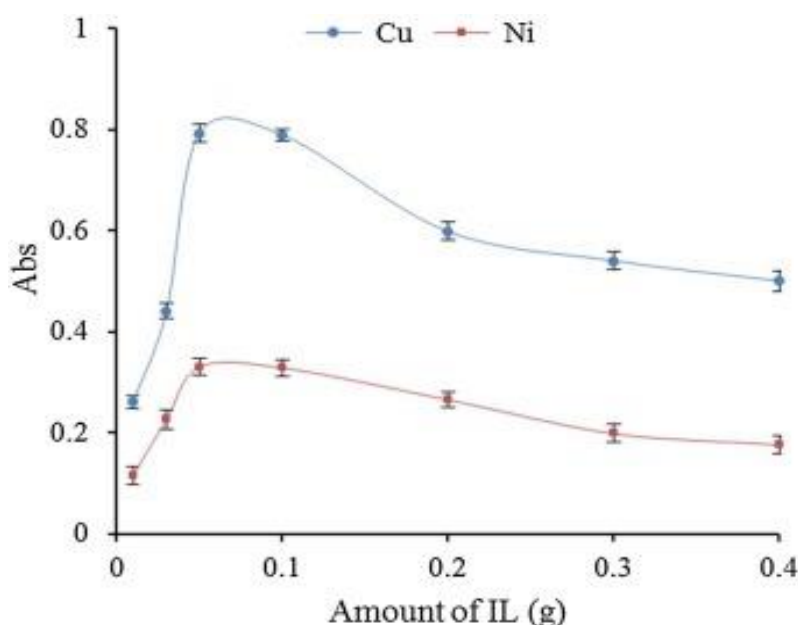
Οι διεργασίες εκχύλισης και διαχωρισμού θεωρούνται ως η ανάλυση διαφόρων συστατικών μεταξύ διαφορετικών συστημάτων διαλυτών προκειμένου να διαχωρίσουμε το συστατικό που μας ενδιαφέρει. Οι μέχρι τώρα συμβατικές διεργασίες χρειάζονται μεγαλύτερο χρόνο, χαμηλότερη απόδοση και πολλούς οργανικούς διαλύτες. Τα ΙΥ μπορούν να μας προσφέρουν βελτιωμένες εκχυλίσεις και διαχωρισμό των επιθυμητών συστατικών.

#### 2.3.1. Μικροεκχύλιση

Με τον όρο μικροεκχύλιση εννοούμε μια τεχνική εκχύλισης κατά την οποία ο όγκος της φάσης εκχύλισης είναι πολύ μικρός σε σχέση με τον όγκο του δείγματος.

Οι Adhami et al., (2020) στη μελέτη τους, ανέπτυξαν μια μέθοδο μικροεκχύλισης με βάση το ΙΥ φωσφορικό τετραβουτυλοφωσφόνιο ([TBP][PO<sub>4</sub>]) και την τεχνική

μικροεκχύλισης με διασπορά υγρού-υγρού (Dispersive Liquid Liquid Micro extraction, DLLME) για την προσυγκέντρωση και τον προσδιορισμό των ιόντων  $\text{Cu}^{2+}$  και  $\text{Ni}^{2+}$  από δείγματα φυτικών ελαίων. Η DLLME δεδομένου ότι βασίζεται στην κατανομή της ουσίας που μας ενδιαφέρει ανάμεσα σε δύο υγρούς διαλύτες που δεν αναμειγνύονται μεταξύ τους, υπερνικά πολλά μειονεκτήματα των παλαιών τεχνικών προετοιμασίας δειγμάτων. Είναι απλή, γρήγορη δεν χρειάζονται μεγάλες ποσότητες διαλυτών και εφαρμόζεται στον διαχωρισμό, την προσυγκέντρωση και τον προσδιορισμό οργανικών και ανόργανων ενώσεων σε διαφορετικά δείγματα. Η τεχνική IY-DLLME (Adhami, Asadollahzadeh, & Ghazizadeh, 2020) συνδυάστηκε με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης φλόγας (FAAS) για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των ιόντων  $\text{Cu}^{2+}$  και  $\text{Ni}^{2+}$  σε δείγματα φυτικών ελαίων σε ίχνη. Το  $[\text{TBP}][\text{PO}_4]$  χρησιμοποιήθηκε ως διαλύτης εκχύλισης αντικαθιστώντας τους συμβατικούς οργανικούς διαλύτες, ενώ το χλωροφόρμιο ( $\text{CHCl}_3$ ) επιλέχθηκε ως διαλύτης διασποράς. Στην εικόνα 49 απεικονίζεται η επίδραση της ποσότητας του  $[\text{TBP}][\text{PO}_4]$  από 10 έως 400 mg.



*Εικόνα 49: Επίδραση του  $[\text{TBP}][\text{PO}_4]$  στην απορρόφηση (Adhami, Asadollahzadeh, & Ghazizadeh, 2020)*

Η ελάχιστη ποσότητα του ΙΥ που χρειάστηκε ήταν 10 mg. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα της ίδιας εικόνας, αυξάνοντας την ποσότητα ΙΥ, η απορρόφηση (άξονας κατακόρυφος) των ιόντων  $\text{Cu}^{2+}$  και  $\text{Ni}^{2+}$  αρχικά αυξάνεται έως τα 50 mg και στη

συνέχεια άρχισε να μειώνεται, λόγω αύξησης της ποσότητας της κατακαθισμένης φάσης του IY. Όταν αυξάνεται η ποσότητα της κατακαθισμένης φάσης IY, αυξάνεται το ιξώδες του μίγματος IY-νερού. Όταν το ιξώδες του διαλύματος που αναρροφήθηκε στη φλόγα του φασματοφωτόμετρου ατομικής απορρόφησης αυξήθηκε, η νεφοποίηση ήταν ανεπαρκής και επομένως η απορρόφηση μειώθηκε. Συνεπώς **τα 50 mg** της [TBP][PO<sub>4</sub>] επιλέχθηκαν ως **η καλύτερη ποσότητα για την απορρόφηση** των ιόντων Cu<sup>2+</sup> και Ni<sup>2+</sup>. Η μέθοδος IY-DLLME-FAAS είναι απλή, γρήγορη και φθηνή (Adhami, Asadollahzadeh, & Ghazizadeh, 2020).

Σε άλλη έρευνα, τα σύνθετα σταγονίδια που δημιουργήθηκαν από τις αλληλεπιδράσεις του IY, βρωμιούχο3-μέθυλ-1-(δωδεκυλοξυκαρβονυλομεθύλιο) ιμιδαζόλιο (C<sub>12</sub>EMeImBr) και του υδροτροπικού φαρμάκου, σαλικυλικού νατρίου (NaSal) έδειξαν εξαιρετική ικανότητα επιλεκτικής δέσμευσης των χρωστικών και του αντιμικροβιακού, αντιφλεγμονώδους, αντιοξειδωτικού, αντικαρκινικού φαρμάκου, κουρκουμίνη, συνεπώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν αποτελεσματικά ως μικροεκχυλιστικά (Shah & Malek, 2021).

### 2.3.2. Διάλυση του ξύλου

Η κυτταρίνη, η λιγνίνη και η λιγνοκυτταρίνη, είναι οι πιο άφθονες πηγές βιομάζας και προέρχονται κυρίως από τα φυτά. Είναι υλικά άφθονα διαθέσιμα, ανανεώσιμα, πλήρως βιοδιασπώμενα και άριστα βιοσυμβατά. Έτσι, η αποτελεσματική και φιλική προς το περιβάλλον χρήση κυτταρίνης, λιγνίνης και λιγνινοκυτταρίνης όχι μόνο μειώνει την εξάρτηση από ορυκτές πηγές ενέργειας αλλά προστατεύει και το περιβάλλον μας.

**Η κυτταρίνη, το πιο άφθονο βιοπολυμερές, έχει πολλές σημαντικές φυσικές ιδιότητες, όπως θερμική και χημική σταθερότητα, βιοσυμβατότητα και βιοαποδομησιμότητα, καθώς και αδιαλυτότητα στο νερό και στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες. Για την επεξεργασία της κυτταρίνης, χρησιμοποιούνται δισουλφίδιο του άνθρακα (τοξικό), N-μεθυλμορφολίνη-N-οξείδιο (πιο αποδεκτό από το περιβάλλον) και διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO), διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) και διμεθυλακεταμίδιο (DMAc) σε συνδυασμό με χλωριούχο λίθιο (Williamson & McCormick, 1998).**

Το 2002 οι Swatloski et al., ανακάλυψαν την ικανότητα ορισμένων ΙΥ να διαλύουν την κυτταρίνη, με αποτέλεσμα να ξεκινήσει ένα νέο και πολύ σημαντικό ερευνητικό πεδίο. Πρόσφατα, **τα νέα φιλικά προς το περιβάλλον ΙΥ** βρέθηκε ότι μπορούν να διαλύουν αποτελεσματικά την κυτταρίνη, τη λιγνίνη και τη λιγνοκυτταρίνη, παρέχοντας μια ευέλικτη και συναρπαστική πλατφόρμα για την επεξεργασία αυτών των ανανεώσιμων πόρων βιομάζας φυτών. Διάφορα υλικά με βάση την κυτταρίνη, όπως ίνες, μεμβράνες, υδρογέλες (hydrogels), πολλά σύνθετα υλικά και παράγωγα, δημιουργήθηκαν με επιτυχία και αποτελεσματικά, χρησιμοποιώντας ΙΥ **ως άμεσους διαλύτες και ως διαλύτες στη διαδικασία διάλυσης-αναγέννησης** (Xia, et al., 2020).

Υπάρχουν **τέσσερα κατιόντα ιμιδαζολίου** που χρησιμοποιούνται πιο συχνά **για τη διάλυση ξύλου και κυτταρίνης**: 1-αιθυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο ([EMIM]), 1-βουτυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο ([BMIM]), 1-αλλυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο ([AMIM]), και 1-βενζυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο ([BnMIM]). Η βασική διαφορά τους είναι ο υποκαταστάτης στη θέση N1 στον δακτύλιο ιμιδαζολίου. Τα ΙΥ χωρίς υποκαταστάτη σε αυτή τη θέση, δηλ. [HMIM] όπου το H είναι το υδρογόνο, τείνουν να είναι όξινα. Έρευνες έδειξαν (Pang, Liu, Zhang, Wu, & Sun, 2013) ότι τα ιοντικά υγρά [EMIM] και [BMIM] είναι καλύτεροι διαλύτες για την κυτταρίνη από τα ιοντικά υγρά [AMIM] και [BnMIM] λόγω της υδροφοβίας που εισάγεται στον δακτύλιο ιμιδαζολίου από τις ομάδες αλλυλίου και βενζυλίου. Αντίθετα, το [AMIM] και το [BnMIM] είναι καλύτεροι διαλύτες λιγνίνης λόγω της αλληλεπίδρασης πi-πi της αλλυλομάδας και της βενζυλομάδας με τους φαινολικούς δακτυλίους της λιγνίνης. **Το είδος του ανιόντος** έχει επίσης μεγάλη σημασία στην **ικανότητα διάλυσης**. Λόγω της μεγάλης βασικότητάς του, **το οξικό ανιόν [OAc] μπορεί να σπάσει αποτελεσματικά τους δεσμούς υδρογόνου και συνεπώς διαλύει καλύτερα το ξύλο** σε σύγκριση με το ανιόν χλωρίου [Cl] (Vo, Kim, Ahn, Kim, & Lee, 2011). Διαλύει επίσης περισσότερο τη λιγνίνη από ότι το ανιόν χλωρίου. **Το μυρμηκικό [OF] ανιόν έδειξε την ίδια ισχύ του οξικού στη διάλυση της λιγνίνης αλλά μεγαλύτερη ισχύ στη διάλυση ημικυτταρινών.** Στην ίδια έρευνα αναφέρεται η επίδραση του κατιόντος και ιδιαίτερα του ανιόντος στο ιξώδες του ιοντικού υγρού. Τα ιοντικά υγρά **με χαμηλότερο ιξώδες** τείνουν να έχουν **μεγαλύτερη ισχύ διαλυτοποίησης** στο ξύλο και την κυτταρίνη. Βέβαια και η **αύξηση της θερμοκρασίας που μειώνει επίσης το ιξώδες** του ιοντικού υγρού, **ενισχύει την περαιτέρω διάλυση.**

Αρκετές μελέτες έδειξαν ότι **η παρουσία νερού μείωσε τη διαλυτότητα της κυτταρίνης** στα IY, επειδή το νερό **ανασχηματίζει το δεσμό υδρογόνου** της κυτταρίνης (Ding, et al., 2012). Παρόμοια συμπεριφορά αναφέρθηκε για ορισμένους οργανικούς διαλύτες. Από την άλλη πλευρά, η προσθήκη νερού σε ιοντικά υγρά **διευκόλυνε τη διάλυση και τον αποπολυμερισμό της λιγνίνης, τη διάλυση ημικυτταρινών** (Shi, et al., 2014) και την υδρόλυση του συμπλόκου λιγνίνης-υδατάνθρακα, που **βοήθησε στη διάσπαση του ξύλου**.

Γενικά **τα πιο συνήθη χρησιμοποιούμενα IY** για την διάσπαση του ξύλου ήταν τα [EMIM][OAc], [AMIM][Cl] και [BMIM][Cl]. Το [EMIM][OAc] ήταν ισχυρότερο από το [AMIM][Cl], το οποίο ήταν πιο ισχυρό από το [BMIM][Cl] (Xie, et al., 2015). Σε λίγες περιπτώσεις, προστέθηκε DMSO για την περαιτέρω αποσύνθεση του ξύλου.

Επίσης μπορεί να γίνει **κλασματοποίηση** του ξύλου και στη συνέχεια τα μεμονωμένα πολυμερή του (κλάσματα) μπορούν να χρησιμοποιηθούν χωριστά ή μαζί για ορισμένες εφαρμογές. Έτσι η κυτταρίνη και οι ημικυτταρίνες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για παραγωγή βιοαιθανόλης, προϊόντων πυρόλυσης και συνθετικών σύνθετων ξύλου, ενώ η λιγνίνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή συγκολλητικών και φαινολικών ενώσεων (Barta, Warner, Beach, & Anastas, 2014). Διαφορετικές μελέτες έχουν δείξει ότι **η διάλυση των ημικυτταρινών και της κυτταρίνης επηρεάζεται κυρίως από το ανιόν, ενώ η διάλυση της λιγνίνης επηρεάζεται τόσο από το κατιόν όσο και από το ανιόν**.

Προκειμένου να γίνει η κλασματοποίηση και η περαιτέρω επεξεργασία του ξύλου απαραίτητη είναι **η υγροποίηση** του. Το 2006, οι Honglu και Teijun απέδειξαν ότι τα IY, εκτός από τις πράσινες ιδιότητές τους, μπορούν να είναι καλύτεροι παράγοντες υγροποίησης του ξύλου από τη φαινόλη/θειικό οξύ (Honglu & Tiejun, 2006).

Επί πλέον κατά την πολτοποίηση του ξύλου, η κυτταρίνη αφαιρείται με τη μορφή ινών πάχους 20-40 μm, στη συνέχεια οι ίνες μπορούν να μετατραπούν σε **νανοκυτταρίνη**, η οποία μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην αυτοκινητοβιομηχανία, στην διήθηση του νερού, στην φαρμακευτική σύνθεση, στα ηλεκτρονικά, κ.λπ. (Abushammala & Mao, 2020). Ειδικότερα **οι νανοκρύσταλλοι κυτταρίνης (CNCs)** είναι νανοσωματίδια από κυτταρίνη, που μοιάζουν με ράβδο πάχους 3–10 nm και μήκος μερικές εκατοντάδες nm. Εξάγονται με υδρόλυση των άμορφων περιοχών της κυτταρίνης με χρήση ισχυρών οξέων, όπως το H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, μια διαδικασία που ήδη

εφαρμόζεται στη βιομηχανία και έχει σοβαρά μειονεκτήματα, όπως την ανάγκη επεξεργασίας των λυμάτων και χαμηλή απόδοση CNC, περίπου 20–40% (g CNCs/g κυτταρίνη). Οι περισσότερες από τις αναφορές στη βιβλιογραφία επικεντρώθηκαν στη χρήση του ήπια όξινου ΙΥ, όξινου θειικού 1-βουτυλ-3-μεθυλιμιδαζολίου [BMIM][HSO<sub>4</sub>] (Reyes, et al., 2019). Μια άλλη μορφή νανοκυτταρίνης, **τα νανοϊνίδια κυτταρίνης (CNFs)**, είναι ίνες νανοσωματιδίων με μορφή σπαγγέτι, πάχους 5–30 nm και μήκος λίγων μm. Οι Mao et al., (2017) έχουν αναφέρει ότι η ιμιδαζόλη μπορεί να δημιουργεί ίνες κυτταρίνης για να παράγει CNFs και να υδρολύει τις άμορφες περιοχές της κυτταρίνης για να απελευθερώσει τους CNCs όταν αναμιγνύεται με νερό.

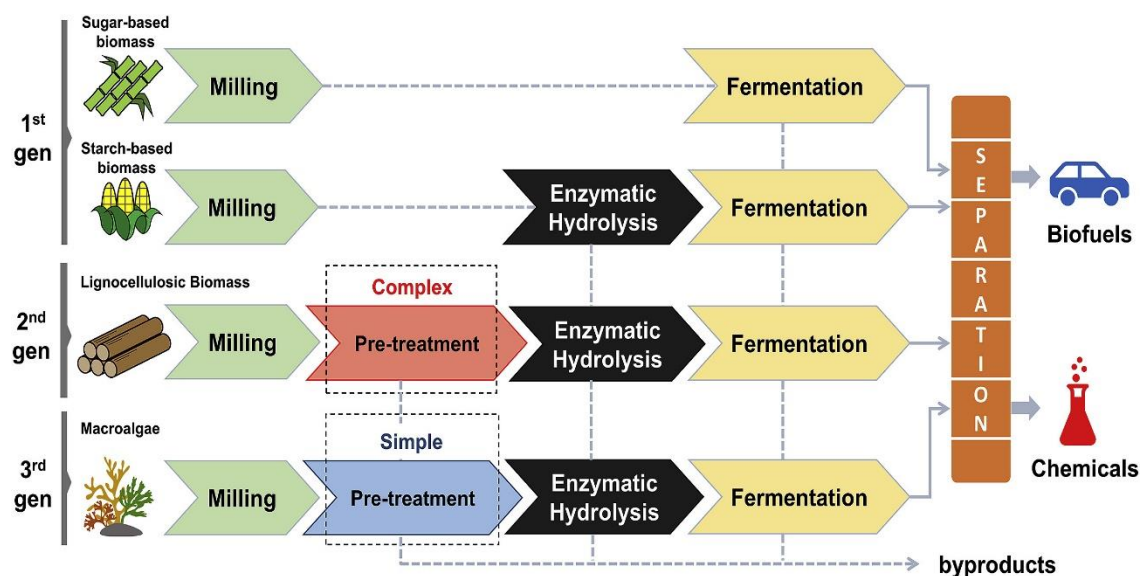
Πολλές μελέτες αναφέρουν την **ανακύκλωση ιοντικών υγρών** κατά τη διάλυση ή την επεξεργασία του ξύλου, με εξάτμιση όλων των συνδιαλυτών και αντιδιαλυτών που προστέθηκαν μετά τον διαχωρισμό των κλασμάτων ξύλου, **επειδή ακριβώς τα ΙΥ δεν θα εξατμιστούν στις τυπικές θερμοκρασίες ξήρανσης**. Κάτω από υψηλές θερμοκρασίες διάλυσης, το ξύλο θα μπορούσε να διασπαστεί και θα μπορούσαν να δημιουργηθούν μονομερή, τα οποία δεν μπορούν να αναγεννηθούν από το ΙΥ (MaO, Osorio-Madrado, & Laborie, 2013). Τελικά, η ελάττωση της θερμοκρασίας διάλυσης του ξύλου, εάν είναι δυνατόν, συνιστάται για την καταστολή της αποικοδόμησης τόσο του ξύλου όσο και του ΙΥ.

### 2.3.3. Εξόρυξη βιομάζας

Η αναζήτηση ανανεώσιμων και φθηνών πηγών ενέργειας με ελάχιστες επιπτώσεις στο περιβάλλον έχει στρέψει την έρευνα στη βιομάζα. Όταν λέμε βιομάζα γενικά αναφερόμαστε σε οποιαδήποτε οργανική ύλη που προέρχεται από χερσαία (γεωργική, βιομηχανική κ.λπ.) και υδρόβια χλωρίδα. Η 1<sup>η</sup> γενιά βιομάζας (Weldemhret, et al., 2020) για την παραγωγή βιοκαυσίμων (βιοαιθανόλη, βιοβουτανόλη και βιοντίζελ) μέσω απλής διαδικασίας βιοδιυλιστηρίου, όπως φαίνεται στην εικόνα 50, χρησιμοποιεί πρώτη ύλη από ζάχαρη ή άμυλο, δηλαδή ζαχαροκάλαμο, σιτάρι, κριθάρι κ.λπ. Η 2<sup>η</sup> γενιά είναι η λιγνοκυτταρινική βιομάζα δηλαδή εκείνη που προέρχεται από ξυλώδη φυτά που περιέχουν κυτταρίνη, ημικυτταρίνη, πηκτίνη και λιγνίνη. Λόγω της παρουσίας της λιγνίνης τα υλικά αυτά είναι πιο ανθεκτικά στην προκατεργασία και όπως φαίνεται στην εικόνα 50 απαιτείται ένα επιπλέον σύνθετο



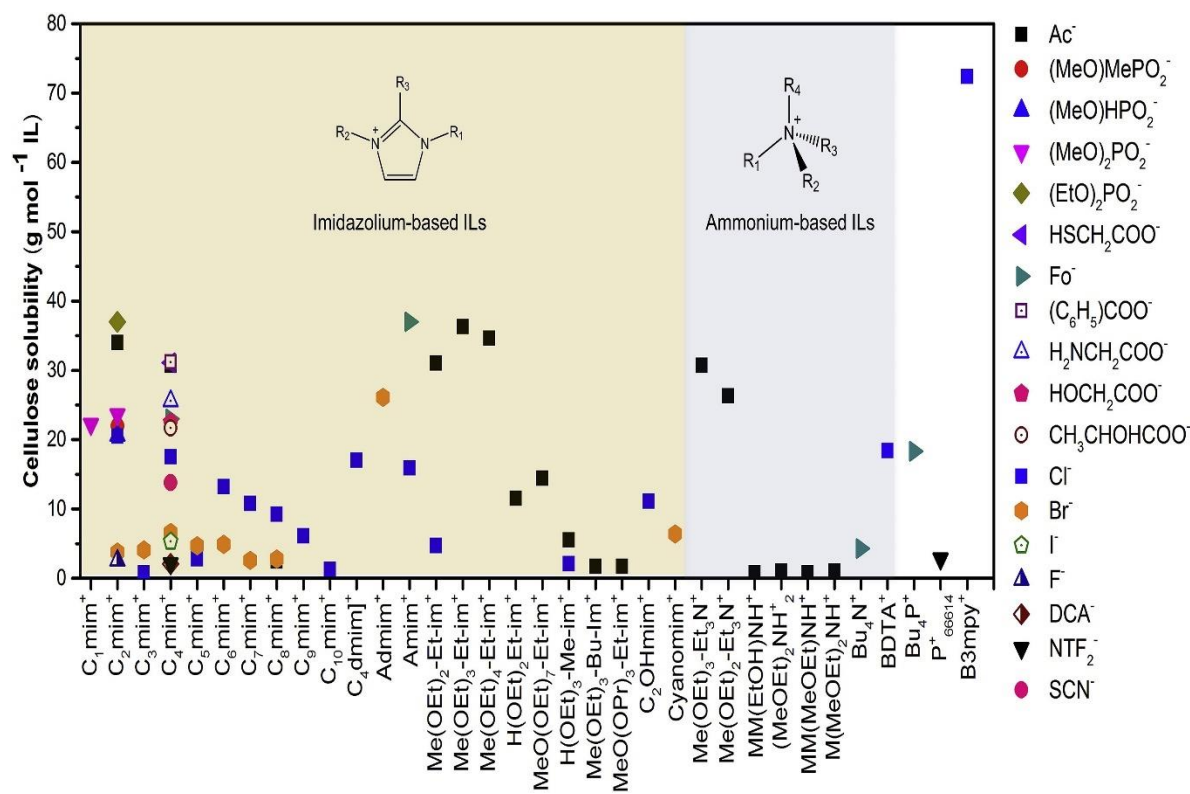
(complex) στάδιο, άρα επιπρόσθετο κόστος. Η άλλη εναλλακτική, η βιομάζα 3ης γενιάς από το θαλάσσιο περιβάλλον (τα μακροφύκη ή φύκια) έχει πολλά πλεονεκτήματα από τις δύο άλλες γενιές, καθώς δεν απαιτεί γεωργική γη, ούτε ανταγωνίζεται τις καλλιέργειες τροφίμων, έχει υψηλό ρυθμό παραγωγής βιομάζας, υψηλή περιεκτικότητα σε υδατάνθρακες και ελάχιστη ή καθόλου λιγνίνη. Επίσης τα μακροφύκη δεν καταναλώνουν γλυκό νερό αφού αναπτύσσονται σε αλμυρά νερά και είναι οικολογικά αφού δεν απαιτούν την κατανάλωση χημικών λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων. Τέλος διαθέτουν μεγάλη φωτοσυνθετική δραστηριότητα, επειδή έχουν υψηλή ικανότητα δέσμευσης διοξειδίου του άνθρακα (CO<sub>2</sub>).



*Εικόνα 50: Διάγραμμα διαδικασιών βιοδιωλιστηρίων βιομάζας σε βιοκαύσιμα και χημικά (Weldemhret, et al., 2020)*

Οι Badgujar and Bhanage (2015) στην έρευνα τους ονομάζουν τα ΙΥ ως «**διαλύτες σχεδιασμού**» και εξυψώνουν την ικανότητα τους να διαλύουν αποτελεσματικά βιοπολυμερή διαφορετικών πολικιοτήτων και δομών κάτω από ήπιες συνθήκες αντίδρασης. Σε αντίθεση με τους συμβατικούς οργανικούς διαλύτες, τα ΙΥ έχουν αμελητέα τάση ατμών και έτσι είναι **φιλικά προς το περιβάλλον** καθώς μειώνουν τον κίνδυνο έκθεσης σε τοξικούς ατμούς. Μπορούν επίσης **να ανακτηθούν και να επαναχρησιμοποιηθούν** μέσω απόσταξης σε υψηλή θερμοκρασία και χαμηλή πίεση. Στην εικόνα 51 στον κατακόρυφο άξονα παριστάνεται η διαλυτότητα της κυτταρίνης σε συνάρτηση με διαφορετικά ζεύγη κατιόντων-ανιόντων των ΙΥ. Συγκεκριμένα, για τα ΙΥ με κατιόν το ιμιδαζόλιο και το αμμώνιο, τα πιο αποτελεσματικά ανιόντα είναι

τα Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, το μυρμηκικό Fo<sup>-</sup> και το οξικό Ac<sup>-</sup>. Ακόμη, τα αρωματικά κατιόντα ιμιδαζολίου και πυριδινίου της εικόνας 51 (στο μπεζ τμήμα) με ανιόν Cl<sup>-</sup> ή Ac<sup>-</sup> αποτελούν τα καλύτερα ΙΥ για διάλυση βιομάζας υποδεικνύοντας ότι η **αρωματικότητα αποτελεί προϋπόθεση για την αποτελεσματική διάλυση της βιομάζας**. Αυτό το φαινόμενο διευκρινίστηκε με προσομοίωση μοριακής δυναμικής.



Εικόνα 51: Διαλυτότητα κυτταρίνης ως συνάρτηση διαφορετικών ζευγών κατιόντων-ανιόντων (Weldemhret, et al., 2020)

Συγκεκριμένα αποδείχθηκε (Li, et al., 2017) ότι η **κυτταρίνη διαλύθηκε μόνο στα ΙΥ που περιείχαν κατιόντα με έναν ακόρεστο ετεροκυκλικό δακτύλιο**. Αυτό προκύπτει από δύο λόγους. Ο ένας οφείλεται στη δομή: η μετατόπιση ηλεκτρονίων π του ακόρεστου ετεροκυκλικού δακτυλίου έχει σαν αποτέλεσμα το κατιόν να αλληλεπιδρά πιο ενεργά με την κυτταρίνη και προσφέρει περισσότερο χώρο για τα οξικά ανιόντα να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου με την κυτταρίνη. Ο άλλος λόγος σχετίζεται με το δυναμικό αποτέλεσμα: ο μεγάλος κορεσμένος ετεροκυκλικός δακτύλιος του κατιόντος έχει ως αποτέλεσμα μια αργή μεταφορά (διάχυση) τόσο των κατιόντων όσο και των ανιόντων, κάτι που δεν ευνοεί τη διάλυση της κυτταρίνης.

Οι Weldemhret et al., αναφέρουν ότι **IY με μικρότερο κατιόν** (μεθυλ/αιθυλ/βουτυλ), αλλά **μεγαλύτερο μήκος πλευρικής αλυσίδας αλκυλίου μειώνει το ιξώδες του IY**, με αποτέλεσμα να έχουμε **υψηλότερη απόδοση διάλυσης βιομάζας**. Επίσης όταν το κατιόν του IY φέρει ως **λειτουργική ομάδα αιθέρα αυξάνεται η ικανότητα διάλυσης βιομάζας καθώς πάλι μειώνεται το ιξώδες του IY**.

Τελικά τα μικροφύκη που υπέστησαν απλή προκατεργασία (simple pre-treatment) με IY, σύμφωνα με την εικόνα 50, αφού ανασυστάθηκαν πέρασαν στο επόμενο στάδιο της ενζυματικής υδρόλυσης (enzymatic hydrolysis) για την παραγωγή μονοσακχαριτών. Στην όλη διαδικασία το [C<sub>4</sub>mim][Ac] (οξικό 1-βουτυλ-3-μεθυλ-ιμιδαζόλιο) αποδείχθηκε ως ο καλύτερος διαλύτης βιομάζας.

Τα μικροφύκη είναι μονοκύτταροι μικροοργανισμοί που ζουν και αναπτύσσονται σε θαλασσινό αλλά και σε γλυκό νερό. Ο άνθρωπος έχει καλλιεργήσει μικροφύκη όπως **η σπιρουλίνα** για τις θεραπευτικές τους ιδιότητες. Επίσης, τα μικροφύκη περιέχουν διάφορες πολύτιμες βιοδραστικές ενώσεις που προέρχονται από τα κύτταρά τους, όπως λιπίδια, πρωτεΐνες, υδατάνθρακες, καροτενοειδή και βιταμίνες.

Βιοπροϊόν	Είδη μικροφυκών	ΙΙ
Λιπίδιο	<i>N. oleoabundans</i>	Μεθυλθειικό 1-βουτυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο
Λιπίδιο	<i>N. oculata</i>	Χλωριούχο τετρακίς(υδροξυμεθυλ)φωσφόνιο
Λιπίδιο	<i>Chlorella</i> , <i>Chlorococcum</i> sp. και <i>Nannochloropsis oculata</i>	Εξαιτική βουτυρολακτόμη
Λιπίδιο	<i>C. vulgaris</i>	Τριφθορομεθανοσουλφονικό 1-βουτυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο
Λιπίδιο	<i>Chlorella sorokiniana</i> , <i>Nannochloropsis salina</i> και <i>Galdieria sulphuraria</i>	όξινο θειικό 1-βουτυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο
Λιπίδιο	<i>C. vulgaris</i>	θειοκυανικό 1-αιθυλ-3-μεθυλ-ιμιδαζόλιο, όξινο θειικό 1-αιθυλ-3-μεθυλ-ιμιδαζόλιο,
Μεθυλεστέρας λιπαρού οξέος	<i>C. vulgaris</i>	Αιθυλθειικό 1-αιθυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο
DHA	<i>Thraustochytrium</i> sp.	Αιθυλθειικό 1-αιθυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο, προπιονικό τετραβουτυλοφωσφόνιο
DHA	<i>Aurantiochytrium</i> sp.	Εξαιτική χλωριούχος σίδηρος (III), μίγμα οξικού 1-αιθυλ-3-μεθυλιμιδαζολίου
Υδατάνθρακες και λιπίδια	<i>C. vulgaris</i> και <i>S. platensis</i>	L-αργινινική χολίνη
Γλυκόζη, αραβινόζη και πρωτεΐνη	<i>I. galbana</i>	Χλωριούχο 1-μεθυλ-3-οκτυλιμιδαζόλιο
Πρωτεΐνη	<i>C. vulgaris</i>	2-υδροξυ-3-μορφολινοπροπιοσουλφονικό χολίνιο
C-φυκοκυσίνη	<i>S. platensis</i>	Βρωμιούχο 1-οκτυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο
Ασταξανθίνη	<i>H. pluvialis</i>	Δι-βουτυλοφωσφορικό 1-αιθυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο

**Πίνακας 5: Βιοπροϊόντα από μικροφύκη χρησιμοποιώντας IY (Tan, et al., 2020)**

Οι Tan et al. (2020) ερεύνησαν τις προηγμένες τεχνολογίες εκχύλισης που χρησιμοποιούν ΙΥ ως εκχυλιστικούς διαλύτες για την εξαγωγή λιπιδίων, υδατανθράκων, πρωτεϊνών και άλλων βιοδραστικών ενώσεων από τα μικροφύκη. Ο πίνακας 5 στην 1<sup>η</sup> στήλη μας δείχνει τα βιοπροϊόντα που μπορούμε να πάρουμε από τα μικροφύκη της 2<sup>ης</sup> στήλης, ενώ στην 3<sup>η</sup> στήλη φαίνεται το αντίστοιχο ΙΥ που χρησιμοποιείται ως εκχυλιστικός διαλύτης. Στη συνέχεια τα βιοπροϊόντα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε μεγάλης κλίμακας παραγωγή βιοκαυσίμων, πρόσθετων τροφίμων και συμπληρωμάτων διατροφής. Σύμφωνα με την ίδια έρευνα από τα λιπίδια των μικροφυκών μπορεί να παραχθεί **το βιοντίζελ και συμπληρώματα διατροφής** ενώ από τους υδατάνθρακες **βιοαιθανόλη και βουτανόλη**. Επίσης η **σπιρουλίνα** έχει κυκλοφορήσει στην αγορά **σαν συμπλήρωμα πρωτεΐνης** για ανθρώπινη κατανάλωση και **τα καροτενοειδή** που ανήκουν στις βιοδραστικές ενώσεις **είναι γνωστά για τις αντιοξειδωτικές τους ιδιότητες**.

## 2.4. Ιοντικά υγρά στις βιομηχανίες

Οι βιομηχανίες πάντοτε επιθυμούν καλύτερες, αποτελεσματικές και οικονομικές διαδικασίες για την παραγωγή διαφόρων προϊόντων με βελτιωμένη ποιότητα. Τα ιοντικά υγρά λόγω των συναρπαστικών ιδιοτήτων τους έχουν ήδη χρησιμοποιηθεί σε διάφορες βιομηχανίες και ειδικότερα στις βιομηχανίες καυσίμων.

### 2.4.1. Τεχνολογία ISOALKY

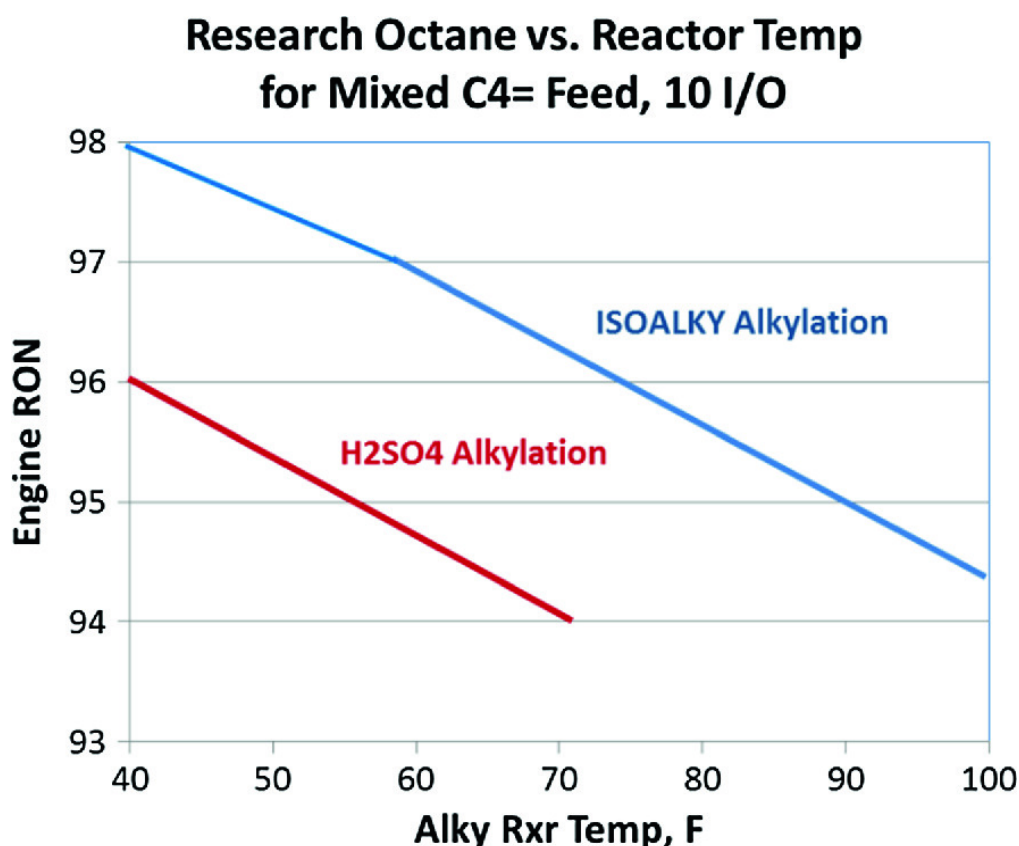
Σε όλο τον κόσμο, τα διυλιστήρια πετρελαίου παράγουν πάνω από δύο εκατομμύρια βαρέλια αλκυλικής βενζίνης την ημέρα ως μέρος της παραγωγής τους σε βενζίνη. Η αλκυλική βενζίνη είναι ένα επιθυμητό συστατικό ανάμειξης για βενζίνη κινητήρων με καθαρότερη καύση, με υψηλό αριθμό οκτανίων, χαμηλά επίπεδα θείου και αζώτου και σχεδόν μηδενική περιεκτικότητα σε ολεφίνες και αρωματικά.

Τα διυλιστήρια (Timken, Luo, Chang, Carter, & Cole, 2020) γενικά χρησιμοποιούν συμπυκνωμένο θειικό οξύ (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) ή υδροφθορικό οξύ (HF) ως καταλύτες για την παραγωγή αλκυλικής βενζίνης. Υπάρχουν πάνω από 300 μονάδες αλκυλίωσης παγκοσμίως. Τα μισά εργοστάσια χρησιμοποιούν τεχνολογίες αλκυλίωσης HF και τα

άλλα μισά τεχνολογίες  $H_2SO_4$  . Μόνο στις ΗΠΑ υπάρχουν περίπου 100 μονάδες αλκυλίωσης και περίπου 50 από αυτές χρησιμοποιούν τεχνολογίες αλκυλίωσης HF. **H Chevron** ανακάλυψε το 2004 στο στρατηγικό ερευνητικό της πρόγραμμα, ότι οι ΙΥ-καταλύτες είναι πολύ αποτελεσματικοί στην αλκυλίωση παραφίνης και έχουν πολλά πλεονεκτήματα απόδοσης σε σχέση με τις συμβατικές τεχνολογίες αλκυλίωσης. Οι περαιτέρω έρευνες οδήγησαν στην τεχνολογία ISOALKY η οποία χρησιμοποιεί έναν υπερσύγχρονο οικολογικό ιοντικό υγρό καταλύτη με βάση το χλωροαλουμίνιο. Πολύ μικρό μέρος άνυδρου συν-καταλύτη HCl προστίθεται επί τόπου μέσω ενός οργανικού χλωριδίου. **Το σύστημα καταλύτη ISOALKY αποτελείται από ένα άνυδρο καταλύτη οξέος Lewis με βάση το  $AlCl_3$  μαζί με ένα άνυδρο HCl Brønsted οξύ, δημιουργώντας έτσι χαρακτηριστικά ενός υπεροξέος.** Το ΙΥ έχει κατιόν αμμώνιο ή φωσφόριο ενώ το ανιόν, μπορεί να είναι  $AlCl_4^-$  ,  $Al_2Cl_7^-$  ,  $GaCl_4^-$  ,  $Ga_2Cl_7^-$  ή  $Ga_3Cl_{10}^-$  . Σε μια έρευνα διαπιστώθηκε ότι οι ιοντικοί υγροί καταλύτες που περιέχουν φωσφόριο (Martins, Nafis, & Bhattacharyya, 2015) και τα ιοντικά υγρά με βάση το χλωριούχο γάλλιο είναι πολύ αποτελεσματικά για την αλκυλίωση παραφίνης. Το China University of Petroleum δημιούργησε ένα σύνθετο ΙΥ καταλύτη που περιέχει  $CuCl$ , υδροχλωρικό τριαλκυλο-αμμώνιο και άνυδρο χλωριούχο αργίλιο για τη διαδικασία αλκυλίωσης παραφίνης και εμπορευματοποίησε την τεχνολογία στην Κίνα (Cui, et al., 2014).

**Η ελάχιστη τάση ατμών, η σταθερότητα για μακροχρόνια αποθήκευση και η χαμηλή διαλυτότητα του ΙΥ στον υδρογονάνθρακα που έχει σαν αποτέλεσμα τον εύκολο διαχωρισμό του από το προϊόν (υδρογονάνθρακα), είναι οι ιδιότητες που επιτρέπουν τον εύκολο χειρισμό του καταλύτη στο διωλιστήριο.** Επίσης **η επί τόπου ανάκτηση του ΙΥ καταλύτη** περιορίζει στο ελάχιστο την απώλεια του, έτσι ώστε να υπάρχουν **πολύ λιγότερες επιπτώσεις στο περιβάλλον**, σε σύγκριση με άλλες τεχνολογίες. Οι Smith et al., (1989) μέτρησαν την οξύτητα του διαλυμένου HCl σε ΙΥ, χλωροαργιλικό αιθυλομεθυλιμιδαζόλιο και βρέθηκε να είναι τουλάχιστον τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από την οξύτητα των συμβατικών καταλυτών αλκυλίωσης. Λόγω αυτής της **σημαντικά υψηλότερης δραστηριότητας του καταλύτη ISOALKY** από τους συμβατικούς όξινους καταλύτες, **χρησιμοποιείται πολύ μικρότερος όγκος καταλύτη και ο χρόνος παραμονής του στην διεργασία αλκυλίωσης είναι μικρότερος.** Με αυτό τον τρόπο **αποφεύγονται διακοπές λειτουργίας της εγκατάστασης και διάβρωση του εξοπλισμού**, όπως συμβαίνει σε συμβατικές εγκαταστάσεις αλκυλίωσης. Η τεχνολογία ISOALKY έχει **πλεονέκτημα**

δύο ερευνητικών αριθμών οκτανίων (Research Octane Number, RON) στο αλκυλικό προϊόν βενζίνης έναντι της τεχνολογίας  $H_2SO_4$ , όπως παρουσιάζεται στην εικόνα 52. Στον κατακόρυφο άξονα φαίνονται οι αριθμοί οκτανίων σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία του οριζόντιου άξονα, για μικτή τροφοδοσία ολεφινών  $C_4$ . Το υψηλότερο RON 98 μπορεί να επιτευχθεί με τεχνολογία ISOALKY σε θερμοκρασία αντιδραστήρα αλκυλίωσης  $40^\circ F$  ( $4,4^\circ C$ ).



*Εικόνα 52: Σύγκριση ερευνητικού αριθμού οκτανίου τεχνολογίας ISOALKY έναντι αλκυλίωσης  $H_2SO_4$  (Timken, Luo, Chang, Carter, & Cole, 2020)*

Κομβικής σημασίας στη διαδικασία αλκυλικής βενζίνης, ήταν η δημιουργία συμμαχίας της Chevron Corporation με την Honeywell UOP τον Μάρτιο του 2016, με σκοπό την άδεια χρήσης της τεχνολογίας ISOALKY στη βιομηχανία διύλισης. Αποτέλεσμα της συνεργασίας των δύο εταιριών ήταν η περαιτέρω βελτίωση της τεχνολογίας ISOALKY για μια εμπορικά οικονομική και βιώσιμη λύση στην αλκυλίωση της βενζίνης, σε σχέση με τις συμβατικές τεχνολογίες υγρών οξέων (Timken, Luo, Chang, Carter, & Cole, 2020).

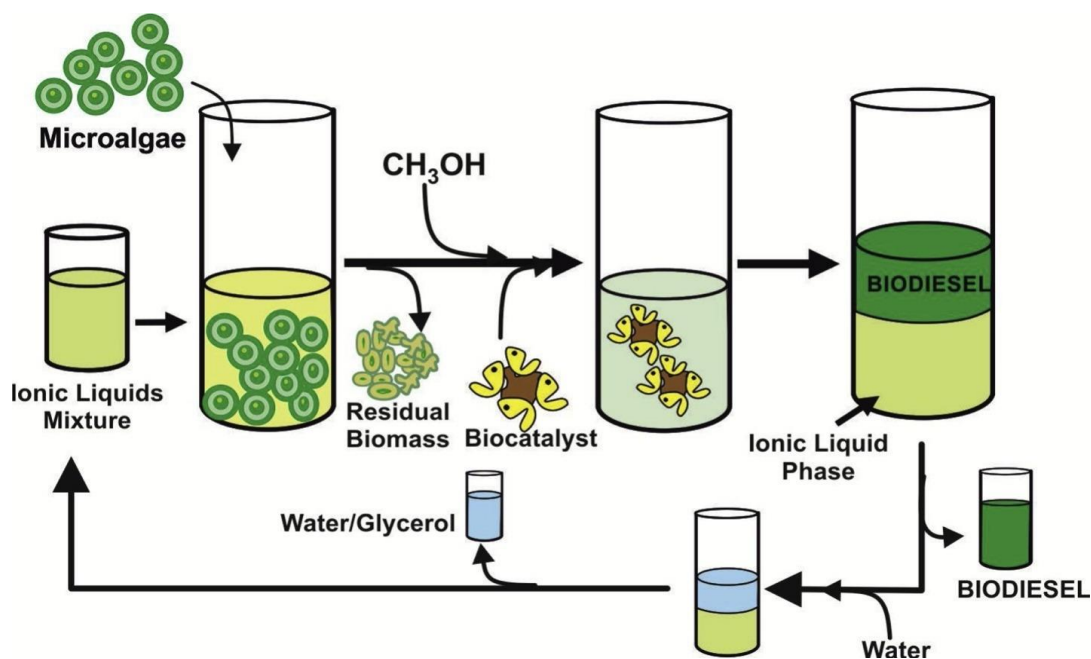
#### 2.4.2. Παραγωγή βιοντίζελ

Τα καύσιμα βιοντίζελ παράγονται απευθείας από ανανεώσιμες και βιώσιμες πρώτες ύλες ελαίων, όπως φυτικά έλαια και έλαια χαμηλής ποιότητας που δεν καταναλώνονται από τον άνθρωπο. Πρόκειται για μια πολύ σημαντική εναλλακτική λύση στο ντίζελ που παράγεται από ορυκτά καύσιμα, επειδή **ελαττώνεται** η εξάρτηση μας από αυτά, καθώς και η συνεχής αυξανόμενη ρύπανση του περιβάλλοντος.

Για την παραγωγή βιοντίζελ (Xie & Wang, 2021) πραγματοποιείται αντίδραση μετεστεροποίησης η οποία χρησιμοποιεί τριγλυκερίδια φυτικών ελαίων ή ζωικών λιπών, με αλκοόλη μικρού μοριακού βάρους, όπως μεθανόλη. Όξινοι καταλύτες που παίρνουν μέρος στην μετεστεροποίηση είναι το υδροχλωρικό οξύ (HCl) καιθειικό οξύ (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), με όλα τα **μειονεκτήματα** που τους συνοδεύουν, όπως ο χρονοβόρος διαχωρισμός, η διάβρωση του εξοπλισμού και η περιβαλλοντική ρύπανση. Οι Xie and Wang δημιούργησαν μαγνητικά σύνθετα υλικά με δομή πυρήνα-κελύφους, από νανοσωματίδια μαγνητίτη (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) με επίστρωση κελυφών διοξειδίου του πυριτίου (SiO<sub>2</sub>). Στη συνέχεια, σε αυτό το μαγνητικό νανοςύνθετο έγινε εμβολιασμός συμπολυμερισμού δύο IY, του όξινουθειικού 1-βινυλ-3-(3-σουλφοπροπυλ)ιμιδαζόλιου και του όξινουθειικού 1,4-βουτανοδιυλ-3,3'-δισ-1-βινυλιμιδαζόλιου και προέκυψε **στερεός καταλύτης με μεγαλύτερη οξύτητα και ισχυρότερο μαγνητισμό**. Η καταλυτική του δραστηριότητα ήταν αρκετά αποτελεσματική, για την παραγωγή βιοντίζελ, τόσο ως προς την μετεστεροποίηση σογιέλαιου όσο και προς την εστεροποίηση ελεύθερων λιπαρών οξέων. Στο τέλος, ο μαγνητικός καταλύτης μπορούσε **να ανακτηθεί** από έναν εξωτερικό μαγνήτη και **να ξανά χρησιμοποιηθεί για πέντε φορές** χωρίς σημαντική απώλεια δραστηριότητας.

Σε άλλη έρευνα (Lozano, et al., 2020) αναφέρεται η χρήση μίγματος IY για την άμεση εκχύλιση και βιοκαταλυτικό μετασχηματισμό ελαίου μικροφυκών σε βιοντίζελ, με ταυτόχρονη ανάκτηση των IY για περαιτέρω επαναχρησιμοποίηση. Αρχικά σαν καταλύτες χρησιμοποιήθηκαν αλκαλικοί καταλύτες όπως το KOH, για τη σύνθεση βιοντίζελ με μεθανόλυση τριγλυκεριδίων των μικροφυκών *Chlorella vulgaris* και *Chlorella protothecoides*. Όμως οι ανεπιθύμητες παρενέργειες του KOH (π.χ. σχηματισμός σαπουνιού) επέβαλε τη χρήση ενζύμων (λιπάσες) ως βιοκαταλύτες, οι οποίοι προσδίδουν μεγάλη καταλυτική δραστηριότητα και δίνουν λύση στο πρόβλημα που δημιουργήθηκε. Ωστόσο, το βασικό μειονέκτημα της χρήσης ενζύμων

είναι η δημιουργία δύο φάσεων που ευνοούν την άμεση αντίδραση της καταλυτικής πρωτεΐνης και της φάσης της μεθανόλης ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ), οδηγώντας σε απενεργοποίηση του βιοκαταλύτη. Στην εικόνα 53 φαίνεται η χρήση μίγματος ΙΥ που αποτελείται από το δις (τριφθορομεθυσουλφονυλ) ιμίδιο 1-μεθυλ-3-εξαδεκυλιμιδαζολίου ( $[\text{C}_{16}\text{mim}][\text{NTf}_2]$ ) και το χλωριούχο 1-βουτυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο ( $[\text{Bmim}][\text{Cl}]$ ), σε ανάμειξη με μικροφύκη για την αντίδραση με  $\text{CH}_3\text{OH}$ , παρουσία του βιοκαταλύτη λιπάση. Τα ΙΥ είναι κατάλληλα για τη διάλυση φυτικών ελαίων και μεθανόλης και την ανάπτυξη μέσων αντίδρασης που βασίζονται σε μία μόνο φάση, **αποφεύγοντας** την άμεση επαφή ενζύμου-μεθανόλης που έχει ως αποτέλεσμα **την απενεργοποίηση του βιοκαταλύτη**. Η απόδοση σύνθεσης βιοντίζελ ήταν **100%** σε 2 ώρες στους  $60^\circ\text{C}$ , ενώ το μίγμα ΙΥ ανακτήθηκε και επαναχρησιμοποιήθηκε περαιτέρω.



Εικόνα 53: Παραγωγή βιοντίζελ από μικροφύκη (Lozano, et al., 2020)

## 2.5. Ιοντικά υγρά στη δέσμευση άνθρακα

Οι εκπομπές διοξειδίου του άνθρακα ( $\text{CO}_2$ ), λόγω της χρήσης ορυκτών καυσίμων από τις μηχανές εσωτερικής καύσης, των βιομηχανιών, αυτοκινήτων κ.λπ. είναι συνεχώς αυξανόμενες και οδηγούν στην υπερθέρμανση του πλανήτη, μέσω του φαινομένου του θερμοκηπίου. Σύμφωνα με τη Διακυβερνητική Επιτροπή για την Κλιματική



Αλλαγή (Intergovernmental Panel on Climate Change, IPCC), προβλέπεται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια του εικοστού πρώτου αιώνα θα είναι μεταξύ 1,0° και 3,7°C (Anderson, Hawkins, & Jones, 2016).

Μία από τις λύσεις που προσφέρονται για να μειωθεί το CO<sub>2</sub> στην ατμόσφαιρα είναι η δέσμευση του άνθρακα και η αποθήκευσή του (Carbon Capture and Storage, CCS). Η CCS περιλαμβάνει την αποθήκευση του δεσμευόμενου από διάφορες διεργασίες CO<sub>2</sub>, σε υπόγεια γεωλογικά στρώματα που βρίσκονται σε βάθη πάνω από 1km. Εκεί επικρατούν υψηλές πιέσεις (100 atm και πάνω) με σκοπό να δίνουν πυκνότητες των 500kg/m<sup>3</sup> (Gibbins & Chalmers, 2008).

Οι μέθοδοι με τις οποίες μπορεί να δεσμευθεί το CO<sub>2</sub> από την ατμόσφαιρα είναι η **προ καύσης** (pre combustion), η **μετά την καύση** (post combustion) και η **δέσμευση άνθρακα στη διαδικασία καύσης με οξυγόνο** (oxyfuel combustion). Παρά τις σχετικές διαφορές οι τρεις μέθοδοι χρησιμοποιούν τις ίδιες τεχνικές για τον διαχωρισμό του CO<sub>2</sub>. Οι πιο συνήθεις τεχνικές είναι η **προσρόφηση**, η **απορρόφηση** και ο **διαχωρισμός με βάση τη μεμβράνη**.

Μεγάλη σημασία έχει η επιλογή ενός διαλύτη που δεν ρυπαίνει το περιβάλλον και δεν παράγει τοξικές ενώσεις. Η μονοαιθανολαμίνη (C<sub>2</sub>H<sub>7</sub>NO) είναι ο πιο συχνός διαλύτης που χρησιμοποιείται στη δέσμευση και αποθήκευση άνθρακα, ειδικά στη μέθοδο μετά την καύση. Όμως, (Okon, Wang, & Joel, 2017) η διαβρωτική του φύση και η τάση για προοδευτική μείωση της αποτελεσματικότητάς του, αποτρέπουν την εφαρμογή του σε ευρεία κλίμακα.

Τα ΙΥ είναι μια πολύ καλή επιλογή διαλύτη για δέσμευση άνθρακα. Ειδικότερα αυτά που περιέχουν **μια καρβοξυλική ομάδα είναι λιγότερο τοξικά**. Το ΙΥ οξικό 1-αιθυλ-3-μεθυλμιδαζόλιο, [Emim][Ac], (Gomez-Coma, Garea, & Irabien, 2016) όταν χρησιμοποιείται παράλληλα με μια μεμβράνη πολυσουλφόνης, **προκαλεί δέσμευση υψηλότερη από 40%** λόγω της μεγάλης διαλυτότητας του CO<sub>2</sub> στον διαλύτη και την ικανότητα του διαλύτη να διεξάγει τόσο φυσική όσο και χημική απορρόφηση.

Άλλη έρευνα αναφέρει ότι ΙΥ που έχουν ως ανιόν **την πυριδίνη** (Luo, et al., 2014) είναι μια εκλεκτή επιλογή για τη δέσμευση άνθρακα. Λόγω της πυριδίνης αυτά τα ΙΥ έχουν **μεγάλη υδάτινη και θερμική σταθερότητα με εξαιρετική απόδοση δέσμευσης άνθρακα**, όπως παρουσιάζεται από μια αναλογία CO<sub>2</sub> / ιοντικό υγρό 1,6.

Αυτό αποδίδεται στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ του CO<sub>2</sub> και των ατόμων αζώτου και οξυγόνου που υπάρχουν στο ΙΥ σε πολλαπλές θέσεις.

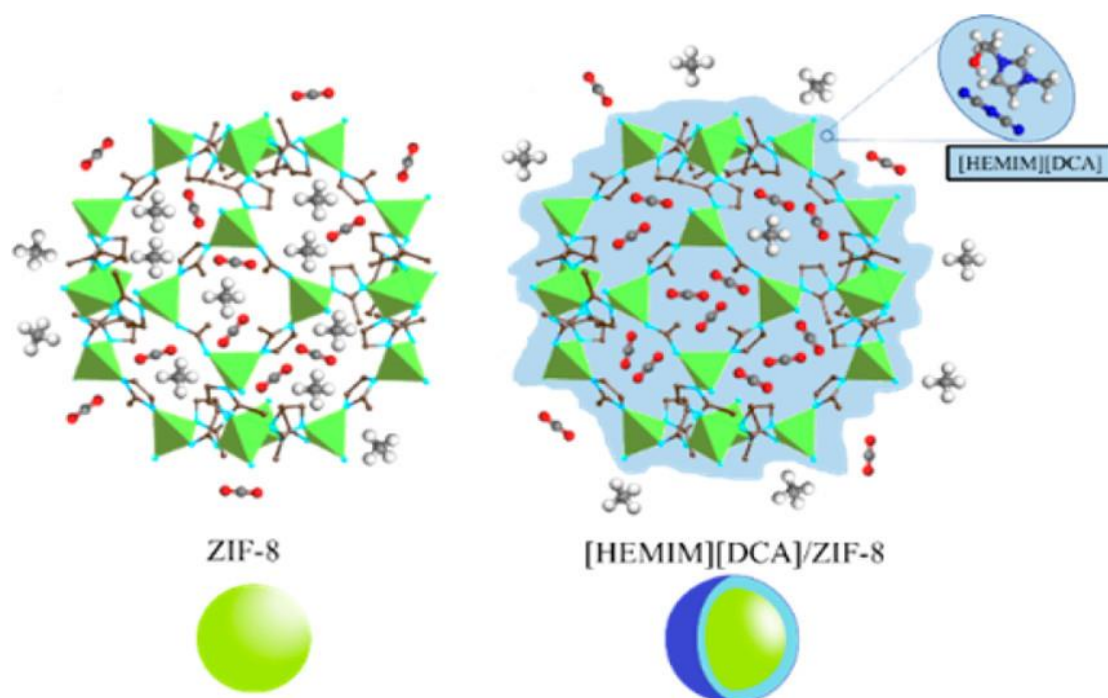
Προκειμένου να υπάρχει μεγάλη απόδοση δέσμευσης CO<sub>2</sub> μία έρευνα προτείνει (Bates, Mayton, Ntai, & Davis, 2002) τη **σύνθεση ειδικής αποστολής ιοντικών υγρών** (Task-Specific Ionic Liquids, TSILs), που περιλαμβάνει ενσωμάτωση ομάδων αμίνης στη δομή των ΙΥ. Ωστόσο, αυτή η μέθοδος έχει αποδειχθεί ότι είναι ακριβή λόγω των βημάτων καθαρισμού και σύνθεσης που απαιτούνται.

Ένας υβριδικός διαλύτης από N-μεθυλοδιαιθανολαμίνη, πιπεραζίνη και τα ιοντικά υγρά τριφθορομεθανοσουλφονικό 1-βουτυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο, [Bmim][OTf] και οξικό 1-βουτυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο, [Bmim][Ac] αναφέρθηκε ότι είχε **μεγαλύτερη δέσμευση CO<sub>2</sub> από την μεθυλοδιαιθανολαμίνη**, όταν η συγκέντρωση των ΙΥ παρέμεινε περίπου στο 10%. Οι ιδιότητες του διαλύτη βρέθηκε ότι είναι συναρτήσεις της συγκέντρωσης των ΙΥ και της θερμοκρασίας. **Η πυκνότητα και το ιξώδες των διαλυτών βρέθηκε να μειώνονται όταν αυξάνεται η θερμοκρασία και όταν η συγκέντρωση των ΙΥ ελαττώνεται** (Khan, Hailegiorgis, Man, Shariff, & Garg, 2017).

Το ζεολιθικό ιμιδαζολικό πλαίσιο (ZIF-8) είναι ένα μεταλλικό οργανικό πλαίσιο (metal organic framework, MOF) που χρησιμοποιείται ως προσροφητικό και ιδιαίτερα για το διαχωρισμό μορίων με ακρίβεια, όπως υδρατμούς, CO<sub>2</sub> και SO<sub>2</sub> από το φυσικό αέριο. Τα ιοντικά υγρά οξικό 1-βουτυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο, [Bmim][Ac] και οξικό 1-αιθυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο, [Emim][Ac], **ενσωματώθηκαν** σε πλαίσιο ζεόλιθου ZIF-8 και μελετήθηκε η πρόσληψη διοξειδίου του άνθρακα. Τα ΙΥ παγιδεύτηκαν **μέσα στους πόρους** του ZIF-8, με αποτέλεσμα να αυξηθεί η δέσμευση άνθρακα (Mohamedali, Ibrahim, & Henni, 2018).

**Το ZIF-8 όταν χρησιμοποιήθηκε σε συνδυασμό με το δικουαναμίδιο του 1-(2-υδροξυαιθυλο)-3-μεθυλιμιδαζολίου, [HEMIM][DCA], η ικανότητα δέσμευσης άνθρακα αυξήθηκε σχεδόν 6 φορές περισσότερο σε σύγκριση με το ZIF-8. Η επιλεκτικότητα CO<sub>2</sub> / CH<sub>4</sub> αυξήθηκε 45 φορές σε 1 mbar στους 25°C σε σχέση με το αρχικό MOF. Αυτό συνέβη επειδή το ΙΥ δημιούργησε ένα στρώμα σαν κέλυφος γύρω από το πλαίσιο του ζεόλιθου, με αποτέλεσμα να επιτρέπει αυξημένη πρόσβαση του CO<sub>2</sub>, ενώ απέκλεισε την είσοδο του CH<sub>4</sub> μέσω του κελύφους, λόγω της χαμηλής διαλυτότητάς του. Συνεπώς, το στρώμα ιοντικού υγρού γύρω από τον**

**πυρήνα του MOF**, λειτούργησε ως πύλη που επέτρεψε τη διέλευση μόνο μορίων CO<sub>2</sub> (Zeeshan et al., 2018). Στην εικόνα 54 βλέπουμε στα αριστερά την προτεινόμενη δομή του MOF (ZIF-8), ενώ στα δεξιά τη δομή πυρήνα-κελύφους με το ΙΥ [HEMIM][DCA], ως κέλυφος, να καλύπτει την εξωτερική επιφάνεια ενός πλαισίου ζεολιθικού ιμιδαζολικού, ZIF-8. Η έρευνα αυτή δεν πρέπει να συγχέεται με την προηγούμενη που είχαμε ενσωμάτωση ΙΥ στους πόρους του MOF. Εδώ έχουμε σύνθετο υλικό με δομή πυρήνα-κελύφους, που εξασφαλίζει πολύ μεγαλύτερη δέσμευση άνθρακα και πολύ υψηλή επιλεκτικότητα μεταφοράς μορίων.



*Εικόνα 54: Δομή ΙΥ-MOF τύπου πυρήνα-κελύφους (Zeeshan, et al., 2018)*

## 2.6. Ιοντικά υγρά σε τεχνητούς μύες (ενεργοποιητές)

Οι τεχνητοί μύες ή ενεργοποιητές είναι τα υλικά που έχουν τη δυνατότητα να μιμηθούν φυσικούς μύες και μπορούν να αλλάξουν την ακαμψία τους ή να υποστούν συστολή ή διαστολή, σαν απάντηση από κάποιο εξωτερικό ερέθισμα, π.χ. αλλαγή θερμοκρασίας, πίεσης ή τάσης.

Οι ιοντικοί ενεργοποιητές ηλεκτροενεργού πολυμερούς (Ionic Electroactive Polymer actuators, IEAP), είναι μια κατηγορία ενεργοποιητών ηλεκτροενεργού πολυμερούς (EAP), που έχουν προσελκύσει το ενδιαφέρον (Nan, et al., 2020) λόγω του μικρού

βάρους, της οικονομικής απόδοσης, της υψηλής μηχανικής ενεργοποίησης κάμψης υπό χαμηλές τάσεις διέγερσης, της άμεσης απόκρισης, της απλής σύνθεσης και της δυνατότητας προσαρμογής τους. Επίσης, οι χαμηλές τάσεις διέγερσης δίνουν το πλεονέκτημα στα υλικά αυτά να είναι φιλικά προς το περιβάλλον, ενώ η βιοσυμβατότητα και η βιοαποδομησιμότητα τους, επιτρέπουν να χρησιμοποιούνται σε εφαρμογές που σχετίζονται με τον άνθρωπο, όπως συσκευές καρδιακής συμπίεσης, μαλακές φορητές συσκευές, χειρουργικά εργαλεία και εξοφθάλμιους μύες. Οι IEAP έχουν σαν βάση την **οξική κυτταρίνη** (Cellulose Acetate, CA), η οποία είναι ένα ακετυλιωμένο παράγωγο της κυτταρίνης. Η CA είναι κατάλληλη σαν μεμβράνη, ίνα, πλαστικό προϊόν και απτικός ενεργοποιητής λόγω της υψηλής βιοδιασπασιμότητας, της βιοσυμβατότητας, της ισχυρής συμβατότητας με τον πλαστικοποιητή, της μη τοξικότητας, και το γεγονός ότι είναι πολύ οικονομική και άφθονη ανανεώσιμη πρώτη ύλη. Εκτός από την CA οι IEAP αποτελούνται από:

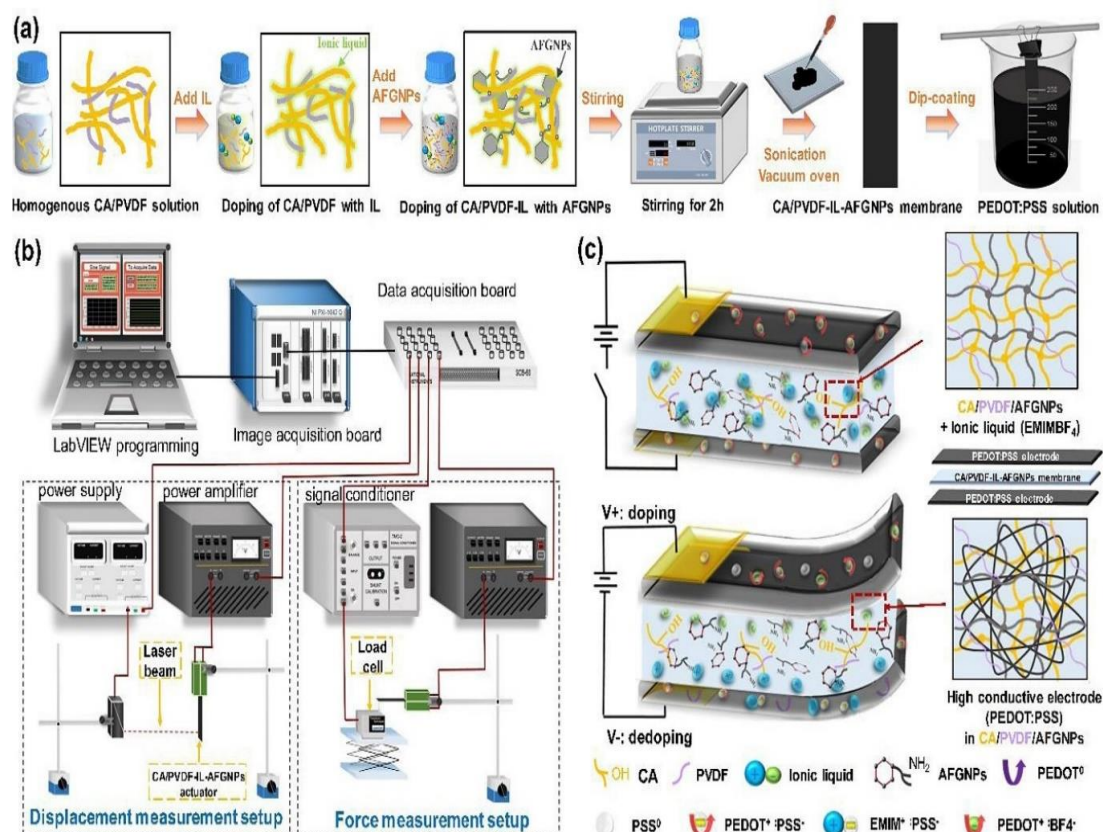
α) **νανοαιμοπετάλια γραφενίου με λειτουργικά μόρια αμμωνίας** (Ammonia-Functionalized Graphene nanoplatelets, AFGNPs), τα οποία είναι γραφιτικά νανοϋλικά επεξεργασμένα με πλάσμα και είναι πολύ σημαντικά για εφαρμογές σε ελαστομερή, πολυμερή σύνθετα υλικά και συσκευές που δεσμεύουν ενέργεια, λόγω της υπέροχης ηλεκτρικής αγωγιμότητας και της μεγάλης μηχανικής αντοχής και θερμικής αγωγιμότητας τους

β) **μη μεταλλικά ηλεκτρόδια**, από πολυ (3,4-αιθυλ-ενοδιοξυθειοφαίνιο)-πολύ (στυρενοσουλφονικό) (PEDOT:PSS). Το PEDOT:PSS παρουσιάζει μεγάλες επιδόσεις ενεργοποίησης, συντίθεται εύκολα, είναι εξαιρετικής βιοσυμβατότητας και βιοαποδομησιμότητας, και έχει μικρό κόστος. Επίσης έχει εφαρμοστεί σε πολλές έρευνες βιοαισθητήρων, βιοενεργοποιητών, ακόμη και σε *in vivo* μελέτες. Τα υπάρχοντα μεταλλικά ηλεκτρόδια πρέπει να αποφεύγονται επειδή δημιουργούνται ρωγμές στην επιφάνεια τους, έχουν χαμηλή ελαστικότητα και μηχανική στιβαρότητα, καθώς και χρονοβόρα διαδικασία κατασκευής.

γ) **μεμβράνη δικτύωσης μαλακών ιοντικών ενεργοποιητών** η οποία χρησιμοποιεί βιοφιλικό CA, συνδετικό διφθοριούχου πολυβινυλιδενίου (PVDF), AFGNPs μεγάλης αγωγιμότητας και τετραφθοροβορικό 1-αιθυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο ([EMIM][BF<sub>4</sub>]) ως ιοντικό υγρό.

Στην εικόνα 55(a) βλέπουμε πως στο διάλυμα CA/PVDF προστίθεται το IY [EMIM] [BF<sub>4</sub>] και προκύπτει το CA/PVDF-IL, στη συνέχεια προστίθεται AFGNPs και ανακατεύεται για 2 ώρες. Η μεμβράνη CA/PVDF-IL-AFGNPs προκύπτει μετά από ξήρανση σε φούρνο κενού με υπερήχους. Με επίστρωση εμβάπτισης δημιουργείται το διάλυμα PEDOT:PSS. Στην 55(c) φαίνεται σε μεγέθυνση τμήμα του ηλεκτροδίου υψηλής αγωγιμότητας PEDOT:PSS στον ενεργοποιητή CA/PVDF-AFGNPs (δεξιά κάτω, χωρίς IY), ενώ (ακριβώς από επάνω) **ο αναπτυγμένος ενεργοποιητής CA/PVDF-IL-AFGNPs (με IY)**. Το PEDOT:PSS **σε συνδυασμό με το [EMIM] [BF<sub>4</sub>] στον ενεργοποιητή έδωσε εξαιρετική απόδοση κάμψης** χωρίς σημαντική οπίσθια χαλάρωση, όπως χαμηλή τάση ενεργοποίησης, **υψηλή αντοχή, μεγάλη μετατόπιση άκρου και γρήγορη απόκριση υπό τάσεις AC και DC**. Επίσης ο CA/PVDF-IL-AFGNPs ενεργοποιητής επέδειξε **αυξημένη ηλεκτρική αγωγιμότητα και ειδική χωρητικότητα**, γεγονός που προήγαγε την ταχεία μετανάστευση ιόντων στη μήτρα της μεμβράνης. Στην 55(b) φαίνεται το ηλεκτρονικό σύστημα που μέτρησε τους ενεργοποιητές CA/PVDF-IL και CA/PVDF-IL-AFGNPs δικτύωσης μαλακών ιόντων, αφού πρώτα κόπηκαν σε ορθογώνιες λωρίδες (10 mm × 40 mm × 0,15 mm) (Nan, et al., 2020).

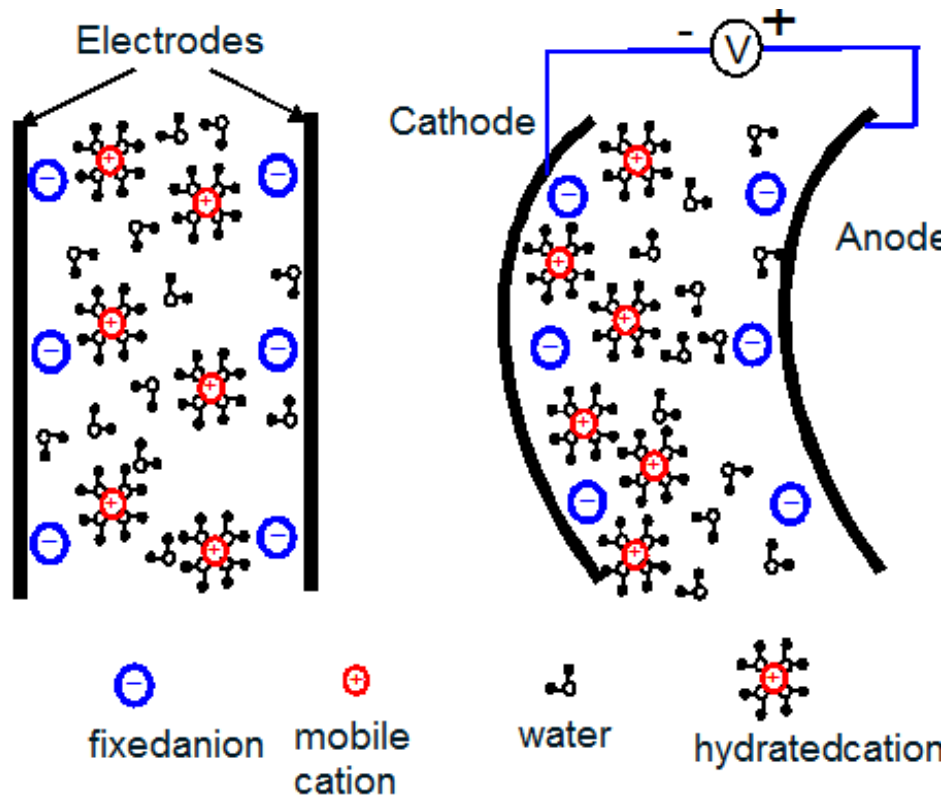
Οι ερευνητές αναφέρουν ότι με τέτοιες εξαιρετικές επιδόσεις, ο αναπτυγμένος ενεργοποιητής **CA/PVDF-IL-AFGNPs** θα μπορούσε να ανοίξει το δρόμο για αποτελεσματική προώθηση των φιλικών προς τον άνθρωπο ηλεκτρονικών.



Εικόνα 55: Διαδικασία κατασκευής ενεργοποιητών (Nan, et al., 2020)

Τα σύνθετα υλικά ιοντικού πολυμερούς-μετάλλου (Ionic Polymer-Metal Composite, IPMCs), είναι μια σημαντική κατηγορία IEAP και ένα καταπληκτικά λειτουργικό υλικό, καθώς έχουν χρησιμοποιηθεί τόσο σαν ενεργοποιητές όσο και σαν αισθητήρες σε μεγάλο πεδίο εφαρμογών, μαλακών ρομποτικών και βιομημητικών εφαρμογών. Το IPMC μπορεί να δραστηριοποιηθεί σε περιβάλλον αλμυρού νερού κάτω από χαμηλή τάση ενεργοποίησης (1 έως 2 Volts).

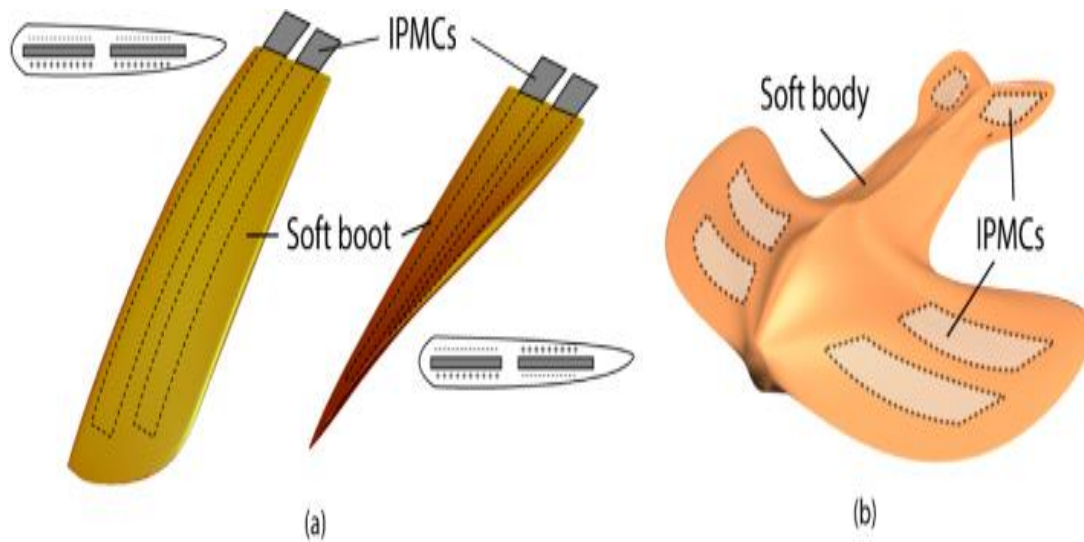
Όπως φαίνεται στην εικόνα 56, ένα IPMC έχει τη δομή σάντουιτς, αποτελούμενη από μια ιοντομερή μεμβράνη όπως η Nafion, ανάμεσα σε δύο μεταλλικά ηλεκτρόδια. Η πολυμερής μεμβράνη περιέχει κινητά ενυδατωμένα κατιόντα (hydrated cations), νερό ως διαλύτες και σταθερά ανιόντα (fixed anions). Τα ενυδατωμένα κατιόντα κινούνται προς τη κάθοδο **κάτω από την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου** με αποτέλεσμα να δημιουργείται **διόγκωση στην πλευρά της καθόδου και συρρίκνωση στην πλευρά της ανόδου**, η οποία τελικά προκαλεί κάμψη του IPMC. Δηλαδή το δυναμικό του ηλεκτροδίου στη διογκωμένη πλευρά θα είναι υψηλότερο από το δυναμικό της άλλης πλευράς (Shahinpoor, Bar-Cohen, Simpson, & Smith, 1998)



*Εικόνα 56: Μηχανισμός λειτουργίας του IPMC (Chen, Um, & Bart-Smith, 2012)*

Αντίστροφα, η επαγόμενη μηχανική κάμψη στο υλικό προκαλεί ανακατανομή κινητών ενυδατωμένων κατιόντων στον διαλύτη και σταθερών ανιόντων σύμφωνα με την καταπόνηση του υλικού. Έτσι δημιουργείται μια διαφορά δυναμικού ανάμεσα στα δύο ηλεκτρόδια (Nemat-Nasser & Li, 2000).

Σε μια έρευνα (Palmre, et al., 2013) περιγράφεται η ενσωμάτωση ενεργοποιητών IPMC σε μαλακό υλικό μπότας για να δημιουργηθεί πτερύγιο βιολογικής έμπνευσης, ικανού για σύνθετη παραμόρφωση συστροφής και κάμψης, ανάλογα με τον προσανατολισμό και την τοποθέτηση των ενεργοποιητών. Στην εικόνα 57(a) φαίνονται οι λωρίδες IPMC που ενσωματώνονται σε ένα σχετικά μαλακό υλικό μπότας για να επιτυγχάνεται κάμψη και στρέψη με επιλεκτική ενεργοποίηση ηλεκτροδίων. Στην 57(b) παρουσιάζεται το μαλακό ρομποτικό πτερύγιο με ενσωματωμένους ενεργοποιητές IPMC. Πειραματικά αποτελέσματα του πτερυγίου έδειξαν ότι οι δυνάμεις ανύψωσης και έλξης δραστηριοποιήθηκαν με την ενεργοποίηση των IPMC που είναι ενσωματωμένα, με ταχύτητα  $21 \text{ cm s}^{-1}$  στο νερό.



*Εικόνα 57: Σχεδιασμός πτερυγίου με ενσωματωμένα IPMCs (Palmre, et al., 2013)*

Το κόστος της ανωτέρω κατασκευής ήταν πολύ φθηνό, και οι ερευνητές δήλωσαν ότι τέτοια σχέδια ενεργών πτερυγίων θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την ανάπτυξη ενεργών πτερυγίων προπέλας, μαλακών ρομπότ που μοιάζουν με ψάρια ή επιφανειών ελέγχου σε υποβρύχια οχήματα (Palmre, et al., 2013).



# ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ ΣΤΗΝ ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται στοιχεία σχετικά με το πώς τα ιοντικά υγρά είναι ένα σύγχρονο παράδειγμα καινοτομίας της έρευνας Πράσινης Χημείας, η οποία προσφέρει πολλές δυνατότητες για βιώσιμη εκπαίδευση στη Χημεία, συμβάλλοντας στο επίκαιρο θέμα της Βιώσιμης Ανάπτυξης. Αρχικά παρουσιάζονται στοιχεία σε σχέση με τη Βιώσιμη Ανάπτυξη. Στη συνέχεια αναδεικνύεται η Εκπαίδευση ως το βασικό εργαλείο που θα προετοιμάζει τους νέους να γίνουν υπεύθυνοι μελλοντικοί πολίτες, έτσι ώστε οι επόμενες γενιές να μπορούν να διαμορφώσουν την κοινωνία με βιώσιμο τρόπο. Όλα τα εκπαιδευτικά επίπεδα θα πρέπει να συμμετέχουν στην Εκπαίδευση για τη Βιώσιμη Ανάπτυξη, ειδικότερα μέσα από το μάθημα της Χημείας. Η βιώσιμη φύση της Χημείας, μέσω των καθηγητών, μπορεί να προωθήσει την επιστημονική γνώση στους μαθητές και να αυξήσει την κατανόηση της συνάφειας της έρευνας και των μελετών στη Χημεία για την αειφορία.

Η σύγχρονη Πράσινη Χημεία απαιτεί μια τεχνολογία που βασίζεται σε ιοντικά υγρά και είναι απαραίτητη για να εφαρμοστεί ως πλαίσιο για την επιστημονική κατάρτιση των νέων πολιτών στο μάθημα της Χημείας.

### 3.1. Βιώσιμη Ανάπτυξη

Από το 1987, η Παγκόσμια Επιτροπή για το Περιβάλλον και την Ανάπτυξη (World Commission for Environment and Development, WCEF) όρισε την έννοια της «**αειφόρου ανάπτυξης**» σαν την «αναπτυξιακή πολιτική που έχει στόχο να ικανοποιήσει τις οικονομικές, κοινωνικές και περιβαλλοντικές ανάγκες του ανθρώπου σήμερα, με τέτοιο τρόπο, ώστε να μην θέτει σε κίνδυνο την ευημερία των επόμενων γενεών». Αυτό σημαίνει ότι πρέπει εμείς οι ίδιοι να συνειδητοποιήσουμε την αλληλεξάρτηση που υπάρχει μεταξύ των ανθρώπων και του φυσικού περιβάλλοντος. Συνεπώς κανένας στόχος κοινωνικός, οικονομικός, περιβαλλοντικός ή πολιτικός δεν μπορεί να επιτευχθεί εις βάρος των άλλων. Το περιβάλλον δεν μπορεί να

προστατευθεί όταν τουλάχιστον η μισή ανθρωπότητα βρίσκεται στη φτώχεια, την πείνα, την κακή υγεία και στην κοινωνική εξαθλίωση.

**Η Ατζέντα 21** είναι ένα πρόγραμμα δράσης για τον 21ο αιώνα που εγκρίθηκε από την Παγκόσμια Διάσκεψη Κορυφής για το Περιβάλλον και την Ανάπτυξη, στο Ρίο ντε Τζανέιρο το 1992 από όλες σχεδόν τις χώρες του κόσμου. Το συμπέρασμα της διάσκεψης ήταν ότι η λύση όλων των παραπάνω προβλημάτων του πλανήτη, θα είναι **η βιώσιμη ανάπτυξη**. Με τον όρο βιώσιμη ανάπτυξη ή αλλιώς **πράσινη ανάπτυξη** εννοούμε την προτεραιότητα που δίνεται στην περιβαλλοντική βιωσιμότητα και όχι στην οικονομική ανάπτυξη (Rauch, 2015).

### *3.1.1. Εκπαίδευση για τη Βιώσιμη Ανάπτυξη*

Η εκπαίδευση θεωρείται το κλειδί για να επιτευχθεί μια βιώσιμη κοινωνία και το πιο αποτελεσματικό μέσο που διαθέτει η κοινωνία για να αντιμετωπίσει τις προκλήσεις του μέλλοντος, αναφέρει η UNESCO στην έκθεση της, «Εκπαίδευση για ένα βιώσιμο μέλλον» (UNESCO, 1997). Το 2000, το Παγκόσμιο Εκπαιδευτικό Φόρουμ στο Ντακάρ τόνισε ότι η εκπαίδευση αποτελεί την πραγματική βάση για βιώσιμη ανάπτυξη, ενώ τα έτη μεταξύ 2005 και 2014 ανακηρύχθηκαν από τα Ηνωμένα Έθνη ως παγκόσμια Δεκαετία Εκπαίδευσης για τη Βιώσιμη Ανάπτυξη (DESD) (UNESCO D. , 2000). Στην βιβλιογραφία αναφέρεται ότι οι εκπαιδευτικοί έχουν καθήκον να προσφέρουν τα οράματα και τις ιδέες ενός καλύτερου μελλοντικού κόσμου, καθώς και να ενθαρρύνουν και να ενδυναμώνουν την επόμενη γενιά να συμμετέχει στο σχεδιασμό της βιώσιμης ανάπτυξης. Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι τρεις προϋποθέσεις που πρέπει να εκπληρώνουν τα παιδαγωγικά οράματα (Künzli-David, 2007).

- Μέσω της βιώσιμης ανάπτυξης, το παιδαγωγικό όραμα εξ αρχής πρέπει να εμπνέει **αισιοδοξία**. Ναι μεν τα προβλήματα υπάρχουν και είναι πολύπλοκα, αλλά μπορούμε να τα διαχειριστούμε θετικά και αισιόδοξα στο μέλλον.
- Η πραγματικότητα είναι πολυσύνθετη, για αυτό το παιδαγωγικό όραμα δεν πρέπει να προτείνει μια μονόπλευρη άποψη για την βιώσιμη ανάπτυξη, αλλά χρειάζεται ένα **κατάλληλο πλαίσιο αναφοράς** για τη διαχείριση της.

- Η εκπαίδευση **δεν είναι μόνη της** στο κοινωνικό όραμα που έχει στόχο τη βιώσιμη ανάπτυξη, αλλά πρέπει να συμβαδίζει με πολιτικούς και κοινωνικούς μετασχηματισμούς.

### 3.1.2. Ο ρόλος της Χημείας στη Βιώσιμη Ανάπτυξη

Ήδη από τη δεκαετία του 1990, η βιώσιμη ανάπτυξη και η αειφορία έχουν αναδειχθεί ως τα φλέγοντα ζητήματα της σημερινής χημικής βιομηχανίας, των επιτευγμάτων της και της δημόσιας εικόνας της. Η αρχή έγινε το 1993 από την έκθεση του Συμβουλίου Χημείας των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων (European Communities Chemistry Council, ECCC) που είχε τίτλο «Chemistry for a Clean World» και αναφερόταν στην ανάγκη μιας «πράσινης» και βιώσιμης Χημείας (ECCC, 1993). Η **Πράσινη Χημεία** (Green Chemistry) είναι μια φιλοσοφία έρευνας **που υποστηρίζει το σχεδιασμό προϊόντων και διαδικασιών που ελαχιστοποιούν τη χρήση και τη δημιουργία επικίνδυνων ουσιών**. Ιδιαίτερη έμφαση στο θέμα της αειφορίας δόθηκε από τους Anastas και Warner με τις περίφημες **δώδεκα θεμελιώδεις αρχές της Πράσινης Χημείας** (Anastas & Warner, 1998). Η αναγνώριση και η κατανόηση της «πράσινης» Χημείας συνέβαλαν, ώστε οι αρχές αυτές να εφαρμοστούν τόσο από την έρευνα όσο και από τη βιομηχανία σε παγκόσμιο επίπεδο, με απώτερο στόχο την αξία της προστασίας του περιβάλλοντος.

### 3.1.3. Μοντέλα προσέγγισης της Αειφορίας στην Εκπαίδευση μέσω της Χημείας

Τις τελευταίες τρεις δεκαετίες, πολλοί μαθητές σε όλο τον κόσμο ασχολήθηκαν στο μάθημα της Χημείας με θέματα όπως η διατήρηση καθαρών υδάτινων πόρων, η αντιμετώπιση των επιπτώσεων της όξινης βροχής και της τρύπας στο στρώμα του όζοντος, καθώς και η αναζήτηση για ανανεώσιμες πηγές ενέργειας και πρώτων υλών. Αυτά τα θέματα, αλλά και διάφορα άλλα συναφή περιβαλλοντικά θέματα εφαρμόστηκαν σε πολλά προγράμματα σπουδών Χημείας παγκοσμίως. Παραδείγματα υπάρχουν όπως η *Chemistry in the Community* στις ΗΠΑ, το πρόγραμμα σπουδών Χημείας *Salters* στο Ηνωμένο Βασίλειο (Benett & Lubben, 2006), μελέτες Χημικής βιομηχανίας στο Ισραήλ ή περιβαλλοντική εκπαίδευση Χημείας στη Γερμανία. **Στη χώρα μας** (Διαμαντόπουλος, 2021) ο χαρακτήρας της

Περιβαλλοντικής Εκπαίδευσης στα σχολεία είναι εθελοντικός. Αυτό σημαίνει ότι η **Περιβαλλοντική Εκπαίδευση βασίζεται στο «μεράκι» των εκπαιδευτικών** που δημιουργούν ομάδες μαθητών από ένα τμήμα ή και περισσότερα και υποστηρίζουν ένα πρόγραμμα περιβαλλοντικής εκπαίδευσης που διαρκεί αρκετούς μήνες του σχολικού έτους. Στην πρωτοβάθμια εκπαίδευση οι δράσεις των προγραμμάτων γίνονται σε χρόνους που τα παιδιά βρίσκονται στο σχολείο, ενώ στη δευτεροβάθμια γίνονται εκτός του ωρολογίου προγράμματος. Σημαντικός είναι ο ρόλος των Κέντρων Περιβαλλοντικής Εκπαίδευσης (ΚΠΕ), που υπάρχουν σε κάθε Περιφερειακή Ενότητα. Διοργανώνουν σεμινάρια με περιβαλλοντικά θέματα και δέχονται επισκέψεις από τις σχολικές ομάδες που υλοποιούν προγράμματα ΠΕ, με στόχο την ανταλλαγή εμπειριών και γνώσης σε θέματα σχετικά με το πλαίσιο των περιβαλλοντικών ενεργειών τους εντός σχολείου. Σε κάθε περίπτωση, το θέμα αντιμετώπισης της Βιώσιμης Ανάπτυξης μπορεί να πάρει πολλαπλές διαστάσεις και να ακολουθήσει διαφορετικά μοντέλα. Οι Burmeister et al., (2012) αναπτύσσουν τέσσερα διαφορετικά μοντέλα προκειμένου να εφαρμοστούν τα θέματα της Βιώσιμης Ανάπτυξης στο μάθημα της Χημείας, τα οποία περιγράφονται παρακάτω.

#### *3.1.3.1. Μοντέλο 1: Οι Αρχές της Πράσινης Χημείας στο Σχολικό Εργαστήριο*

Το πρώτο μοντέλο αναφέρεται στην **εφαρμογή της φιλοσοφίας της Πράσινης Χημείας μέσω των σχολικών εργαστηριακών πειραμάτων** στα μαθήματα Χημείας. Οι μαθητές μπορούν να περάσουν από τα μακροσκοπικά πειράματα στα μικροσκοπικά, οι επικίνδυνες ουσίες μπορούν να αντικατασταθούν από πιο αβλαβείς ενώσεις και οι καταλύτες μπορούν να επιταχύνουν τις χημικές αντιδράσεις (Singh, Szafran, & Pike, 1999). Οι μαθητές μπορούν να μάθουν μέσω της έρευνας της Χημείας πώς να ελαττωθεί η χρήση των πόρων από τη Χημική Βιομηχανία με σκοπό να προστατευθεί το περιβάλλον. Για να συμβούν όλα αυτά θα πρέπει και οι καθηγητές που θα τους διδάξουν, να έχουν την διδακτική παιδαγωγική της Πράσινης Χημείας, για να την εφαρμόσουν στη μελλοντική τους διδασκαλία.

Η βιβλιογραφία αναφέρει (Karpudewan, Ismail, & Norita, 2009) την εργασία που έγινε στους φοιτητές-υποψηφίους καθηγητές της Τριτοβάθμιας Εκπαίδευσης της Μαλαισίας το 2009 και την εισαγωγή των πειραμάτων Πράσινης Χημείας στο πρόγραμμα σπουδών. Ο στόχος ήταν να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητά τους

στην παροχή εννοιών αειφόρου ανάπτυξης (Sustainable Development Concepts, SDCs) αλλά και των παραδοσιακών περιβαλλοντικών εννοιών (Traditional Environmental Concepts, TECs). Οι συνεντεύξεις και τα σχόλια των φοιτητών έδειξαν ότι η Πράσινη Χημεία είχε βελτιώσει την κατανόηση τους τόσο στις TECs όσο και στις SDCs. Ωστόσο, η κατανόηση των SDCs από τους φοιτητές ήταν πολύ υψηλότερη από τα TECs. Επίσης οι εκπαιδευόμενοι χαρακτήρισαν τα μαθήματα με τα πειράματα πολύ ενδιαφέροντα, τόνισαν την βελτίωση των δεξιοτήτων τους στην επίλυση προβλημάτων και τη συμβολή των μαθημάτων στη Βιώσιμη Ανάπτυξη. Η νέα στρατηγική διδασκαλίας υλοποίησε επιστημονικές έννοιες που στηρίχθηκαν σε περιβαλλοντικές οικονομικές, και κοινωνικές επιταγές.

#### *3.1.3.2. Μοντέλο 2: Στρατηγική Αειφορίας στο μάθημα της Χημείας*

Σε αυτό το μοντέλο οι βασικές αρχές της Αειφόρου και Πράσινης Χημείας και οι εφαρμογές τους στη βιομηχανία **ενσωματώνονται στα προγράμματα σπουδών Χημείας**. Οι μαθητές μπορούν να ασχοληθούν με διαδικασίες της Βιομηχανικής Χημείας σύμφωνα με την αρχή διατήρησης της ενέργειας και της ύλης, να ερευνήσουν τη δομή, τις ιδιότητες και την εφαρμογή καινοτόμων καταλυτών και να εκτιμήσουν χημικά την παραγωγή καυσίμων που προέρχονται από ανανεώσιμες πηγές (Bader & Blume, 1997). **Το πλεονέκτημα** αυτού του μοντέλου είναι ότι τονίζει την εκμάθηση των χημικών αρχών που βρίσκονται μέσα στην καθημερινότητα και τα προϊόντα γύρω μας, καθιστώντας τα έτσι πιο ουσιαστικά για τους μαθητές (Pilot & Bulte, 2006). Οι μαθητές δεν επικεντρώνονται απλά και μόνο στην εκμάθηση του χημικού περιεχομένου μιας τεχνολογικής εφαρμογής, αλλά μπορούν να εμβαθύνουν στην αλληλεπίδραση μεταξύ επιστήμης, τεχνολογίας και κοινωνίας-Βιώσιμης Ανάπτυξης.

Η εισαγωγή των θεμάτων βιωσιμότητας σε προγράμματα σπουδών Χημείας μπορεί να δώσει το πρώτο βήμα στους μαθητές, προκειμένου να έχουν πρόσβαση σε θέματα αειφορίας, όπως υπάρχουν στη σύγχρονη Χημεία.

### 3.1.3.3. Μοντέλο 3: Η Χημεία μέσα από κοινωνικά-επιστημονικά θέματα Βιωσιμότητας

Το τρίτο μοντέλο συνδυάζει τα μαθήματα της Χημείας με σύγχρονα **κοινωνικά και επιστημονικά ζητήματα (SSI)** και διαμορφώνει την εκπαίδευση για τη Βιώσιμη ανάπτυξη αναπτύσσοντας γενικές εκπαιδευτικές δεξιότητες που πρέπει να έχει ένα άτομο σαν υπεύθυνο μέλος της κοινωνίας. Το μοντέλο αυτό εστιάζει κυρίως στον τρόπο που μπορούν να αξιολογηθούν και να συζητηθούν οι εξελίξεις της Χημείας στην κοινωνία, χρησιμοποιώντας όλες τις διαστάσεις της Βιωσιμότητας. Σχετικό παράδειγμα για την αντιμετώπιση της Χημείας από την κοινωνία είναι η διαμάχη για τη χρήση βιοκαυσίμων και την εφαρμογή συγκεκριμένων ενώσεων και εναλλακτικών λύσεων σε καθημερινά προϊόντα. Οι μαθητές **μαθαίνουν πώς να λαμβάνουν μέρος στη λήψη κοινωνικών αποφάσεων** με σκοπό την διαμόρφωση ενός Βιώσιμου μέλλοντος.

Σε μία έρευνα φάνηκε ότι η διδασκαλία της Χημείας δεν είναι δημοφιλής στα μάτια των μαθητών και εντελώς άσχετη με τη λειτουργικότητα στη ζωή μας, όπως με την καθημερινότητα μας και το περιβάλλον. Έννοιες όπως η δομή του ατόμου ή ο χημικός δεσμός είναι επικεφαλίδες ενοτήτων στα μαθήματα Χημείας. Ωστόσο στην καθημερινή ζωή, για παράδειγμα η βελτίωση της ποιότητας του αέρα για την υγεία μας, είναι έννοια ξεχασμένη. Η συγκεκριμένη έρευνα κατέληξε ότι **χρειάζεται περισσότερη εκπαίδευση μέσω της επιστήμης αντί περισσότερη επιστήμη μέσω της εκπαίδευσης** (Holbrook, 2005).

### 3.1.3.4. Μοντέλο 4: Η Χημεία μέρος της σχολικής ανάπτυξης με γνώμονα την Εκπαίδευση για Βιώσιμη Ανάπτυξη

Το τέταρτο μοντέλο προτείνει ότι η σχολική ζωή και η διδασκαλία πρέπει να γίνουν **μέρος της Εκπαίδευσης για Βιώσιμη Ανάπτυξη (ESD)**. Τα σχολεία πρέπει να αλλάξουν τη λειτουργία τους και να προσφέρουν νέες εμπειρίες, προβληματισμούς, καινοτομίες, ακόμη πρέπει να αλλάξει και ο τρόπος με τον οποίο οι άνθρωποι ενεργούν. Η εκπαίδευση στη Χημεία θα πρέπει να συμβάλει σε μια τέτοια αλλαγμένη διδακτική κουλτούρα. Τα μαθήματα της Χημείας και η διδασκαλία της δεν αρκούν να περιγράφουν τις χημικές θεωρίες και να προσφέρουν απλά γνώσεις στα θέματα αειφορίας και στις υποθετικές οδούς δράσης. Τα μαθήματα Χημείας και η σχολική

ζωή μετατρέπονται σε ένα διαφορετικό τρόπο ζωής και μάθησης που βασίζεται στη δράση. **Οι μαθητές αναλαμβάνουν πρωτοβουλίες** και νοιώθουν πώς η συνεισφορά τους στις διαδικασίες λήψης αποφάσεων εντός του σχολείου επηρεάζει τόσο την αλλαγή συμπεριφοράς τους όσο και τις αλλαγές στη διαδικασία μάθησης στην οποία η Χημεία είναι αναπόσπαστο μέρος (Breiting, Mayer, & Mogensen, 2005).

Η Χημεία βρίσκεται παντού γύρω από τη ζωή ενός ατόμου μέχρι το κοινωνικό σύνολο. Τα προγράμματα σπουδών Χημείας και η εκπαίδευση των καθηγητών Χημείας (Zuin, 2012) θα πρέπει να δείχνουν τη σημασία της εκπαίδευσης και της αειφόρου ανάπτυξης. Επίσης πρέπει να προβάλλουν την ανάπτυξη της ανθρώπινης ταυτότητας που είναι αλληλένδετη με το περιβάλλον, τόσο ατομικά όσο και συλλογικά, έτσι ώστε οι μαθητές να αναλαμβάνουν πρωτοβουλίες και να μαθαίνουν ενεργά πώς να διαμορφώνουν την κοινωνία με θετικό και βιώσιμο τρόπο. Στην πράξη, τα τέσσερα ανωτέρω μοντέλα μπορεί να επικαλύπτονται ή να συνδυάζονται μεταξύ τους με σκοπό να δοθεί μεγαλύτερη έμφαση σε θέματα βιωσιμότητας που σχετίζονται με την εκπαίδευση στη Χημεία, γεγονός που κάνει **την αξιολόγηση τους** ακόμη δυσκολότερη. Παρόλα αυτά **το μοντέλο 3**, φαίνεται πως ανοίγει τις πόρτες του σχολείου προς την κοινωνία και οι μαθητές εκτός από τις εκπαιδευτικές τους υποχρεώσεις, προσανατολίζονται σε δεξιότητες που αφορούν τη βιώσιμη μελλοντική ανάπτυξη.

### 3.2. Η Συνάφεια των Ιοντικών Υγρών στο μάθημα της Χημείας

Είναι κατανοητό ότι η αειφορία σχετίζεται άμεσα με το μάθημα της Χημείας, το οποίο δεν είναι και τόσο αρεστό στους περισσότερους μαθητές. Προκειμένου οι μαθητές να εμπνευστούν και να σπουδάσουν Χημεία καλό είναι να ληφθεί υπόψη η προοπτική της συνάφειας. Αυτό μπορεί να γίνει με την ανάπτυξη μαθησιακού υλικού που βιώνεται ως σχετικό από τους εκπαιδευόμενους.

Οι Stuckey et al., (2013) θεωρούν ότι οι προσεγγίσεις επιστήμης που βασίζονται σε κοινωνικά και επιστημονικά θέματα εμφανίζουν την πιο ελπιδοφόρα προσέγγιση για την αντιμετώπιση της μάθησης με επίκεντρο την αξία και μια ανθρωπιστική προοπτική στην εκπαίδευση των επιστημών. Με αυτό τον τρόπο οι μαθητές μπορούν να **εκπαιδεύονται επιστημονικά**, αναπτύσσοντας ταυτόχρονα δεξιότητες για



**συμμετοχή σε κοινωνικές συζητήσεις** και διαδικασίες λήψης αποφάσεων. Στην ίδια εργασία παρουσιάζεται η συνάφεια σαν ένα μοντέλο που διακρίνεται σε ατομική (Individual relevance, IR), επαγγελματική (Vocational relevance, VR) και κοινωνική συνάφεια (Societal relevance, SR). Η **ατομική συνάφεια (IR)** αναφέρεται στα προσωπικά ενδιαφέροντα και στις ανάγκες των μαθητών στο παρόν και στο μέλλον. Η ατομική διδασκαλία προσφέρει χρήσιμες δεξιότητες για την αντιμετώπιση των προκλήσεων της καθημερινής ζωής και αναπτύσσει τις πνευματικές δεξιότητες του μαθητή. Η **επαγγελματική συνάφεια (VR)** περιλαμβάνει δεξιότητες που χρειάζονται σε τρέχουσες ή μελλοντικές σπουδές ή σε μελλοντικό επάγγελμα. Η **κοινωνική συνάφεια (SR)** αναφέρεται στην υλοποίηση της σύνδεσης κοινωνίας και επιστήμης, καθώς και στις δεξιότητες που είναι απαραίτητες για την υπεύθυνη συμπεριφορά (Stuckey, Hofstein, Mamlok-Naaman, & Eilks, 2013).

Σε μία μελέτη (Stuckey & Eilks, 2014) αναφέρεται **το τατουάζ σαν θέμα συνάφειας της εκπαίδευσης** στις Φυσικές Επιστήμες. Για τους σκοπούς της έρευνας αναπτύχθηκε και δοκιμάστηκε σχέδιο μαθήματος στο **πλαίσιο ενός έργου Συμμετοχικής Έρευνας Δράσης**, σε επίπεδο διδασκαλίας της κατώτερης Δευτεροβάθμιας Εκπαίδευσης Χημείας (**ηλικίας 14–15**). Το σχέδιο μαθήματος εστίαζε τόσο στη Χημεία που σχετίζεται με τα μελάνια τατουάζ όσο και στις κοινωνικές προοπτικές γύρω από τα τατουάζ. Η επιλογή του τατουάζ σαν θέμα αποδείχθηκε πολύ ενθαρρυντική και πολύ σχετική από τους μαθητές. Ανάλογα θέματα μπορούν να υποστηρίξουν τους καθηγητές και τους σχεδιαστές προγραμμάτων σπουδών να κάνουν πιο επιτυχημένη τη χρήση της επιστημονικής εκπαίδευσης που στηρίζεται στο πλαίσιο και στην κοινωνία. Από τους Blonder and Mamlok-Naaman, (2019) προτάθηκε να χρησιμοποιηθούν **τα σύγχρονα ερευνητικά θέματα ως πλαίσιο**, ώστε οι εκπαιδευόμενοι να μπορούν να συσχετιστούν. Η σύγχρονη προσέγγιση διδάσκει για τη φύση της επιστήμης, ενώ παράλληλα δείχνει στους μαθητές πώς διαμορφώνεται η επιστημονική γνώση. Στην έρευνα τους παρουσιάστηκε η Επιστήμη και Τεχνολογία Νανοκλίμακας (Nanoscale Science and Technology) (σύγχρονη ερευνητική προσέγγιση) ως πλαίσιο, για την εκμάθηση της επιστήμης της Χημείας.

Πρακτικά, οι διαστάσεις της συνάφειας (ατομική, επαγγελματική, κοινωνική) είναι αλληλεπικαλυπτόμενες και αλληλεξαρτώμενες (Stuckey, Hofstein, Mamlok-Naaman, & Eilks, 2013), συνεπώς όλα όσα επηρεάζουν τη συνάφεια, συνήθως επηρεάζουν

πολλές διαστάσεις ταυτόχρονα και δεν μπορεί να γίνει μια άμεση και ξεκάθαρη ταξινόμηση.

### 3.2.1. Γιατί το πλαίσιο των Ιοντικών Υγρών επιλέγεται για την Πράσινη Χημεία

Η ανάγκη για ανάπτυξη νέων μαθησιακών υλικών με βάση το πλαίσιο, που στηρίζεται σε νέα έρευνα Χημείας, οδήγησε στην επιλογή του πλαισίου των ιοντικών υγρών, επειδή είναι ένα σύγχρονο παράδειγμα καινοτομίας της «Πράσινης Χημείας» που προσφέρει πολλές δυνατότητες βιωσιμότητας. Οι Perna et al., (2022) αναφέρουν ότι **το πλαίσιο των ΙΥ ωθεί τους μαθητές να κατανοήσουν τη σύνδεση της επιστήμης με τη καθημερινή ζωή**. Ειδικότερα στην έρευνα τους τονίζεται ότι τα ΙΥ μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πλαίσιο στη διδασκαλία πολλών εννοιών Χημείας με βιώσιμες λύσεις και κοινωνικό ρόλο. Επίσης αναφέρουν ότι μελλοντικά, **η τεχνογνωσία για την αειφορία** μπορεί να εξασφαλίσει μια δουλειά στους νέους, ενώ η χρήση ΙΥ θα μας εμπνέει να ανακαλύψουμε ακόμη πιο βιώσιμες πρακτικές (Perna, Kämpri, & Aksela, 2022).

Σε άλλη έρευνα οι Mudzakir et al., (2017) αναφέρουν ότι η παραδοσιακή εκπαίδευση Χημείας κατά κανόνα μεταδίδει έννοιες, αρχές και θεωρίες, όπως μηχανικές ιδιότητες, σχέση μεταξύ δομής και ιδιοτήτων καθώς και χημική δομή και θεωρία χημικών δεσμών, στους μαθητές χωρίς να τους εισάγει στις διαδικασίες της Χημικής έρευνας. Με αυτό τον τρόπο οι μαθητές δεν έχουν την ευκαιρία να αφομοιώσουν αυτές τις έννοιες, αρχές και θεωρίες. Επίσης σπάνια διευκολύνονται στη μοντελοποίηση της δομής και της λειτουργίας της ύλης. Στη μελέτη τους τονίζουν ότι τα ΙΥ είναι **χρήσιμα στη διδασκαλία της φιλοσοφίας της Χημείας**, γιατί αναδεικνύουν την γνωσιολογική φύση της. Σημειώνουν επίσης ότι τα ΙΥ είναι ένα καλό πλαίσιο για την απεικόνιση των συνδέσεων μεταξύ επιστήμης και τεχνολογίας. Με βάση την έρευνά τους, τα ΙΥ μπορούν να χρησιμοποιηθούν ιδιαίτερα παράλληλα με τη διδασκαλία για θέματα όπως οι χημικοί δεσμοί, οι οργανικές ενώσεις, η θεωρία οξέων και βάσεων κ.λπ. Για παράδειγμα μέσω των ΙΥ οι μαθητές μπορούν να κατανοήσουν πιο εύκολα ότι **μεγάλο ρόλο στις εξαιρετικές ιδιότητες** αυτών των υλικών **παίζει το είδος των ιόντων από τα οποία αποτελούνται**. Επίσης οι δεσμοί των ΙΥ καθώς και οι λειτουργίες τους προκύπτουν από τον τρόπο που τα ιόντα τους συναρμολογούνται (Mudzakir, Hernani, Widhiyanti, & Sudrajat, 2017).

### 3.2.2. Χρήσεις των ΙΥ στην καθημερινή ζωή και η ανάγκη εισαγωγής τους στη Βιώσιμη Εκπαίδευση

Τα ιοντικά υγρά είναι πολύ γνωστά σε διάφορους επιστημονικούς και τεχνικούς κλάδους αυτή τη στιγμή, ενώ η κύρια εστίαση της έρευνας τους βρίσκεται σε εφαρμογές στον τομέα μιας πιο βιώσιμης και «πιο πράσινης» Χημείας. Από την άλλη πλευρά, η κοινή γνώμη έχει πλήρη άγνοια για τις μοναδικές ιδιότητες αυτών των νέων υλικών, καθώς και για τις υποσχόμενες «πράσινες» εφαρμογές τους στην καθημερινή ζωή.

Οι ιδιότητες αυτές (Rauber, et al., 2019) περιλαμβάνουν την **εγγενή αγωγιμότητα** και ένα **ευρύ ηλεκτροχημικό παράθυρο** που καθιστά τα ΙΥ υποψήφιους ως ηλεκτρολύτες για **υπερπυκνωτές, μπαταρίες και ευαισθητοποιημένα με χρωστικές ηλιακές κυψέλες (DSSCs)** που είναι σημαντικές καθημερινές συσκευές, για την αποθήκευση και τη μετατροπή της ενέργειας στο πλαίσιο της χρήσης ανανεώσιμων πηγών ενέργειας. **Οι υψηλές θερμοκτικές σταθερότητες τους**, επιτρέπει τη χρήση τους σε υψηλές θερμοκρασίες και **προστατεύει αποτελεσματικά τις μπαταρίες** από ανάφλεξη ή έκρηξη σε περιπτώσεις ατυχημάτων. Επίσης **η αμελητέα τάση ατμών των ΙΥ** εμποδίζει την εξάτμισή τους στο περιβάλλον και την **έκθεση των χειριστών** μέσω της αέριας φάσης. Και αν τα προηγούμενα είναι άγνωστα, ακόμη περισσότερο είναι άγνωστη η έκφραση **«διαλύτες σχεδιασμού»**, επειδή τα ΙΥ μας παρέχουν λειτουργίες ανάλογα με την επιλογή κατιόντων και ανιόντων, ή την προσκόλληση λειτουργικών ομάδων κ.λπ.. Όμοια **η συμπεριφορά φάσης τους**, μπορεί να ποικίλλει σε ένα μεγάλο φάσμα, **από πολύ υδρόφιλο έως πολύ λιπόφιλο**, που συχνά χρησιμοποιείται για την ανακύκλωση των ΙΥ.

Η άγνοια της κοινής γνώμης και ειδικά των νέων για τα ΙΥ, οφείλεται κατά κύριο λόγο, στην απουσία των ΙΥ από τη διδακτική της Χημείας στα σχολεία. Σύμφωνα με τους Rauber et al., (2019) οι βαθύτεροι λόγοι για αυτό, είναι η προϋπόθεση μιας πιο αναπτυγμένης εξειδίκευσης της διδακτικής της Χημείας και των συναφών επιστημών και το σχετικά υψηλό κόστος των ΙΥ. Βέβαια, η θεματολογία των ΙΥ προσφέρει μοναδικές δυνατότητες για τη διδασκαλία της Χημείας, γιατί είναι σύγχρονη και σχετική με τις κοινωνικές και τεχνολογικές εξελίξεις. Η επικαιρότητα ενός θέματος είναι πολύ χρήσιμη για να δώσει μαθησιακό κίνητρο στους νέους. Αν γίνει

συνδυασμός και της πράσινης Χημείας, υπάρχει μια μοναδική ευκαιρία να προβληθεί η βιωσιμότητα μέσω συγκεκριμένων πειραμάτων, αντί οι μαθητές να διδάσκονται μόνο θεωρητικές έννοιες όπως συμβαίνει μέχρι σήμερα.

### 3.3. Τα Ιοντικά Υγρά ως υλικό διδασκαλίας

Στην έρευνα τους, στο Πανεπιστήμιο του Ελσίνκι, η Perna και οι συνεργάτες της, σχεδίασαν μια εργαστηριακή δραστηριότητα, με θέμα την **επεξεργασία της κυτταρίνης με χρήση ιοντικών υγρών**, τα οποία έχουν επιλεγεί ως πλαίσιο που υποστηρίζει τη συνάφεια. Η δραστηριότητα περιείχε τρία στάδια: **τις προκαταρκτικές εργασίες, το εργαστηριακό μέρος και τις τελικές εργασίες** σύμφωνα με τη δομή που ακολουθεί **το μοντέλο του Millar** (Millar, 2004).

Σύμφωνα με την εργασία, **οι προκαταρκτικές εργασίες** εισάγουν την κυτταρίνη ως υφαντικό υλικό και μάλιστα τη συνθετική κυτταρίνη, προκειμένου να συνδεθεί το εργαστηριακό μέρος με την καθημερινή ζωή και την κοινωνία. Σε αυτή τη φάση, οι μαθητές χρησιμοποιούν την επιστημονική γνώση **μέσω ειδήσεων και άρθρων**, με αποτέλεσμα να αναδεικνύεται η φύση της Χημείας σαν επιστήμη και να βελτιώνεται η κοινωνική συνάφεια του πλαισίου (Perna, Kämppi, & Aksela, 2022; Stuckey, Hofstein, Mamlok-Naaman, & Eilks, 2013).

**Στο εργαστηριακό μέρος** οι μαθητές προετοιμάζουν μόνοι τους ιοντικά υγρά. Η κυτταρίνη διαλύεται σε ένα ιοντικό υγρό και τέλος, η κυτταρίνη κατακρημνίζεται με έγχυση του διαλύματος σε νερό. Η εργαστηριακή φάση εμπνέει τους σπουδαστές προς το μάθημα της Χημείας και αναδεικνύουν τη σημασία της στην κοινωνία. Οι εργαστηριακές ασκήσεις που βασίζονται στο πλαίσιο βοηθούν τους μαθητές να μάθουν χημικές έννοιες να τις συνδέουν με την επιστημονική έρευνα, που δείχνει πώς γίνεται η έρευνα και αναπτύσσει δεξιότητες επίλυσης προβλημάτων. Επίσης, οι εργαστηριακές δραστηριότητες που βασίζονται στο πλαίσιο, βελτιώνουν στους σπουδαστές τις δεξιότητες σκέψης και προωθούν το εγγενές ενδιαφέρον των μαθητών για τη Χημεία ως επιστήμη (Stuckey, Hofstein, Mamlok-Naaman, & Eilks, 2013).

**Στην τελική εργασία**, οι σπουδαστές πρέπει να βρουν διαδικτυακές ειδήσεις που έχουν σχέση με την κυτταρίνη. Ο στόχος της εργασίας είναι να εξοικειωθούν με τις μελλοντικές δυνατότητες της κυτταρίνης και των ιοντικών υγρών. Επίσης βοηθά στην

εξάσκηση της επιστημονικής γνώσης και της κριτικής σκέψης. Επί πλέον τα επιλεγμένα άρθρα ειδήσεων, μπορούν να αυξήσουν την σύνδεση της κυτταρίνης και των ΙΥ με την οικονομία, τη βιομηχανία και τα επαγγέλματα, ενισχύοντας την επαγγελματική συνάφεια (Perna, Kämpri, & Aksela, 2022; Stuckey, Hofstein, Mamlok-Naaman, & Eilks, 2013).

Στην σχεδιασμένη δραστηριότητα **τα ιοντικά υγρά αποτέλεσαν το επιστημονικό πλαίσιο** και ενδυνάμωσαν τη σύνδεση της καινοτομίας της Χημείας με την κοινωνία. Τα ιοντικά υγρά και η κυτταρίνη ως πλαίσιο, ενδυνάμωσαν την εκμάθηση σχετικά με θέματα της Χημείας, όπως η αλληλεπίδραση μορίων, χημικών δεσμών και Οργανικής Χημείας (Hernani, Mudzakir, & Sumarna, 2017). Επίσης, **η οικολογική άποψη** εισάγεται παράλληλα με υλικά, όπως κατά τη μελέτη του βαμβακιού και των διαλυτών. **Η οικονομική άποψη** υπάρχει όταν ερευνάται, πώς οι νέες μέθοδοι χρήσης κυτταρίνης επηρεάζουν, για παράδειγμα, τη Φινλανδική οικονομία. Μέσα από την ανάγκη να βρεθεί η καλύτερη λύση για την επεξεργασία της κυτταρίνης μέσω της Χημείας, λαμβάνεται υπόψη και **η κοινωνική άποψη** (Burmeister, Rauch, & Eilks, 2012).

### *3.3.1. Τα Ιοντικά Υγρά ως διδακτικό υλικό στην Τριτοβάθμια Εκπαίδευση*

Οι Yulianti et al., (2019) υλοποίησαν μια έρευνα, σχετικά με την απήχηση που είχαν τα ΙΥ από τους διδάσκοντες τη Χημεία σε Πολυτεχνείο της Ινδονησίας, σε μια προσπάθεια αντιμετώπισης της χρήσης φιλικών προς το περιβάλλον υλικών, που είναι απαραίτητα στον βιομηχανικό τομέα. Η έρευνα περιλάμβανε συλλογή δεδομένων μέσω ερωτηματολογίων προκειμένου να προσδιοριστούν οι αντιλήψεις των καθηγητών σχετικά με το διδακτικό υλικό των ΙΥ με σκοπό την εισαγωγή του στο πρόγραμμα σπουδών του Πολυτεχνείου. Οι περισσότεροι ερωτηθέντες δεν είχαν ακούσει ποτέ για ΙΥ σαν νέα υλικά γιατί προηγουμένως δεν υπήρχαν στο πρόγραμμα σπουδών του Πολυτεχνείου. Για τον ίδιο λόγο παρουσίασαν **μια μικρή σύγχυση όσον αφορά τα ΙΥ με τα ιοντικά διαλύματα**, επειδή στα ιοντικά διαλύματα υπάρχουν διαλύτες, ενώ στα ΙΥ δεν υπάρχουν διαλύτες αλλά μόνο οργανικά κατιόντα και ανιόντα. Αυτό απέδειξε ότι οι διδάσκοντες χρειάζονταν ακόμη βελτίωση όσον αφορά την κατανόηση των ΙΥ ως υλικά. Τελικά έδειξαν ενδιαφέρον και διάθεση για επιμόρφωση, καθώς και για δημιουργία διδακτικού υλικού ΙΥ με γνώμονα την

Πράσινη Χημεία μέσα από ένα νέο πρόγραμμα σπουδών του τμήματος Χημικών Μηχανικών ενός Πολυτεχνείου της Ινδονησίας (Yulianti, Hamidah, & Komaro, 2019).

### *3.3.2. Τα Ιοντικά Υγρά ως βάση για τη διδακτική της Χημείας στη Δευτεροβάθμια Εκπαίδευση*

Ένας τρόπος για να βελτιωθεί η γνώση των μαθητών στη σύγχρονη μάθηση της Χημείας που βασίζεται στην τεχνολογία, είναι η μελέτη των ιοντικών υγρών. Από έρευνα (OECD, 2013) του Προγράμματος Διεθνών Σπουδών Αξιολόγησης Φοιτητών (Programme of International Student Assessment studies, PISA) το 2012, αποκαλύφθηκε ότι μόνο το 6,9% των φοιτητών στην Ινδονησία, μπορούσαν να επισημάνουν επιστημονικά θέματα σε διάφορα πλαίσια. Σύμφωνα με τον Firman, (2007) ευθύνεται **το περιεχόμενο του προγράμματος σπουδών** (πειράματα και διδακτικό υλικό), καθώς και η μάθηση και η αξιολόγηση που στηρίζονται στην **απομνημόνευση**. Από την άλλη δεν υπάρχει η διάσταση του περιεχομένου (γνώση για την επιστήμη), η δεξιότητα σκέψης και το πλαίσιο εφαρμογής της επιστήμης (τεχνολογία).

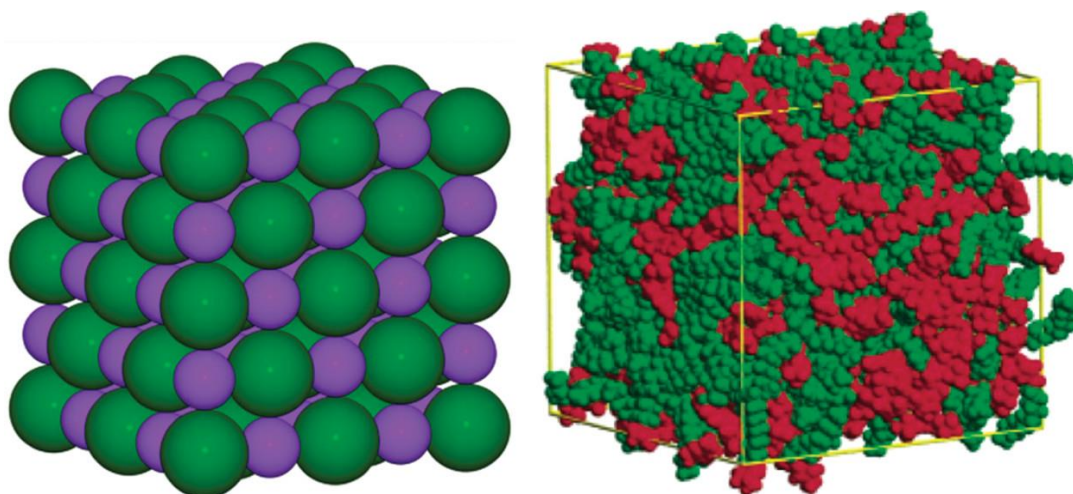
Οι Hernani et al., (2016) αναφέρουν ότι **ένα σύγχρονο πρόγραμμα σπουδών** θα πρέπει να συνδυάζει το καθιερωμένο περιεχόμενο και τις μεθόδους με κάτι καινοτόμο. Οι δεξαμενές της γνώσης μπορούν να ληφθούν από την καθημερινή ζωή, την επιστήμη, την τεχνολογία, το περιβάλλον και τον πολιτισμό. Αυτές οι πηγές της γνώσης μπορούν να συλλεχθούν και με μια συγκεκριμένη διδακτική και μέθοδο, όπως ερμηνεία εννοιών, πειραμάτων, άρθρων από τα μέσα μαζικής ενημέρωσης, να προκύψει το διδακτικό υλικό. Στην ίδια έρευνα αναφέρεται ότι η βασική γνώση της σύγχρονης επιστήμης που θα περιέχεται στο πρόγραμμα σπουδών πρέπει **να στηρίζεται σε τομείς όπως η Κβαντική Φυσική, ή η Επιστήμη των υλικών** και να μπορεί να παρουσιαστεί σε μαθητές Β' και Γ' Λυκείου. Τα όργανα των εργαστηρίων στο Γυμνάσιο πρέπει να υποστηρίζουν τις σύγχρονες επιστήμες, όπως η υπεριώδης ακτινοβολία ενώ οι μαθητές πρέπει να έχουν τουλάχιστον τις βασικές γνώσεις σε σύγχρονα επιστημονικά θέματα όπως τα φάσματα υπέρυθρου (Infra Red, IR) ή της φασματοσκοπίας μάζας (Mass Spectroscopy, MS).

Η τεχνολογία που βασίζεται σε ιοντικά υγρά μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πλαίσιο για την εκμάθηση της Χημείας στα Γυμνάσια-Λύκεια για τους ακόλουθους λόγους: Πρώτον, η σημασία της επιστημονικής κοινότητας και της διεθνούς τεχνολογίας στη χρήση ΙΥ ως νέας γενιάς πράσινα υλικά ολοένα αυξάνεται και ταυτόχρονα υπάρχουν συνεχείς απαιτήσεις της βιομηχανίας για τη δημιουργία νέων υλικών που είναι αξιόπιστα και ασφαλή (Earle & Seddon, 2000). Δεύτερον, πολλές έννοιες, αρχές, νόμοι, και θεωρίες που περιέχονται ή χρησιμοποιούνται στα μαθήματα της Χημείας μπορούν να εξηγηθούν με το πλαίσιο των ιοντικών υγρών. Τρίτον, η σύγχρονη τεχνολογία που βασίζεται στα ΙΥ μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ως προτροπή για την ενίσχυση της επιστημονικής συμπεριφοράς των μαθητών (Hernani et al., 2016).

Οι Hernani et al., (2017) σε άλλη έρευνα τους θεωρούν ότι **το πλαίσιο των ΙΥ, μπορεί να εμπλουτίσει τα βιβλία του Γυμνασίου-Λυκείου για τη μελέτη της δύναμης της τριβής, το ιξώδες** καθώς και για τα χαρακτηριστικά που θα πρέπει να έχει ένα **λιπαντικό μέσο**. Λόγω του ΙΥ [bmim][FeCl<sub>4</sub>] που έχει μοναδικές παραμαγνητικές ιδιότητες και μεγάλη μαγνητική επιδεκτικότητα (Hayashi & Hamaguchi, 2004) θα μπορούσε στο κεφάλαιο του μαγνητισμού στα βιβλία, να εισαχθεί μια καινοτόμος ερευνητική περιοχή σχετικά με **το μαγνητισμό των υγρών**.

Πολλές φορές τα ΙΥ συγγέονται με τα τηγμένα άλατα. Ενώ και τα δύο αποτελούνται αποκλειστικά από ιόντα, διαφέρουν στο θερμοκρασιακό εύρος που τα συναντούμε σε υγρή κατάσταση. Τα ΙΥ είναι υγρά άλατα με σημείο τήξης χαμηλότερο του σημείου βρασμού του νερού και τα περισσότερα από αυτά παραμένουν υγρά ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου. Τα τηγμένα άλατα σχηματίζονται με ιοντικούς δεσμούς και περιγράφουν συνήθως τήγματα ιοντικών κρυστάλλων. Στην εικόνα 58 βλέπουμε αναπαραστάσεις των τρισδιάστατων δομικών διατάξεων ενός ιοντικού κρυστάλλου που εμφανίζει μια κλασική δομή ταξινόμησης φορτίου (αριστερά) και ένα «σύγχρονο» ΙΥ 1-αλκυλ-3-μεθυλιμιδαζολίου (δεξιά), που παρουσιάζει πολικό (κόκκινο) και μη πολικό (πράσινο) νανοτομείς. Οι ιοντικοί κρύσταλλοι των κλασικών τηγμένων αλάτων οφείλονται στις ισχυρές ελκτικές δυνάμεις Coulomb μεταξύ των ιόντων τους. **Η διαφορά με τα ΙΥ** είναι ότι παρόλο που υπάρχουν αντίστοιχες δυνάμεις σε αυτά, υπάρχουν επιπλέον μοριακές **ασυμμετρίες** ενός τουλάχιστον ιόντος, οι οποίες δεν επιτρέπουν στις ηλεκτροστατικές έλξεις να προκαλέσουν κρυστάλλωση. **Η δεύτερη διαφορά**, είναι η παρουσία **δεσμών**

υδρογόνου μεταξύ κατιόντος και ανιόντος, οι οποίοι προσδίδουν κατεύθυνση στις δομικές μονάδες των ΙΥ (Dupont, 2011).



*Εικόνα 58: Νανοδομική αναπαράσταση ιοντικού κρυστάλλου και ΙΥ (Dupont, 2011)*

Επίσης η μελέτη των ΙΥ θα μπορούσε να διευρύνει τη σκέψη των μαθητών δεδομένου ότι **το κατιόν** δεν προέρχεται μόνο από το άτομο μετάλλου αλλά και **από θετικά φορτισμένα οργανικά μόρια**, όπως συμβαίνει σε ένα ΙΥ. Το πεδίο των ΙΥ μπορεί να συνδυαστεί με τη διδασκαλία χημικών εννοιών, όπως **τη σχέση δομής-ιδιότητας και τη ρευστή μετάβαση των ιδιοτήτων από μοριακά σε ιοντικά συστατικά**. (Rauber, et al., 2019). Πολλά παραδείγματα που συσχετίζουν τα ΙΥ με την καθημερινή ζωή μπορούν να εμπλουτίσουν τα σχολικά βιβλία, όπως **οι ηλεκτρολύτες, η νανοκυτταρίνη, οι τεχνητοί μύες και γενικά τα πολυμερή** (Hernani et al., 2017).

### *3.3.3. Το εγχείρημα του IRIS για τους μαθητές της Δευτεροβάθμιας Εκπαίδευσης*

Το Ινστιτούτο Έρευνας στα Σχολεία (Institute for Research in Schools, **IRIS**) (IRIS) δίνει την ευκαιρία σε μαθητές της Δευτεροβάθμιας Εκπαίδευσης του Ηνωμένου Βασιλείου να πάρουν μέρος σε έρευνα αιχμής STEM (Science, Technology, Engineering and Mathematics) και να συνεργαστούν με κορυφαία πανεπιστήμια και ιδρύματα ενώ είναι ακόμα στο σχολείο. Το IRIS είναι ένα φιλανθρωπικό ίδρυμα που συνεργάζεται με σχολεία από την Αγγλία και την Ουαλία και πολλά πανεπιστήμια. Το Διοικητικό του συμβούλιο αποτελείται από πρώην εκπαιδευτικούς που πιστεύουν ακράδαντα ότι η εισαγωγή μιας κουλτούρας έρευνας και καινοτομίας στα σχολεία



είναι το κλειδί για τη διασφάλιση της ηγετικής θέσης του Ηνωμένου Βασιλείου στην επιστήμη, την τεχνολογία, τη μηχανική και τα μαθηματικά. Θεωρούν ότι **τα ΙΥ σαν νέα υλικά παρέχουν τεράστιες ευκαιρίες στους νέους να αναπτύξουν και να βελτιώσουν την σχέση τους με τη Χημεία**. Αρκετοί μαθητές αναφέρουν ότι αυτό το ερευνητικό έργο, τους βοήθησε να κατανοήσουν έννοιες που προηγουμένως θεωρούσαν απρόσιτες. Μέσω των σχέσεων του IRIS με πανεπιστήμια του Ηνωμένου Βασιλείου, οι φοιτητές και οι μαθητές έχουν την ευκαιρία να επισκεφθούν και να κάνουν χρήση **πραγματικών ερευνητικών εργαστηρίων**, να παρασκευάσουν ιοντικά υγρά που χρησιμοποιούνται στη σύγχρονη έρευνα και να διερευνήσουν τη μεγάλη ποικιλία των ιδιοτήτων τους σε πολλές εφαρμογές. Οι μαθητές ξεκινούν μαθαίνοντας, για το πώς να συνθέσουν με ασφάλεια ένα ιοντικό υγρό στο σχολείο ή στο κολέγιο.. Επίσης τους δίνεται η ευκαιρία να γνωρίσουν σύγχρονους ερευνητές σε αυτόν τον τομέα και να αποκτήσουν δεξιότητες σε προηγμένα φασματοσκόπια.

Το project των ιοντικών υγρών του IRIS, ακολουθεί τη δομή των παρακάτω 4 φάσεων:

#### **Φάση 1. Προετοιμασία και έναρξη:**

Οι καθηγητές του σχολείου προετοιμάζουν και ξεκινούν το θέμα, χρησιμοποιώντας χρήσιμα έγγραφα του IRIS, για την καθοδήγηση των μαθητών, σε χρονικό πλαίσιο 4 εβδομάδων.

#### **Φάση 2. Έρευνα ιστορικού και ανάπτυξη δεξιοτήτων:**

Με τη βοήθεια του υποστηρικτικού υλικού του IRIS, οι μαθητές αναπτύσσουν τις γνώσεις και τις δεξιότητες που απαιτούνται για την επιτυχή ολοκλήρωση της έρευνας, σε χρονικό διάστημα 6 εβδομάδων.

#### **Φάση 3. Έρευνα μαθητών:**

Οι νέοι επιστήμονες συστηματικά ερευνούν, ανακαλύπτουν, αναλύουν και συγκροτούν τα συμπεράσματά τους, σε χρονικό διάστημα 18 εβδομάδων.

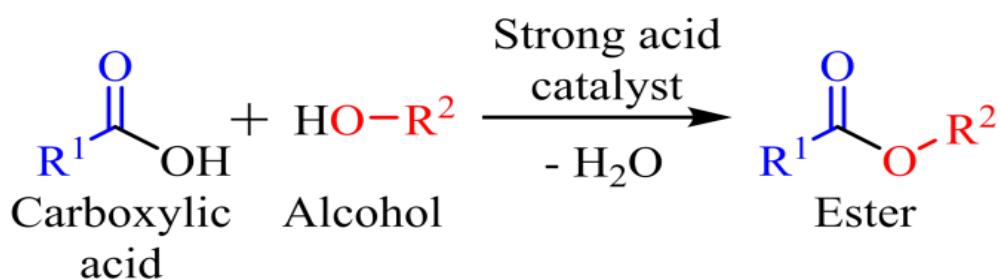
#### **Φάση 4. Ανάπτυξη των δημιουργημάτων και συνέδριο:**

Οι μαθητές δημιουργούν ένα άρθρο, κατασκευάζουν ακαδημαϊκή αφίσα, σχετική με τη διαδικασία της έρευνας τους με στόχο να τα παρουσιάσουν στο συνέδριο του IRIS, σε χρονικό πλαίσιο 9 εβδομάδων.

Ένα άλλο θέμα σχετικό με πράσινες δεξιότητες που δραστηριοποιείται στο IRIS και πηγάζει από τα ΙΥ είναι η κατασκευή **αρωμάτων για μετά το ξύρισμα και σαμπουάν**. Σε αυτό το project οι μαθητές μπορούν να αποκτήσουν πρακτική ερευνητική εμπειρία, να διευρύνουν πρακτικές δεξιότητες και να γνωρίσουν το ερευνητικό επάγγελμα, βοηθώντας παράλληλα στη βιομηχανική διαδικασία.

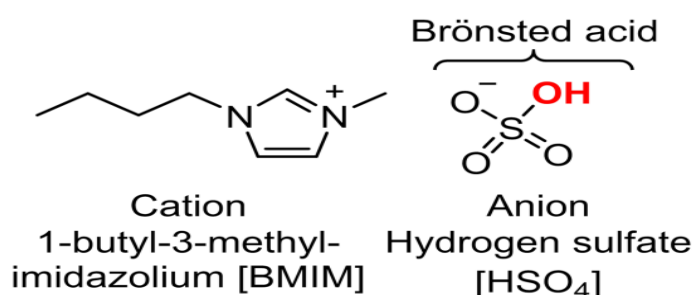
### 3.3.4. Πειράματα με Ιοντικά Υγρά

Μία από τις πιο σημαντικές και συχνές καταλυτικές αντιδράσεις στην Οργανική χημεία είναι η εστεροποίηση καρβοξυλικών οξέων και αλκοολών. Στην εικόνα 59 παρουσιάζεται το σχήμα της εστεροποίησης που χρειάζεται ως καταλύτη, **ένα ισχυρό Brønsted οξύ**, όπως το βιομηχανικά εφαρμοζόμενο **θειικό οξύ**. Επειδή η ισορροπία της αντίδρασης βρίσκεται στην αριστερή πλευρά και σύμφωνα με την αρχή του Le Chatelier χρησιμοποιούνται **χλωριωμένοι διαλύτες όπως το χλωροφόρμιο** για να μετατοπιστεί η ισορροπία της αντίδρασης με εκχύλιση του προϊόντος. Οι διαλύτες αυτοί είναι **ακατάλληλοι για το περιβάλλον και την υγεία των χειριστών**. Άλλοι **διαλύτες** που χρησιμοποιούνται, όπως το τολουόλιο, είναι **εύφλεκτοι και επικίνδunami για την υγεία όταν εισπνέονται**. Επίσης **ο όξινος διαλύτης δύσκολα μπορεί να ανακτηθεί**, οπότε **εξουδετερώνεται** δημιουργώντας έτσι πρόσθετα **απόβλητα**, με αποτέλεσμα να **μειώνεται η απόδοση της αντίδρασης** και να χρειάζονται **επιπλέον στάδια καθαρισμού**. Τέλος, η απομόνωση (εκχύλιση) του εστέρα απαιτεί τη **χρήση πτητικών εύφλεκτων οργανικών διαλυτών** που καλά θα είναι να **αποφεύγονται** για μια πιο βιώσιμη Χημεία.



*Εικόνα 59: Αντίδραση εστεροποίησης που καταλύεται από ισχυρό οξύ (Rauber, et al., 2019)*

Τα περισσότερα από τα μειονεκτήματα που αναφέρθηκαν παραπάνω (Rauber, et al., 2019) μπορούν να εξαλειφθούν με την έξυπνη χρήση πολυλειτουργικών ΙΥ, όπως το όξινο θειικό 1-βουτυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο ([BMIM][HSO<sub>4</sub>]), με απλό διδακτικό πείραμα στο σχολικό εργαστήριο. Το όξινο θειικό ανιόν HSO<sub>4</sub><sup>-</sup> είναι το καταλυτικά ενεργό είδος που δρα ως ισχυρό οξύ Brønsted, ελαχιστοποιεί τις παρενέργειες σε αντίθεση με τα συμβατικά εφαρμοζόμενα πολύ ισχυρά οξέα (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Στην εικόνα 60 παριστάνεται η μοριακή δομή του [BMIM][HSO<sub>4</sub>] που χρησιμοποιείται ως καταλύτης για την εστεροποίηση. Τα οφέλη από τη χρήση ΙΥ ως καταλύτη και διαλύτη για μια πιο βιώσιμη εστεροποίηση είναι:



*Εικόνα 60: Μοριακή δομή του όξινου θειικού 1-βουτυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιου (Rauber, et al., 2019)*

- ✓ Χρήση ως συνδυασμένος διαλύτης, καταλύτης και αφυδατικός παράγοντας (εκχυλιστική εστεροποίηση).
- ✓ Μείωση των παρενεργειών λόγω της χρήσης ισχυρού οξέος (HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>), αντί ενός πολύ ισχυρού οξέος (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).
- ✓ Απαλλαγή από πτητικούς, εύφλεκτους και επικίνδυνους διαλύτες για περισσότερη ασφάλεια
- ✓ Χρήση αποτελεσματικού καταλύτη αντί περίσσειας αντιδραστηρίων.
- ✓ Ενεργειακά αποδοτικός διαχωρισμός προϊόντος.
- ✓ Ανάκτηση του καταλύτη-ΙΥ αντί για εξουδετέρωση και επαναδιάθεση του.

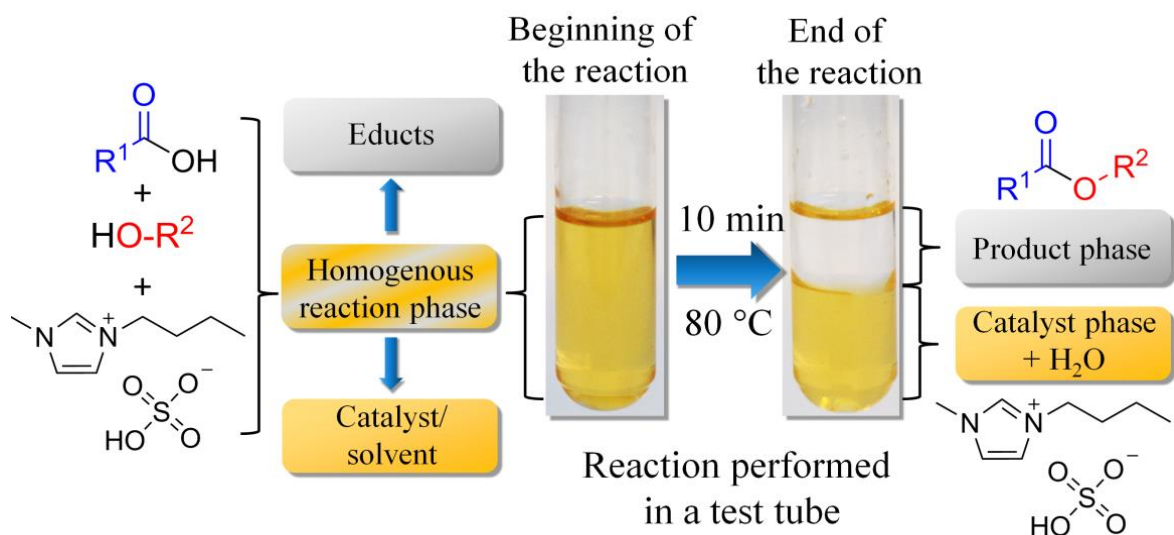
**Διαδικασία πειράματος:** Το [BMIM][HSO<sub>4</sub>] μπορεί να συντεθεί εργαστηριακά (Wang, et al., 2014) ή να αγοραστεί από το εμπόριο. Για το πείραμα χρησιμοποιείται **1mL** [BMIM][HSO<sub>4</sub>] μόνο, σε απλό δοκιμαστικό σωλήνα ενώ τα υλικά που θα χρησιμοποιηθούν είναι: ποτήρι ζέσεως σαν υδατόλουτρο, θερμόμετρο, μαγνητικός αναδευτήρας με λειτουργία θέρμανσης, δοκιμαστικοί σωλήνες, αλουμινόχαρτο, σύριγγες μιας χρήσης και πιπέτες μιας χρήσης. Στον

πίνακα 5 φαίνονται τα είδη και οι ακριβείς όγκοι των καρβοξυλικών οξέων και των αλκοολών που χρησιμοποιούνται στο πείραμα.

Το [BMIM][HSO<sub>4</sub>] λόγω της ιοντικής του δομής είναι πολικό, παχύρρευστο υγρό που διαλύει τα πολικά καρβοξυλικά οξέα αλλά και τις αλκοόλες. Καθώς τα σχηματιζόμενα προϊόντα είναι μη πολικά, είναι αδιάλυτα στο ΙΥ, που έχει ως αποτέλεσμα το σχηματισμό μιας δεύτερης φάσης κατά τη διάρκεια της αντίδρασης. Στην εικόνα 61 βλέπουμε την πορεία της εστεροποίησης: οι ποσότητες των καρβοξυλικών οξέων και αλκοολών του πίνακα 6 προστίθενται σε 1mL ΙΥ σε μικρό δοκιμαστικό σωλήνα (οι όγκοι μετρούνται με σύριγγες μιας χρήσης). Ο δοκιμαστικός σωλήνας σφραγίζεται με αλουμινόχαρτο και περιστρέφεται με το χέρι για αρκετά δευτερόλεπτα μέχρι να δημιουργηθεί ένα ομοιογενές μείγμα. Στη συνέχεια ο σωλήνας τοποθετείται σε λουτρό νερού που έχει θερμομέτρο και θερμαίνεται στους 80°C για 10-30 λεπτά.

Ester to synthesize	Carboxylic acid	Volume of carboxylic acid / mL	Alcohol	Volume alcohol/ mL
Butyl acetate	Acetic acid	0.3	n-butanol	0.5
Pentyl acetate	Acetic acid	0.3	n-pentanol	0.6
Isoamyl acetate	Acetic acid	0.3	isoamyl alcohol	0.6
Hexyl acetate	Acetic acid	0.3	n-hexanol	0.7
Octyl acetate	Acetic acid	0.3	n-octanol	0.8
Butyl propionate	Propionic acid	0.4	n-butanol	0.5
Pentyl propionate	Propionic acid	0.4	n-pentanol	0.6

*Πίνακας 6: Όγκοι καρβοξυλικών οξέων και αλκοολών για το πείραμα χρησιμοποιώντας 1mL ιοντικών υγρών (Rauber, et al., 2019)*

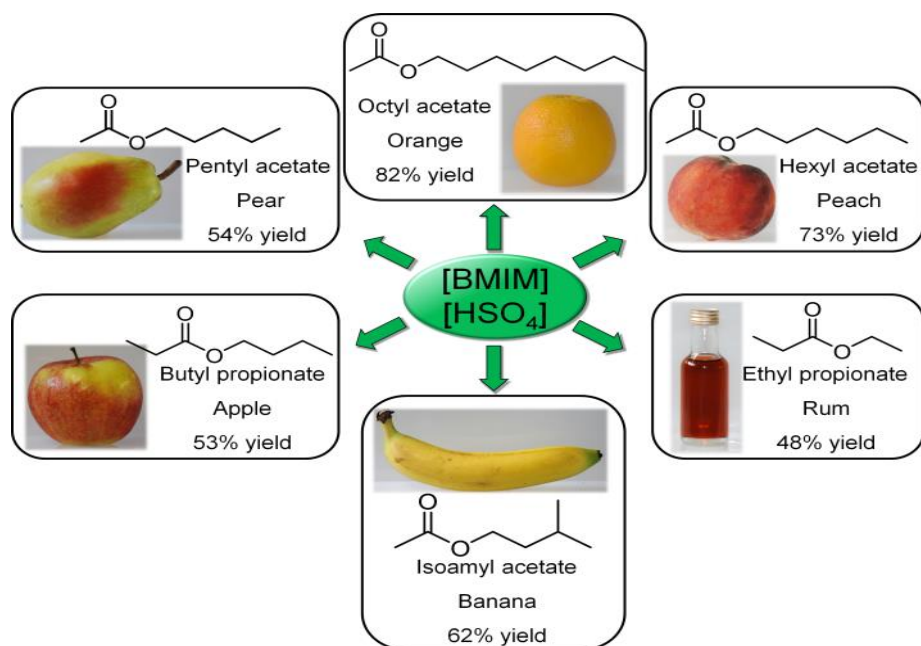


*Εικόνα 61: Πορεία της αντίδρασης εστεροποίησης (Rauber, et al., 2019)*

Όπως βλέπουμε στην εικόνα 61, μετά την ψύξη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος δημιουργείται μια δεύτερη φάση(η ανώτερη) του προϊόντος, η οποία διαχωρίζεται εύκολα, επειδή η πυκνότητα του προϊόντος είναι πολύ μικρότερη από την πυκνότητα του ΙΥ, που είναι παχύρευστο.

**Συμπεράσματα:** Η εστεροποίηση θεωρείται επιτυχημένη από τη στιγμή που δημιουργείται μια δεύτερη φάση και από το **χαρακτηριστικό άρωμα του προϊόντος** που θυμίζει φρούτα στο τέλος της αντίδρασης. Η αρχή «όμοιο-διαλύει-όμοιο» αποδεικνύεται καθώς **τα αρχικά πολικά εκχυλίσματα αναμιγνύονται με το πολικό ΙΥ ενώ το μη πολικό προϊόν όχι**. Το H<sub>2</sub>O που σχηματίζεται στην αντίδραση μένει στη φάση του ΙΥ, άρα **το ΙΥ δρα ως αφυδατικός παράγοντας και μετατοπίζει την ισορροπία της αντίδρασης προς την πλευρά του προϊόντος**. Ο διαχωρισμός φάσεων γίνεται από μόνος του και επιτρέπει την απομόνωση του προϊόντος **χωρίς διεργασίες εντατικής ενέργειας ή χημικών** όπως η απόσταξη ή η εκχύλιση με διαλύτη. Άρα **δεν απαιτούνται επί πλέον χρήσεις διαλύτη**, ούτε για την ίδια την αντίδραση ούτε για τον καθαρισμό του προϊόντος.

Το ανωτέρω πείραμα μπορεί να γίνει με 5mL [BMIM][HSO<sub>4</sub>] σε στρογγυλές φιάλες αντί δοκιμαστικού σωλήνα, με αναλογία ΙΥ, καρβοξυλικού οξέος και αλκοόλης 1:1:1.



*Εικόνα 62: Μοριακές δομές των εστέρων που δημιουργήθηκαν με το όξινο θειϊκό 1-βουτυλ-3-μεθυλιμιδαζόλιο (Rauber, et al., 2019)*

Η διαδικασία πειράματος είναι όμοια με αυτήν του δοκιμαστικού σωλήνα και στην εικόνα 62 βλέπουμε τις μοριακές δομές των εστέρων που δημιουργήθηκαν από την εστεροποίηση, τα χαρακτηριστικά τους αρώματα και τις αποδόσεις που ελήφθησαν μετά από 30 λεπτά στους 80°C. Συγκεκριμένα συντέθηκε οξικό οκτύλιο με άρωμα πορτοκάλι με απόδοση αντίδρασης 82%, οξικός εξυλεστέρας με άρωμα ροδάκινο με απόδοση 73%, οξικός προπυλεστέρας με άρωμα ρούμι με απόδοση 48%, οξικός ισοαμυλεστέρας με άρωμα μπανάνα με απόδοση 62%, προπιονικό βουτύλιο με άρωμα μήλο με απόδοση 53% και οξικός πεντυλεστέρας με άρωμα αχλάδι με απόδοση 54%.

Ένα βασικό πλεονέκτημα του [BMIM][HSO<sub>4</sub>] και στα δύο πειράματα είναι ότι **ανακτάται και ξανά χρησιμοποιείται**. Η ανακύκλωση του δεν είναι σημαντική μόνο για περιβαλλοντικούς λόγους αλλά και για οικονομικούς, καθώς το ΙΥ είναι συγκριτικά ακριβότερο (Rauber, et al., 2019).

Οι Driver and Johnson, (2009) αναφέρουν δύο διδακτικά πειράματα με ΙΥ στο πλαίσιο της πράσινης και βιώσιμης Χημείας που μπορούν να χρησιμοποιηθούν στη βιομηχανική παρασκευή σιδήρου, αλουμινίου και πολλών δραστικών μετάλλων. Συγκεκριμένα αναφέρουν **τη διάσπαση αιθέρων** με χρήση υγρού διβρωμοϋδρογονικού 3-μεθυλ-ιμιδαζολίου (I) ([Hmim][HBr<sub>2</sub>]) και την **προσθήκη ιόντων**

υδριδίου σε μια κετόνη διαλυμένη σε εξαχλωροβρωμοδιαργλικό τριαιθυλο σουλφόνιο ( $[\text{Et}_3\text{S}][\text{Al}_2\text{Cl}_6\text{Br}]$ ).

### 3.3.5. Ενδεικτικό σχέδιο διδασκαλίας

#### Τίτλος διδακτικού μαθήματος

Τα ιοντικά υγρά: δομή, ταξινόμηση, βασικές ιδιότητες

Τάξη-μάθημα: Χημεία Β Λυκείου

#### Εκτιμώμενη διάρκεια

Μία περίπου διδακτική ώρα

#### Διδακτικά μέσα

- Προβολή διαφανειών
- Χρήση του πίνακα

#### Διδακτικοί στόχοι (ως προς το γνωστικό αντικείμενο)

Οι μαθητές μετά το τέλος της διδασκαλίας θα πρέπει:

1. Να κατανοούν τι υλικά είναι τα ιοντικά υγρά και σε τι διαφέρουν από τα τηγμένα άλατα
2. Να αναγνωρίζουν ορισμένα κατιόντα και ανιόντα στα οποία οφείλεται η δομή των ΙΥ
3. Να γνωρίζουν τις «γενιές» των ΙΥ που είναι σχετικές με τον πράσινο χαρακτήρα τους
4. Να έχουν σαφή εικόνα για ορισμένες βασικές ιδιότητες τους

#### Προαπαιτούμενες γνώσεις

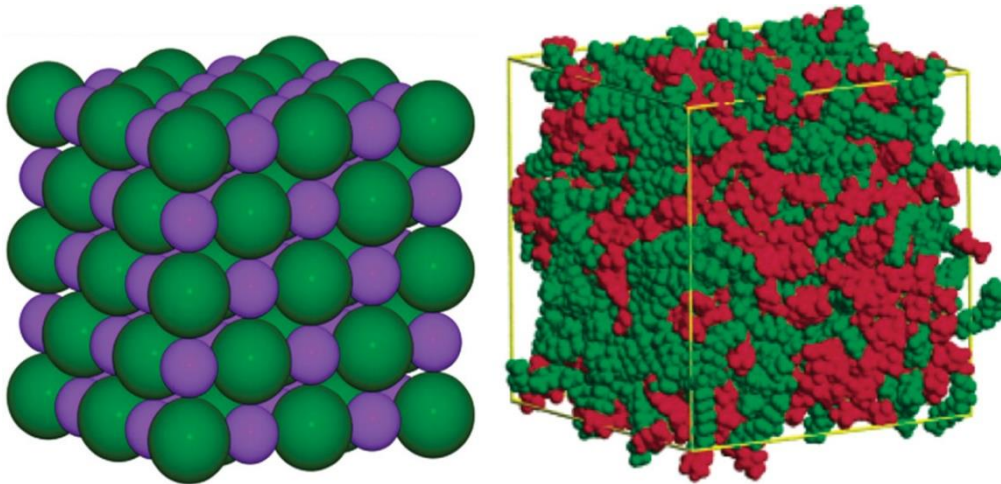
Οι μαθητές θα πρέπει να ανακαλέσουν κάποιες βασικές γνώσεις που απέκτησαν στο μάθημα της Χημείας στην Α Λυκείου και της τάξης που διανύουνε, όπως:

- Γενικά περί χημικών δεσμών, ιοντικοί δεσμοί, δεσμοί υδρογόνου.
- Αριθμός οξείδωσης, ονοματολογία χημικών ενώσεων
- Οξέα, βάσεις, άλατα
- Άκυκλες και κυκλικές οργανικές ενώσεις

### Πορεία μαθήματος

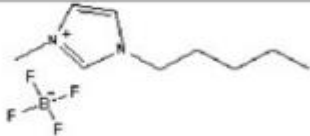
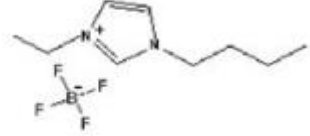
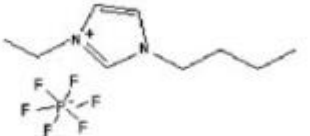




Οι μαθητές/τριες εργάζονται σε ομάδες 4 - 5 ατόμων και :

1. Προβάλλουμε την παρακάτω εικόνα, οι ομάδες εντοπίζουν τις διαφορές του ιοντικού κρυστάλλου(αριστερά) με τη νανοδομή του ΙΥ (δεξιά) και συζητάμε.



2. Προβάλλουμε τον παρακάτω πίνακα και συζητάμε για τα κυριότερα ανιόντα, κατιόντα και την ονοματολογία των αντίστοιχων ΙΥ του πίνακα.



Systematic name	Abbreviation	Melting Point (°C)	Chemical formula
1-Amyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate	[AMIM][BF <sub>4</sub> ]	-88	
1-Butyl-3-ethylimidazolium tetrafluoroborate	[BEIM][BF <sub>4</sub> ]	-82	
1-Butyl-3-ethylimidazolium hexafluorophosphate	[BEIM][PF <sub>6</sub> ]	-8	
1-Butyl-3-ethylimidazolium chloride	[BEIM][Cl]	65	
1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate	[BMIM][BF <sub>4</sub> ]	-71	
1-Butyl-3-methylimidazolium chloride	[BMIM][Cl]	73	
1-Butyl-3-methylimidazolium bromide	[BMIM][Br]	60	

Η κάθε ομάδα μαθητών κατασκευάζει με προσομοιώματα δύο είδη κατιόντων και ανιόντων της αρεσκείας τους, σύμφωνα με τον πίνακα. Συζητούν ανταλλάσσουν απόψεις και παρουσιάζουν τα αποτελέσματα στην ολομέλεια. Στη συνέχεια καλούνται να απαντήσουν σε κάποια διερευνητικά ερωτήματα, όπως:

- Τα κατιόντα προκύπτουν μόνο από το άτομο μετάλλου;

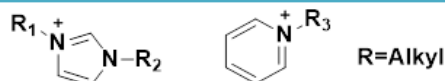
Απάντηση: Όχι, προκύπτουν και από θετικά φορτισμένα οργανικά μόρια

3. Προβάλλουμε την παρακάτω εικόνα που αφορά τις γενιές ΙΥ ώστε να γίνει κατανοητή η ανάγκη κατασκευής όλο και πιο πράσινων υλικών. Με την ευκαιρία κάνουμε και μια ιστορική αναδρομή των ΙΥ.

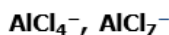
### 1<sup>ης</sup> Γενιάς ΙΥ

Ευαίσθητα σε νερό και αέρα

• **Τυπικά Κατιόντα**



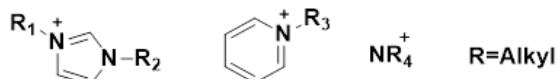
• **Τυπικά Ανιόντα**



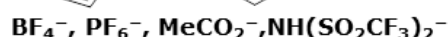
### 2<sup>ης</sup> Γενιάς ΙΥ

Σταθερά σε νερό και αέρα

• **Τυπικά Κατιόντα**



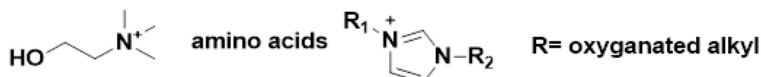
• **Τυπικά Ανιόντα**



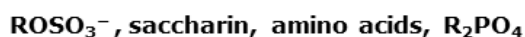
### 3<sup>ης</sup> Γενιάς ΙΥ

Βιοαποικοδομήσιμα, χαμηλής τοξικότητας και χαμηλού κόστους

• **Τυπικά Κατιόντα**

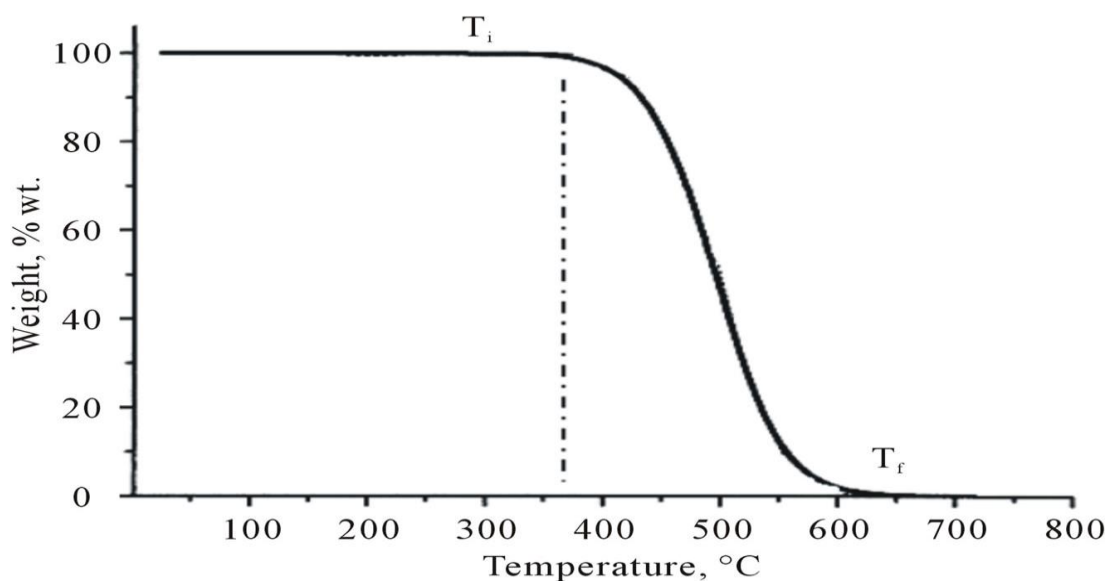


• **Τυπικά Ανιόντα**



4. Πρώτη ιδιότητα που αναφερόμαστε είναι το χαμηλό σημείο τήξης των ΙΥ. Ανακαλούμε τον προηγούμενο πίνακα με τα σημεία τήξης των ΙΥ και τα συγκρίνουμε με το σημείο τήξης του NaCl που είναι 801°C.

Δεύτερη ιδιότητα τους η μεγάλη θερμική σταθερότητα τους, με θερμοκρασία αποσύνθεσης των περισσότερων ΙΥ πάνω από τους 200°C και κοντά στους 360°C. Προβολή της καμπύλης TGA. Οι ομάδες συσκέπτονται και οι αντιπρόσωποι των ομάδων διατυπώνουν τη σκέψη τους στην ολομέλεια.



Συζητάμε για το ιξώδες των ΙΥ προβάλλοντας διαγράμματα από τη βιβλιογραφία, και αναφερόμαστε στους παράγοντες από τους οποίους επηρεάζεται το ιξώδες, όπως η αύξηση του μήκους της αλκυλικής αλυσίδας, η αύξηση της θερμοκρασίας και η παρουσία -OH.

Τέλος η εξαιρετική ιδιότητα των περισσότερων ΙΥ, η αμελητέα τάση ατμών τους αναλύεται μέσω της βιβλιογραφίας. Τονίζουμε **τη μη ευφλεκτότητα τους** σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος και μεγαλύτερες, που είναι από τους πιο βασικούς λόγους που θεωρούνται τα ΙΥ **πράσινοι διαλύτες**.

Οι μαθητές διατυπώνουν τις απορίες τους, εφόσον υπάρχουν.

Στη συνέχεια κάνουμε αξιολόγηση της διδασκαλίας και ζητάμε από τους μαθητές να απαντήσουν στις ερωτήσεις του φύλλου εργασίας που ακολουθεί.

#### ΦΥΛΛΟ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Όνοματεπώνυμο :

Τάξη:

Ημερομηνία:

Βαθμός:

Τι υλικά είναι τα ιοντικά υγρά και από τι αποτελούνται;

Ποιες είναι οι διαφορές των ιοντικών υγρών από τα τηγμένα άλατα και που οφείλονται;

Τα κατιόντα προκύπτουν μόνο από τα άτομα μετάλλων;

Σε ποιες κατηγορίες («γενιές») διακρίνουμε τα ΙΥ και να τις συγκρίνετε σε σχέση με τα μειονεκτήματα ή πλεονεκτήματα τους

Ποιες οι βασικές ιδιότητες των ΙΥ;

Να σχολιάσετε την έκφραση: «τα ΙΥ έχουν αμελητέα τάση ατμών»

### 3.3.6. Προτεινόμενες διδακτικές δραστηριότητες

Στα Γυμνάσια υπάρχει η δυνατότητα να συνδυαστούν διάφοροι τομείς της Φυσικής-Χημείας με το μάθημα της Τεχνολογίας. Τα ιοντικά υγρά λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων τους και των πολλών εφαρμογών τους αποτελούν κλασσικό παράδειγμα επιλογής τους για τη διδακτική τους στην Τεχνολογία της Γ Γυμνασίου. Το επιλεγμένο θέμα θα μπορούσε να είναι, **το ιοντικό υγρό ως «πράσινος» ηλεκτρολύτης στα φωτοβολταϊκά και στις μπαταρίες.**

Ενδεικτικό φύλλο διδακτικής δραστηριότητας:

Τίτλος διδακτικού μαθήματος

**Τα ιοντικά υγρά αναβαθμίζουν τα φωτοβολταϊκά και τις μπαταρίες**

Διδακτικός στόχος

Να αναδειχθούν οι μοναδικές ιδιότητες των «πράσινων» ιοντικών υγρών μέσω εφαρμογών της καθημερινής ζωής

Διδακτικά μέσα

- Προβολή διαφανειών και βίντεο από το διαδίκτυο
- Χρήση του πίνακα

Πορεία μαθήματος

Οι μαθητές/τριες χωρίζονται σε 6 ομάδες, η κάθε ομάδα αποτελείται από 4 άτομα. Τρεις ομάδες θα ασχοληθούν με τα φωτοβολταϊκά και οι άλλες τρεις με τις μπαταρίες.

Οι παρακάτω δραστηριότητες μπορεί να έχουν ενδεικτική διάρκεια 1 διδακτικής ώρας (45 λεπτά) την εβδομάδα:

### Φάση 1: Χρονικό πλαίσιο 3 εβδομάδων

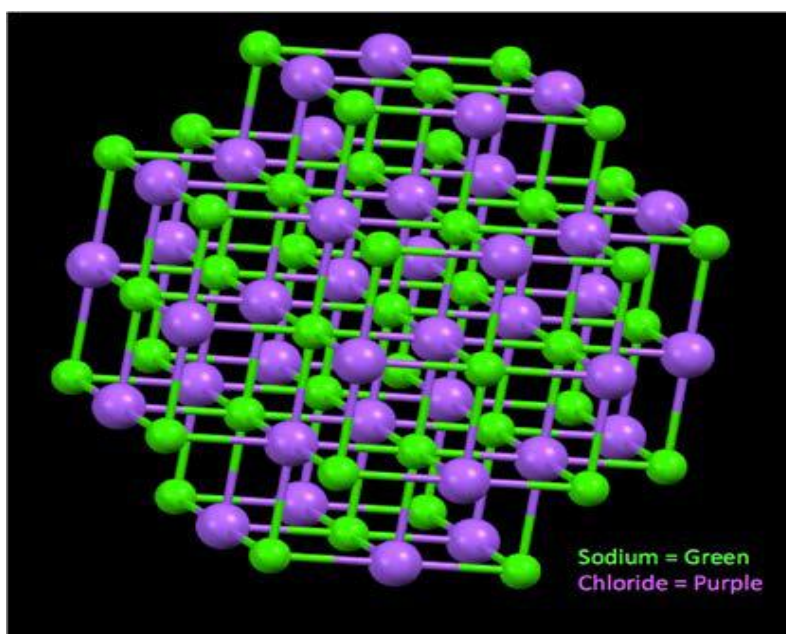
Αρχικά συνδέουμε την Επιστήμη με την Τεχνολογία και αναπτύσσουμε την έννοια της ανακάλυψης σε αντιδιαστολή με την έννοια της εφεύρεσης.

Προβάλλουμε βίντεο 6-7 λεπτών από το διαδίκτυο σχετικά με το **τι είναι το φωτοβολταϊκό, πως λειτουργεί, από ποια υλικά αποτελείται και σε τι χρησιμεύει. Στη συνέχεια κάνουμε το ίδιο για τις μπαταρίες.**

Οι μαθητές συζητούν στην ομάδα τους, ανταλλάσσουν απόψεις, εκφράζουν απορίες. Επικεντρωνόμαστε στις ανανεώσιμες πηγές ενέργειας (ήλιος κ.λπ.). Ανακαλούμε γνώσεις παρέχοντας λέξεις κλειδιά στους μαθητές όπως ηλεκτρολύτες, οργανικές ενώσεις και τους προτρέπουμε για σχετική αναζήτηση στο διαδίκτυο. Συζητούν στην ομάδα τους και οι ομάδες ανταλλάσσουν απόψεις.

### Φάση 2: Χρονικό πλαίσιο 4 εβδομάδων

Προβάλλουμε διαφάνειες για να εισάγουμε την έννοια των ιοντικών υγρών, τη δομή τους και τη διαφορά τους από τα συμβατικά άλατα. Χρησιμοποιούμε γνωστές ενώσεις, όπως το επιτραπέζιο αλάτι, που αποτελείται μόνο από ιόντα (κατιόντα νατρίου,  $\text{Na}^+$  και ανιόντα χλωρίου,  $\text{Cl}^-$ ), σχηματίζοντας κρυστάλλους με τη δομή που απεικονίζεται στην εικόνα 63. Προβάλλουμε την εικόνα 1 της παρούσας εργασίας: τα ιοντικά υγρά αποτελούνται επίσης μόνο από ιόντα (θετικά φορτισμένα κατιόντα και αρνητικά φορτισμένα ανιόντα).



Εικόνα 63: Κρυσταλλικό πλέγμα χλωριούχου νατρίου (Deetlefs & Seddon, 2014)

Εξηγούμε ότι : στο επιτραπέζιο αλάτι, τα κατιόντα νατρίου και τα ανιόντα χλωρίου συσσωρεύονται σφιχτά επειδή είναι μικρά, «όμορφα» και συμμετρικά, γι' αυτό το επιτραπέζιο αλάτι πρέπει να θερμανθεί στους 801°C (παρόμοια με τη θερμοκρασία της ηφαιστειακής λάβας) πριν λιώσει. Αντίθετα, στα ιοντικά υγρά, τα κατιόντα και τα ανιόντα είναι συνήθως μεγάλα, «άσχημα» και ασύμμετρα και δεν μπορούν να πλησιάσουν αρκετά μεταξύ τους για να κρυσταλλωθούν. Αποτέλεσμα είναι τα ΙΥ να είναι ρευστά σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες (<100°C), ενώ τα περισσότερα από αυτά να είναι υγρά σε θερμοκρασία δωματίου.

Η κάθε ομάδα μαθητών **κατασκευάζει με προσομοιώματα** δομές ΙΥ, όπως το αιθυλοθειικό αιθυλομεθυλ-ιμιδαζόλιο της εικόνας 64. Συζητούν μεταξύ τους, ανταλλάσσουν απόψεις και οι ομάδες παρουσιάζουν τα δημιουργήματά τους στην ολομέλεια.



*Εικόνα 64: Αιθυλοθειικό αιθυλομεθυλμιδαζόλιο (Deetlefs & Seddon, 2014)*

Με πρόσβαση στο υποστηρικτικό υλικό μας, οι ομάδες εμπλουτίζουν τις γνώσεις τους και αναζητούν πληροφορίες στο διαδίκτυο, ανάλογα με τον τομέα τους.

Επαναλαμβάνουν τη δραστηριότητα με τα προσομοιώματα για διαφορετικές δομές ΙΥ.

**Φάση 3:** Χρονικό πλαίσιο 4 εβδομάδων

**Επικεντρώνουμε το ενδιαφέρον στις ιδιότητες των ΙΥ μέσω των εφαρμογών που μελετούμε, σύμφωνα με τα μοντέλα 2 και 3 της Βιώσιμης Ανάπτυξης**

Συγκρίνουμε τους συμβατικούς ηλεκτρολύτες των φωτοβολταϊκών και μπαταριών με τους πράσινους εναλλακτικούς ηλεκτρολύτες από ΙΥ.

Η υψηλή αγωγιμότητα, η ηλεκτροχημική σταθερότητα, η χαμηλή τάση ατμών των ΙΥ και συνεπώς η μη ευφλεκτότητα τους είναι τα αντικείμενα επεξεργασίας των ομάδων. Οι μαθητές συνεργάζονται μεταξύ τους και οι ομάδες παρουσιάζουν τα αποτελέσματά τους.

Θέτουμε τα εξής ερωτήματα στις ομάδες:

- Ποια η επίδραση του περιβάλλοντος από τη λειτουργία των συσκευών μας;
- Τι έχετε ακούσει για την ανακύκλωση π.χ. των μπαταριών;

Αναμένουμε να ανακαλύψουν τον **πράσινο χαρακτήρα** των ΙΥ: **ασφαλείς, άκαυστες, με μεγαλύτερη διάρκεια ζωής και ανακυκλώσιμες μπαταρίες**. Τα ίδια περιμένουμε και για τα φωτοβολταϊκά, βοηθώντας επί προσθέτως τους μαθητές να κατανοήσουν ότι τα ΙΥ **δεν εξατμίζονται** όπως οι οργανικοί ηλεκτρολύτες με αποτέλεσμα να **αυξάνεται η διάρκεια ζωής των συσκευών**.

**Φάση 4:** Χρονικό πλαίσιο 3 εβδομάδων

Οι μαθητές συνεργάζονται μεταξύ τους και κάθε ομάδα γράφει **εργασία σε power point** για το ανάλογο θέμα και παράγει τη δικιά της σχετική **αφίσα**. Οι εργασίες και οι αφίσες θα αναρτηθούν **στην ιστοσελίδα του σχολείου** και **θα παρουσιαστούν** στα υπόλοιπα τμήματα του σχολείου **την παγκόσμια ημέρα Περιβάλλοντος** (5 Ιουνίου).

#### **Χρήσιμοι σύνδεσμοι**

1. Ανακάλυψη-εφεύρεση

[http://microkosmos.uoa.gr/gr/magazine/ergasies\\_foititon/ettap/efeyres/efevresi-anakalipsi.htm](http://microkosmos.uoa.gr/gr/magazine/ergasies_foititon/ettap/efeyres/efevresi-anakalipsi.htm)

2. Φωτοβολταϊκό Ι

<https://www.youtube.com/watch?v=OhbzyyRmkAk>

3. Φωτοβολταϊκό ΙΙ

[https://www.google.com/search?q=Iftikhar%2C+H.%2C+Sonai%2C+G.+G.%2C+Hashmi%2C+S.+G.%2C+Nogueira%2C+A.+F.%2C+%26+Lund%2C+P.+D.+\(2019\).+Progress+on+Electrolytes+Development+in+Dye+Sensitized+Solar+Cells.&oq=Iftikha](https://www.google.com/search?q=Iftikhar%2C+H.%2C+Sonai%2C+G.+G.%2C+Hashmi%2C+S.+G.%2C+Nogueira%2C+A.+F.%2C+%26+Lund%2C+P.+D.+(2019).+Progress+on+Electrolytes+Development+in+Dye+Sensitized+Solar+Cells.&oq=Iftikha)

[r%2C+H.%2C+Sonai%2C+G.+G.%2C+Hashmi%2C+S.+G.%2C+Nogueira%2C+A.+F.%2C+%26+Lund%2C+P.+D.+\(2019\).+Progress+on+Electrolytes+Development+in+DyeSensitized+Solar+Cells.+&aqs=chrome..69i57.1141j0j15&sourceid=chrome&ie=UTF-8](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127520300964)

#### 4. Μπαταρίες

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127520300964>

### 3.3.7. Προτεινόμενες διδακτικές δράσεις εκτός ωρολογίου προγράμματος στα Γυμνάσια

Στα Γυμνάσια μετά το τέλος των καθημερινών μαθημάτων «τρέχουν» διάφορες δράσεις που σκοπό έχουν να ευαισθητοποιήσουν τους μαθητές με σύγχρονα κοινωνικά ζητήματα. Οι Φυσικές Επιστήμες αξιοποιούνται μέσω Περιβαλλοντικών δράσεων, Επιστημονικών εφαρμογών και Ευρωπαϊκών προγραμμάτων (Erasmus).

#### 3.3.7.1. Περιβαλλοντική δράση

Στο πλαίσιο της Περιβαλλοντικής Εκπαίδευσης τα ιοντικά υγρά μπορούν να αξιοποιηθούν διδακτικά λόγω του «πράσινου» χαρακτήρα τους.

Επιλέγουμε είκοσι μαθητές της Γ Γυμνασίου που ενδιαφέρονται να ασχοληθούν με την Περιβαλλοντική Εκπαίδευση και τους χωρίζουμε σε τέσσερις ομάδες. Τους ενημερώνουμε ότι το θέμα είναι «Πράσινα υλικά και εφαρμογές» και ότι εκτός των εργασιών που θα αναλάβουν κατά τη διάρκεια της χρονιάς, στο τέλος θα πραγματοποιηθεί **διδακτική εκδρομή** σε Κέντρο Περιβαλλοντικής Εκπαίδευσης με τη συμμετοχή όλων των τμημάτων της Γ Γυμνασίου.

#### Στόχος

Η ευαισθητοποίηση των μαθητών σε Περιβαλλοντικά θέματα μέσω καινοτόμων υλικών

Οι παρακάτω δραστηριότητες αφορούν ενδεικτική διάρκεια 40 λεπτών την εβδομάδα.

**Φάση 1:** Χρονικό πλαίσιο 2 εβδομάδων



Προκειμένου να δούμε την άποψη και τη στάση των μαθητών απέναντι στα οικολογικά προβλήματα, τους δίνουμε το παρακάτω ερωτηματολόγιο.

### Περιβαλλοντικό ερωτηματολόγιο

1. Τι σας αρέσει στη γειτονιά σας:
  - Οι χώροι αναψυχής ( π.χ. παιδικές χαρές, αθλητικές εγκαταστάσεις)
  - Οι πράσινοι χώροι ( π.χ. αυλές, πάρκα , στέγες )
  - Οι κάδοι ανακύκλωσης
  - Οι κάδοι ανακύκλωσης μπαταριών (ΑΦΗΣ)
  - Η χρήση φιλικών προς το περιβάλλον συσκευών (φωτοβολταϊκά στις ταράτσες, κομποστοποίηση, μπαταρίες κ.λπ.)
2. Τι θα θέλατε να αλλάξει στη γειτονιά σας:
  - Περισσότεροι πράσινοι χώροι
  - Λιγότερα καυσαέρια (από αυτοκίνητα-μηχανές)
  - Περισσότεροι κάδοι ανακύκλωσης μπαταριών
  - Περισσότεροι πεζόδρομοι
  - Περισσότερες ευκαιρίες για συλλογική δράση (π.χ. περιβαλλοντικοί σύλλογοι)

Οι μαθητές προτείνεται να βαθμολογήσουν τις παραπάνω ερωτήσεις με κλίμακα από το 1–5:

5 = συμφωνώ απόλυτα / μου αρέσει πολύ

4 = συμφωνώ / μου αρέσει

3 = ούτε συμφωνώ / ούτε διαφωνώ

2 = διαφωνώ / δεν μου αρέσει

1 = διαφωνώ απόλυτα / δεν μου αρέσει καθόλου

Σχετική συζήτηση με συναδέλφους εκπαιδευτικούς των Φυσικών Επιστημών και της Τεχνολογίας έδειξε ότι οι μαθητές στην πλειοψηφία τους **γνωρίζουν ότι υπάρχουν κάδοι ανακύκλωσης μπαταριών, αλλά δεν γνωρίζουν τι είναι τα φωτοβολταϊκά**. Επίσης θεωρείται πιθανόν **οι μαθητές να ενδιαφέρονται για δράσεις μέσω περιβαλλοντικών συλλόγων**.

Προτείνεται να θέσουμε ένα ερώτημα στους μαθητές: **γιατί γίνεται ανακύκλωση μπαταριών;** Στη συνέχεια μπορούν να δοθούν οδηγίες: οι δύο ομάδες θα αναζητήσουν πληροφορίες στο διαδίκτυο σχετικά με τα φωτοβολταϊκά, όπως σε τι μας χρησιμεύουν, τι υλικά χρησιμοποιούνται για την κατασκευή τους και ποια η επίδραση τους στο περιβάλλον και οι άλλες δύο ομάδες για τις μπαταρίες αντίστοιχα.

### **Φάση 2:** Χρονικό πλαίσιο 2 εβδομάδων

Οι ομάδες ανακοινώνουν τα αποτελέσματά τους, ανταλλάσσουν απόψεις, εκφράζουν απορίες.

Προβάλλουμε βίντεο λίγων λεπτών από το διαδίκτυο και εξηγούμε τον τρόπο λειτουργίας των συσκευών μας, περιληπτικά. Αναφέρουμε ότι υπάρχουν τα ιοντικά υγρά που μπορούν να αντικαταστήσουν κάποιες από τις ουσίες που περιέχονται στις μπαταρίες και τα φωτοβολταϊκά. Οι μαθητές κρατούν σημειώσεις και θα αναζητήσουν πληροφορίες στο διαδίκτυο.

### **Φάση 3:** Χρονικό πλαίσιο 4 εβδομάδων

Κάθε ομάδα ανακοινώνει την έρευνα της και γίνεται συζήτηση. Επικεντρώνουμε το ενδιαφέρον στις ιδιότητες των ΙΥ μέσω των εφαρμογών που μελετούμε, σύμφωνα με το μοντέλο 3 της Βιώσιμης Ανάπτυξης.



*Εικόνα 65: Το ιοντικό υγρό (IL) δεν καίγεται (Deetlefs & Seddon, 2014)*

Τονίζουμε ότι **τα ΙΥ τα σχεδιάζουμε εμείς**, χρησιμοποιούμε τις ιδιότητες τους ανάλογα με τις εφαρμογές που θέλουμε, π.χ. **δεν καίγονται**, όπως φαίνεται στην εικόνα 65, σε σχέση με άλλες ουσίες. Συνεπώς τα φωτοβολταϊκά και οι μπαταρίες θα προστατεύονται από ανάφλεξη. Αναφερόμαστε και στις άλλες ιδιότητες των ΙΥ, όπως την υψηλή αγωγιμότητα τους, την θερμική τους σταθερότητα, την μη τοξικότητα τους και την βιοαποικοδομησιμότητα τους.

#### **Φάση 4:** Χρονικό πλαίσιο 6 εβδομάδων

Οι μαθητές προτείνεται να συμπληρώσουν ερωτηματολόγιο σχετικό με τα ιοντικά υγρά μετά την διδακτική παρέμβαση με την ίδια κλίμακα βαθμολόγησης, από 1-5.

#### Ερωτηματολόγιο

- Τα ιοντικά είναι υγρά σε θερμοκρασία δωματίου
- Τα ιοντικά υγρά αυξάνουν τη διάρκεια ζωής των μπαταριών και φωτοβολταϊκών
- Τα ιοντικά υγρά είναι υψηλής τεχνολογίας υλικά
- Τα ιοντικά υγρά είναι ηλεκτρολύτες
- Μπορούμε να συνθέσουμε ιοντικά υγρά
- Τα ιοντικά υγρά δεν καίγονται
- Τα ιοντικά υγρά δεν βλάπτουν την ισορροπία της φύσης

Αναμένουμε τα αποτελέσματα να είναι θετικά και να επιβεβαιώσουν το αρχικό ενδιαφέρον των μαθητών.

Οι ομάδες προτείνεται να αναλάβουν δράση και να τυπώσουν σε «πράσινα» μπλουζάκια, λεζάντες που θα αναφέρουν:

**ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ**

**ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ**

**ΙΟΝΤΙΚΑ ΥΓΡΑ**

**ΑΚΑΥΣΤΑ**

**ΑΣΦΑΛΗ ΥΛΙΚΑ**

**ΔΕΝ ΡΥΠΑΙΝΟΥΝ**

Τα μπλουζάκια μπορούν να τα πουλήσουν στο **bazaar** που οργανώνει κάθε χρόνο το σχολείο και με τα χρήματα που θα μαζέψουν, προτείνεται να προετοιμάσουν περιβαλλοντική δράση σε συνδυασμό με την αντιδημαρχία περιβάλλοντος του οικείου Δήμου.

Επί πλέον βίντεο και φωτογραφίες σχετικές με την εκδρομή στο Κέντρο Περιβαλλοντικής Εκπαίδευσης μπορούν να πλαισιώσουν την εργασία που θα

παρουσιαστεί στους υπόλοιπους μαθητές του σχολείου, την παγκόσμια ημέρα Περιβάλλοντος στις 5 Ιουνίου.

### **Χρήσιμοι σύνδεσμοι**

#### 1. Φωτοβολταϊκό

[https://www.google.com/search?q=Iftikhar%2C+H.%2C+Sonai%2C+G.+G.%2C+Hashmi%2C+S.+G.%2C+Nogueira%2C+A.+F.%2C+%26+Lund%2C+P.+D.+\(2019\).+Progress+on+Electrolytes+Development+in+DyeSensitized+Solar+Cells.&aq=chrome..69i57.1141j0j15&sourceid=chrome&ie=UTF-8](https://www.google.com/search?q=Iftikhar%2C+H.%2C+Sonai%2C+G.+G.%2C+Hashmi%2C+S.+G.%2C+Nogueira%2C+A.+F.%2C+%26+Lund%2C+P.+D.+(2019).+Progress+on+Electrolytes+Development+in+DyeSensitized+Solar+Cells.&aq=chrome..69i57.1141j0j15&sourceid=chrome&ie=UTF-8)

#### 2. Μπαταρίες

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127520300964>

#### 3.3.7.2. Ανάδειξη Πράσινης Χημείας μέσω της διάλυσης της κυτταρίνης με χρήση ιοντικών υγρών

Μαθητές της Γ Γυμνασίου χωρίζονται σε ομάδες των τεσσάρων ατόμων για να αρχίσει η δράση Περιβαλλοντικής Εκπαίδευσης με θέμα τη «διάλυση κυτταρίνης με πράσινους διαλύτες». Στο πλαίσιο της δράσης προτείνεται να πραγματοποιηθεί εκπαιδευτική επίσκεψη σε Κέντρο Περιβαλλοντικής Εκπαίδευσης με τη συμμετοχή όλων των τμημάτων της Γ Γυμνασίου.

#### Στόχος

Να κατανοήσουν οι μαθητές ότι η Επιστήμη ανακαλύπτει συνεχώς υλικά για ένα καλύτερο και βιώσιμο μέλλον.

Οι παρακάτω δραστηριότητες αφορούν ενδεικτική διάρκεια 40 λεπτών την εβδομάδα.

#### **Φάση 1:** Χρονικό πλαίσιο 3 εβδομάδων

Τους δίνουμε το παρακάτω ερωτηματολόγιο με σκοπό να ελέγξουμε τις γνώσεις τους, στο συγκεκριμένο επιστημονικό και οικολογικό πρόβλημα.

## Ερωτηματολόγιο

- Τι είναι οι διαλύτες;
- Που χρησιμοποιούνται;
- Ποιους διαλύτες γνωρίζετε;
- Πως επιδρούν οι διαλύτες στο περιβάλλον;
- Ποιες οι συνέπειες των διαλυτών στον άνθρωπο;
- Έχετε ακούσει την έκφραση «πράσινοι διαλύτες»;
- Τι είναι η κυτταρίνη;
- Γνωρίζετε κάποιες ουσίες από τις οποίες αποτελούνται τα ρούχα σας;

Συλλέγουμε και επεξεργαζόμαστε αναλόγως τις απαντήσεις του προτεινόμενου ερωτηματολογίου. Οι ομάδες σχολιάζουν μεταξύ τους τις απαντήσεις και εμείς προκαλούμε συζήτηση. Τα παιδιά εύκολα μπορεί να θυμούνται ότι **«παγκόσμιος διαλύτης» είναι το νερό, αλλά πέραν αυτού δεν θα μπορούν να σκεφθούν κάποιον άλλο διαλύτη**. Επίσης **η κυτταρίνη, απλά τους είναι γνωστή από το κυτταρικό τοίχωμα των φυτικών κυττάρων και μέχρι εκεί**.

Με προβολή διαφανειών προκαλούμε ανάκληση Φυσικών και Χημικών εννοιών, όπως: **ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ ανιόντων και κατιόντων, ιοντικός δεσμός, φυσικά πολυμερή (κυτταρίνη)**. Δίνουμε έμφαση στην **διαφορά διαμοριακών και ενδομοριακών δυνάμεων** (Mudzakir, Hernani, & Widhiyanti, 2019). Οι διαμοριακές δυνάμεις είναι δυνάμεις έλξης μεταξύ των μορίων ενώ οι ενδομοριακές δυνάμεις είναι οι δυνάμεις μεταξύ των ατόμων σε ένα μόριο. Οι ενδομοριακές δυνάμεις επηρεάζουν τις χημικές ιδιότητες μιας ουσίας, ενώ οι διαμοριακές δυνάμεις επηρεάζουν τις φυσικές ιδιότητες μιας ουσίας. **Οι διαμοριακές δυνάμεις είναι πιο αδύναμες από τις ενδομοριακές**. Επίσης αναλύουμε τα είδη διαμοριακών δυνάμεων που είναι οι δυνάμεις Van der Waals, οι δυνάμεις ιόντων-διπόλων και οι δεσμοί υδρογόνου.

Οι μαθητές εκφράζουν απορίες και κρατούν σημειώσεις.

### **Φάση 2:** Χρονικό πλαίσιο 3 εβδομάδων

Αναλύουμε τους λόγους που επιλέξαμε σαν θέμα την κυτταρίνη: είναι η πιο διαδεδομένη οργανική ουσία στη φύση και η επεξεργασία της μπορεί να μειώσει την εξάρτηση από ορυκτές πηγές ενέργειας προστατεύοντας ταυτόχρονα και το

περιβάλλον. Αναφέρουμε ότι υπάρχουν τα ιοντικά υγρά που μπορούν να αντικαταστήσουν τους οργανικούς διαλύτες και γενικότερα να συμμετέχουν στη διαδικασία διάλυσης-αναγέννησης της κυτταρίνης.

Οι δύο ομάδες θα αναζητήσουν πληροφορίες στο διαδίκτυο σχετικά με το μεγάλο εύρος ρευστότητας (-40 έως 400°C) των ΙΥ, καθώς και για την υψηλή θερμική σταθερότητα τους (πάνω από 400°C). Οι άλλες δύο ομάδες για την ελάχιστη τάση ατμών, συνεπώς τη μη ευφλεκτότητα τους και την μεγάλη αγωγιμότητα τους.

### **Φάση 3:** Χρονικό πλαίσιο 3 εβδομάδων

Οι ομάδες ανακοινώνουν τα αποτελέσματα της έρευνα τους, ανταλλάσσουν απόψεις. Τονίζουμε ότι οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των ΙΥ μπορούν να τροποποιηθούν αναλόγως **μεταβάλλοντας κατιόντα και ανιόντα**, κάτι που δεν μπορεί να συμβεί στους συμβατικούς διαλύτες. Έτσι ενώ το 2002, οι Swatloski et al., μπόρεσαν με ΙΥ να διαλύσουν την κυτταρίνη έως και 25% , σήμερα με διάφορες αλλαγές των ιόντων **τη διαλύουμε πλήρως**. Επίσης αναλύουμε τη **μη πτητικότητα** των ΙΥ που τους κατατάσσει στην κατηγορία των πράσινων υλικών σε σχέση με τους πτητικούς οργανικούς διαλύτες. Τέλος, η διάλυση της κυτταρίνης από ΙΥ προκύπτει από τη **διάσπαση των δεσμών υδρογόνου**. Οι μαθητές κάθε ομάδας συζητούν μεταξύ τους και οι ομάδες ανταλλάσσουν απόψεις.

### **Φάση 4:** Χρονικό πλαίσιο 5 εβδομάδων

Οι μαθητές συμπληρώνουν ερωτηματολόγιο σχετικό με το θέμα.

#### Ερωτηματολόγιο

- Τα ιοντικά είναι υγρά σε θερμοκρασία δωματίου
- Τα ιοντικά υγρά είναι τα μοναδικά υλικά που διαλύουν πλήρως την κυτταρίνη
- Τα ιοντικά υγρά είναι υψηλής τεχνολογίας υλικά
- Τα ιοντικά υγρά είναι πράσινοι διαλύτες
- Μπορούμε να συνθέσουμε ιοντικά υγρά και να τα δώσουμε τις ιδιότητες που θέλουμε
- Τα ιοντικά υγρά δεν καίγονται
- Τα ιοντικά υγρά δεν βλάπτουν το περιβάλλον
- Η κυτταρίνη χρησιμοποιείται για την παραγωγή τεχνητών ινών

Στη συνέχεια βαθμολογούν τις παραπάνω ερωτήσεις με κλίμακα από το 1–5, όπου:

5 = συμφωνώ πολύ / μου αρέσει πολύ

4 = συμφωνώ / μου αρέσει

3 = ούτε συμφωνώ / ούτε μου αρέσει

2 = διαφωνώ / δεν μου αρέσει

1 = διαφωνώ πολύ / δεν μου αρέσει καθόλου

Οι μαθητές συνεργάζονται μεταξύ τους. Κάθε ομάδα θα γράψει **εργασία σε power point** για το θέμα και θα δημιουργήσει τη δικιά της **αφίσα**. Οι εργασίες και οι αφίσες θα αναρτηθούν **στην ιστοσελίδα του σχολείου** και **θα παρουσιαστούν** στα υπόλοιπα τμήματα του σχολείου **την Παγκόσμια ημέρα Δημιουργικότητας και Καινοτομίας** στις 21 Απριλίου.

#### **Χρήσιμοι σύνδεσμοι:**

1. Διαμοριακές-ενδομοριακές δυνάμεις

<https://www.taylorfrancis.com/chapters/edit/10.1201/9780429461903-43/molecular-engineering-activity-chemistry-teacher-education-interactive-simulation-cellulose-dissolution-ionic-liquids-mudzakir-hernani-widhiyanti-lokollo>

2. Εύρος ρευστότητας-σημείο τήξης ΙΥ

<https://pubs.rsc.org/en/content/ebook/978-1-84755-161-0>

3. Θερμική σταθερότητα ΙΥ

<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr068040u>

4. Ελάχιστη τάση ατμών ΙΥ

<https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/16482154/>

5. Αγωγιμότητα ΙΥ

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr0680686>

6. Διάσπαση κυτταρίνης με χρήση ΙΥ

<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2369969820300591?via%3Dihub>

### 3.3.7.3. Βιώσιμη Ανάπτυξη σε πρόγραμμα Erasmus

Σε Ευρωπαϊκό πρόγραμμα Erasmus τα ιοντικά υγρά μπορούν να αξιοποιηθούν διδακτικά λόγω του «πράσινου» χαρακτήρα τους.

Επιλέγουμε είκοσι μαθητές της Γ Γυμνασίου που ενδιαφέρονται να ασχοληθούν με το πρόγραμμα Erasmus με θέμα «**Βιώσιμη Ανάπτυξη και πράσινες εφαρμογές μέσω των ιοντικών υγρών**» και τους χωρίζουμε σε τέσσερις ομάδες.

#### Στόχος

Να προβληθούν οι αξίες της Βιώσιμης Ανάπτυξης και πράσινης Χημείας πέρα από τα σύνορα της χώρας.

Η παρακάτω διαδικασία ακολουθείται και από τους μαθητές των άλλων χωρών που συμμετέχουν στο πρόγραμμα. Οι δραστηριότητες αφορούν ενδεικτική διάρκεια 40 λεπτών την εβδομάδα.

#### **Φάση 1:** Χρονικό πλαίσιο 3 εβδομάδων

Δίνουμε το παρακάτω ερωτηματολόγιο και στο Α μέρος ζητείται να καταγράψουν τη γνώμη τους σχετικά με τι θα θεωρούσαν σημαντικό στη ζωή τους. Το 1 σημαίνει καθόλου σημαντικό, το 2 λίγο σημαντικό, το 3 ούτε λίγο, ούτε πολύ σημαντικό, το 4 πολύ σημαντικό, και το 5 πάρα πολύ σημαντικό.

#### **A Μέρος**

		1	2	3	4	5
1	Συσκευές για ανανεώσιμες πηγές ενέργειας ( π.χ. φωτοβολταϊκά, ανεμογεννήτριες)					
2	Ανακύκλωση					
3	Βιοκαύσιμα-βιοντίζελ					
4	Συσκευές φιλικές προς το περιβάλλον (π.χ. φωτοβολταϊκά, μπαταρίες)					
5	Πράσινοι χώροι (π.χ. αυλές, πάρκα, στέγες)					



6	Περιβαλλοντικές δράσεις					
7	Πράσινη Χημεία					

**B Μέρος:** απαντήστε στα παρακάτω ακολουθώντας τις οδηγίες

**B1**

Έχεις ξανακούσει τον όρο «βιώσιμη ανάπτυξη»; Βάλε X στην απάντησή σου:

Ναι  Όχι  Δεν ξέρω

Αν συμπλήρωσες «Ναι» θυμάσαι που τον άκουσες τον όρο αυτό; (κύκλωσε την απάντησή σου)

A. Στο σχολείο

B. Στην τηλεόραση

Γ. Στο διαδίκτυο

Δ. Σε συζητήσεις άλλων ανθρώπων

E. Το διάβασα κάπου

Z. Δεν θυμάμαι.

Γράψε σύντομα πώς καταλαβαίνεις τον όρο «Βιώσιμη Ανάπτυξη»

.....  
.....  
.....

**B2**

Έχεις ξανακούσει την έννοια «ιοντικά υγρά»; Βάλε X στην απάντησή σου:

Ναι  Όχι  Δεν ξέρω

Ότι κι αν απάντησες, γράψε σύντομα πώς καταλαβαίνεις τον όρο «ιοντικά υγρά»

.....  
.....  
.....

Αξιολογούμε τις απαντήσεις και προκαλούμε συζήτηση.

Προβάλλουμε βίντεο από το διαδίκτυο για να αναπτύξουμε την έννοια της Βιώσιμης Ανάπτυξης, ενώ παράλληλα δίνουμε έμφαση στις δώδεκα αρχές της Πράσινης Χημείας (Anastas & Warner, 1998).

Στη συνέχεια αναφερόμαστε στις ιοντικές ενώσεις και συγκεκριμένα στο επιτραπέζιο αλάτι, που αποτελείται μόνο από ιόντα (κατιόντα νατρίου,  $\text{Na}^+$  και ανιόντα χλωρίου,  $\text{Cl}^-$ ), όπως και τα ιοντικά υγρά αποτελούνται μόνο από ιόντα (θετικά φορτισμένα κατιόντα και αρνητικά φορτισμένα ανιόντα). Προβάλλουμε την εικόνα 66 όπου βλέπουμε το γνωστό μας αλάτι, στο οποίο τα  $\text{Na}^+$  και τα  $\text{Cl}^-$  λόγω ισχυρών ελκτικών δυνάμεων Coulomb που αναπτύσσονται μεταξύ τους, δημιουργούν μια κρυσταλλική δομή (όπως αναλύθηκε και σε προηγούμενη διδακτική προσέγγιση), που για να λιώσει και να μετατραπεί σε υγρό πρέπει να θερμανθεί στους  $801^\circ\text{C}$ .



*Εικόνα 66: Κρυσταλλική δομή επιτραπέζιου αλατιού (Deetlefs & Seddon, 2014)*

Εντοπίζουμε τις διαφορές με τα ιοντικά υγρά και τους λόγους για τους οποίους δεν έχουμε κρυστάλλωση. Προβάλλουμε και την εικόνα 58 για τη σύγκριση των ΙΥ με τα τηγμένα άλατα. Οι μαθητές ανταλλάσσουν απόψεις μέσα στην ομάδα τους και στη

συνέχεια μεταξύ των ομάδων. Οι δύο ομάδες θα αναζητήσουν πληροφορίες στο διαδίκτυο για τα **φωτοβολταϊκά**, από τι υλικά αποτελούνται, πως επιδρούν στο περιβάλλον και οι άλλες δύο ομάδες, για τη χρήση των ΙΥ στην **παραγωγή βιοντίζελ**. **Με αυτό τον τρόπο, θα αναφερθούμε στις εξαιρετικές ιδιότητες των ΙΥ μέσω των εφαρμογών που μελετούμε, σύμφωνα με το μοντέλο 3 της Βιώσιμης Ανάπτυξης.**

## **Φάση 2:** Χρονικό πλαίσιο 5 εβδομάδων

Οι δύο ομάδες που έχουν σαν θέμα τα φωτοβολταϊκά ανακοινώνουν την έρευνα τους, δέχονται ερωτήσεις από τις άλλες δύο ομάδες, ανταλλάσσουν απόψεις.

Κατευθύνουμε τη συζήτηση προς τις μοναδικές ιδιότητες που έχουν τα ΙΥ, αφού τονίσουμε ότι **τα σχεδιάζουμε και τα παρασκευάζουμε εμείς**, προσδίδοντας τις ιδιότητες ανάλογα με τις εφαρμογές που θέλουμε. Προβάλλουμε την εικόνα 65 για να δείξουμε ότι δεν καίγονται, σε σχέση με άλλες ουσίες και συνεχίζουμε την προβολή για να υποστηρίξουμε και τις άλλες ιδιότητες των ΙΥ, όπως την υψηλή αγωγιμότητα τους, την θερμική τους σταθερότητα και την μη τοξικότητα τους.

Οι άλλες δύο ομάδες με την παραγωγή βιοντίζελ ανακοινώνουν την έρευνα τους, δέχονται ερωτήσεις από τις υπόλοιπες και ανταλλάσσουν απόψεις.

Επικεντρώνουμε το ρόλο των ΙΥ ως **καταλύτες** σε αντιδράσεις παραγωγής βιοντίζελ, αφού τονίσουμε ότι με το βιοκαύσιμο αυτό, παύει η εξάρτηση μας από τα ορυκτά καύσιμα, όπως γαιάνθρακες, πετρέλαιο κ.λπ. που είναι ρυπαντές. Προβάλλουμε διαφάνειες για να δείξουμε ότι το βιοντίζελ είναι **ανανεώσιμη πηγή ενέργειας** δεδομένου ότι η πρώτη ύλη παρασκευής του είναι φυτικά έλαια που δεν καταναλώνει ο άνθρωπος και επίσης είναι **μη τοξικό**. Από την άλλη πλευρά τα ΙΥ προσδίδουν στο βιοντίζελ αυξημένη απόδοση και είναι **ανακυκλώσιμα** δηλαδή ξανά χρησιμοποιούνται.

Την 5η εβδομάδα οι μαθητές συμπληρώνουν ερωτηματολόγιο σχετικό με το θέμα.

### Ερωτηματολόγιο

- Όταν λέμε Βιώσιμη ανάπτυξη εννοούμε την προτεραιότητα που δίνεται στην οικονομική ανάπτυξη
- Το βιοντίζελ είναι ανανεώσιμη πηγή ενέργειας
- Τα ιοντικά υγρά έχουν υψηλή θερμική σταθερότητα

- Τα ιοντικά υγρά είναι πράσινοι καταλύτες
- Μπορούμε να συνθέσουμε ιοντικά υγρά και να τα δώσουμε τις ιδιότητες που θέλουμε
- Τα ιοντικά υγρά δεν καίγονται
- Τα ιοντικά υγρά δεν βλάπτουν το περιβάλλον
- Τα ιοντικά υγρά αυξάνουν τη διάρκεια ζωής των φωτοβολταϊκών
- Τα ιοντικά υγρά είναι ανακυκλώσιμα

Στη συνέχεια βαθμολογούν τις παραπάνω ερωτήσεις με κλίμακα από το 1–5, όπου:

5 = συμφωνώ πολύ / μου αρέσει πολύ

4 = συμφωνώ / μου αρέσει

3 = ούτε συμφωνώ / ούτε μου αρέσει

2 = διαφωνώ / δεν μου αρέσει

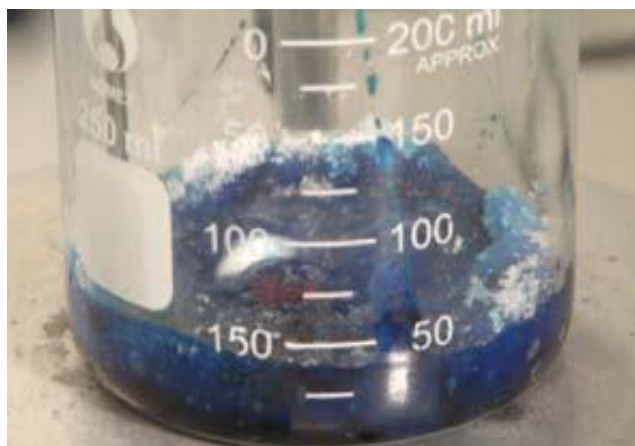
1 = διαφωνώ πολύ / δεν μου αρέσει καθόλου

Συλλέγουμε τις απαντήσεις και δημιουργούμε σχετική συζήτηση. Οι μαθητές κρατούν σημειώσεις και όλο το επιμορφωτικό υλικό προωθείται ηλεκτρονικά και στους αντίστοιχους μαθητές των άλλων χωρών που συμμετέχουν στο πρόγραμμα.

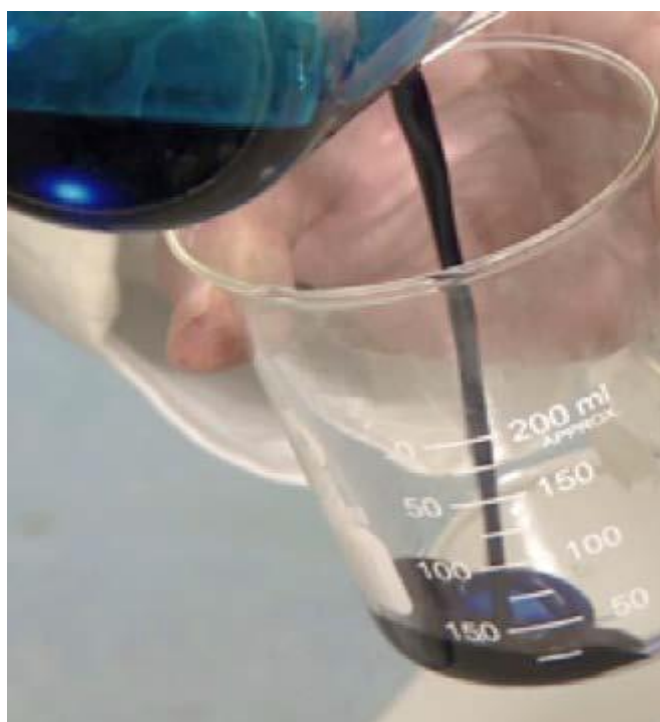
### **Φάση 3:** Χρονικό πλαίσιο 1 εβδομάδας

Σε αυτή τη φάση λαμβάνει χώρα συνάντηση των μαθητών των δύο χωρών στο σχολείο της συντονίστριας χώρας.

Προτείνεται ανασκόπηση της έρευνας των δύο προηγούμενων φάσεων και ανταλλαγή απόψεων. Δεδομένου ότι τα ΙΥ κατέχουν εξέχουσα θέση στο θέμα μας, θα μπορούσε να παρασκευαστεί, παρουσία των μαθητών και των δύο χωρών, ένα ΙΥ εύκολα και γρήγορα. Προτείνεται (Deetlefs & Seddon, 2014) το τετραχλωροκοβαλτικό χολίνιο (II) που παρουσιάζεται στην εικόνα 68, το οποίο προκύπτει από το ανακάτεμα για 15 λεπτά, δύο στερεών συστατικών σε θερμοκρασία δωματίου. Τα στερεά συστατικά, τα βρίσκουμε παρασκευασμένα έτοιμα στο εμπόριο και είναι το χλωριούχο χολίνιο και το χλωριούχο κοβάλτιο (II), όπως φαίνεται στην εικόνα 67.



*Εικόνα 67: Χλωριούχο χολίνιο και χλωριούχο κοβάλτιο (II) (Deetlefs & Seddon, 2014)*



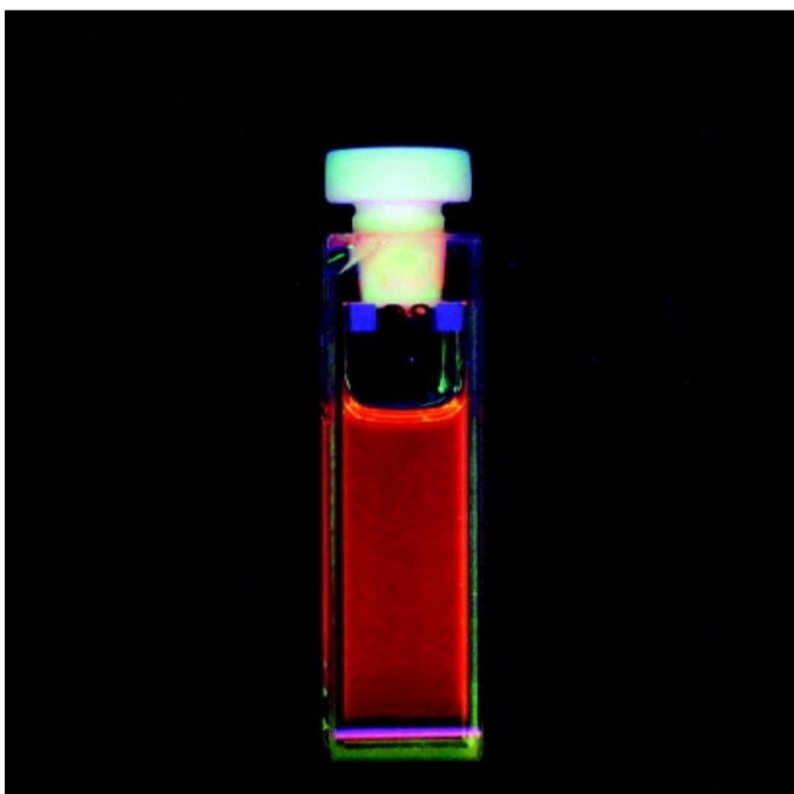
*Εικόνα 68: Το ιοντικό υγρό τετραχλωροκοβαλτικό χολίνιο(II) (Deetlefs & Seddon, 2014)*

Επί πλέον μπορούμε να εντείνουμε το ενδιαφέρον των μαθητών για περαιτέρω έρευνα παρουσιάζοντας **εντυπωσιακούς** φωσφορούχους συνδυασμούς ιοντικών υγρών – λανθανίδων (ILs – Ln). Η εικόνα 69 μας παρουσιάζει τις λανθανίδες χωρίς το προμήθιο ( Pm με  $Z = 61$ ) γιατί δεν υπάρχει στη φύση. Με καφέ χρώμα είναι τα ελαφρύτερα στοιχεία από το ευρώπιο (Eu) και με πράσινο τα βαρύτερα στοιχεία.

57	58	59	60	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

*Εικόνα 69: Οικογένεια λανθανίδων (Pereira, Carretas, Monteiro, & Leal, 2021)*

Το σαμάριο (Sm) ανήκει στην οικογένεια των λανθανίδων, έχει ατομικό αριθμό 62 ( $Z = 62$ ) και αριθμό οξείδωσης +3. Τα σύμπλοκα άλατα του Sm όταν διαλύονται σε ιοντικό υγρό ιμιδαζολίου ( $[\text{C}_6\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ) (Pereira, Carretas, Monteiro, & Leal, 2021) παρουσιάζουν εξαιρετική φωτεινότητα (luminescent), όπως φαίνεται στην εικόνα 70, πολύ περισσότερη από όταν διαλύονται σε ακετονιτρίλιο ή νερό.



*Εικόνα 70: Φωσφορούχος συνδυασμός ιοντικού υγρού - λανθανίδας (Pereira, Carretas, Monteiro, & Leal, 2021)*

Προτείνεται να αναφερθεί ότι ο συνδυασμός IY-Ln έχει ενδιαφέρον όχι μόνο ως φωσφορούχα αλλά και ως **παραμαγνητικά υγρά**, εκθειάζοντας ακόμα μία ιδιότητα των IY με πολυλειτουργικές εφαρμογές.

#### **Φάση 4:** Χρονικό πλαίσιο 4 εβδομάδων

Επιστρέφοντας στην πατρίδα η κάθε ομάδα αναλαμβάνει να γράψει εργασία σε power point για το θέμα της και να δημιουργήσει τη δικιά της ακαδημαϊκή αφίσα. Η καλύτερη εργασία και αφίσα σε κάθε θέμα, θα εκπροσωπήσει το σχολείο στο Erasmus και θα σταλεί στα σχολεία των άλλων χωρών για να παρουσιαστούν στην παγκόσμια ημέρα Περιβάλλοντος στις 5 Ιουνίου. Ταυτόχρονα θα αναρτηθούν όλα τα δημιουργήματα των ομάδων στην σχολική μας ιστοσελίδα και θα παρουσιαστούν στα υπόλοιπα τμήματα του σχολείου την ίδια ημέρα.

#### **Χρήσιμοι σύνδεσμοι**

##### **1.Βιώσιμη ανάπτυξη**

<https://www.google.com/search?q=%CE%B2%CE%B9%CF%8E%CF%83%CE%B9%CE%BC%CE%B7+%CE%B1%CE%BD%CE%AC%CF%80%CF%84%CF%85%CE%BE%CE%B7&sxsrf=ALiCzsYIs6eXP3hXZ09HjL6chsSc3fKXg:1670534315564&source=lnms&tbm=vid&sa=X&ved=2ahUKEwiQI9ujer7AhU6YPEDHeSEBicQAUoA3oECAEQBQ&biw=1280&bih=881&dpr=1#fpstate=ive&vld=cid:528c497d,vld:DsLNnl2a0HA>

##### **2.Οι 12 αρχές της πράσινης Χημείας**

[https://books.google.gr/books/about/Green\\_Chemistry.html?id=SrO8QgAACAAJ&redir\\_esc=y](https://books.google.gr/books/about/Green_Chemistry.html?id=SrO8QgAACAAJ&redir_esc=y)

##### **3.Φωτοβολταϊκά**

[https://www.google.com/search?q=Iftikhar%2C+H.%2C+Sonai%2C+G.+G.%2C+Hashmi%2C+S.+G.%2C+Nogueira%2C+A.+F.%2C+%26+Lund%2C+P.+D.+\(2019\).+Progress+on+Electrolytes+Development+in+Dye+Sensitized+Solar+Cells.&aq=Iftikhar%2C+H.%2C+Sonai%2C+G.+G.%2C+Hashmi%2C+S.+G.%2C+Nogueira%2C+A.+F.%2C+%26+Lund%2C+P.+D.+\(2019\).+Progress+on+Electrolytes+Development+i](https://www.google.com/search?q=Iftikhar%2C+H.%2C+Sonai%2C+G.+G.%2C+Hashmi%2C+S.+G.%2C+Nogueira%2C+A.+F.%2C+%26+Lund%2C+P.+D.+(2019).+Progress+on+Electrolytes+Development+in+Dye+Sensitized+Solar+Cells.&aq=Iftikhar%2C+H.%2C+Sonai%2C+G.+G.%2C+Hashmi%2C+S.+G.%2C+Nogueira%2C+A.+F.%2C+%26+Lund%2C+P.+D.+(2019).+Progress+on+Electrolytes+Development+i)

[n+DyeSensitized+Solar+Cells.+&aqs=chrome..69i57.1141j0j15&sourceid=chrome&ie=UTF-8](#)

#### **4.Βιοντίζελ**

<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0016236120318895?via%3Dihub>



## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Τα τελευταία χρόνια τα ιοντικά υγρά είναι στο επίκεντρο ερευνών και δημοσιεύσεων που περιγράφουν τη χρήση τους σε πολλές διαφορετικές εφαρμογές όπως αισθητήρες, κυψέλες καυσίμου, μπαταρίες, πυκνωτές, φωτοβολταϊκά, διαλύτες σε ανάλυση, σύνθεση, κατάλυση και διαχωρισμό, στη βιομηχανία κ.λπ. Όλες αυτές οι εφαρμογές οφείλονται στην **ευελιξία των χαρακτηριστικών των ιοντικών υγρών** που μπορούν να ποικίλουν, αλλάζοντας τα διαφορετικά ιόντα και τις λειτουργικές ομάδες που εμπλέκονται στη δομή τους. Μπορεί η βιβλιογραφία να τους αναφέρει σαν εναλλακτικούς «πράσινους» διαλύτες επειδή πράγματι διαφέρουν από τους μοριακούς διαλύτες, λόγω του μοναδικού ιοντικού τους χαρακτήρα και των ιδιοτήτων τους, αλλά υπάρχει κάτι πολύ περισσότερο. Τα ιοντικά υγρά είναι **υλικά πολλαπλών χρήσεων** και οι δυνατότητες τους είναι ατελείωτες. Εκεί που μπορεί να γίνει χρήση ενός συμβατικού υγρού, **ένα ή και περισσότερα ιοντικά υγρά μπορούν να σχεδιαστούν με καλύτερες ιδιότητες για να το αντικαταστήσουν**. Επί πλέον, κάθε υλικό σώμα που χρησιμοποιείται σήμερα, σχετίζεται με κάποιο μοριακό διαλύτη που έχει λάβει μέρος στην κατασκευή του. Αν γινόταν αντικατάσταση όλων αυτών των διαλυτών με ΙΥ θα προστατεύαμε το περιβάλλον, θα είχαμε «πράσινες» βιομηχανικές εφαρμογές, πιο αποδοτικές και μάλλον πιο οικονομικές. Φαίνεται δεν υπάρχει καλή επικοινωνία μεταξύ της βιομηχανίας και του ερευνητικού-ακαδημαϊκού χώρου, για αυτό και η χρήση των ΙΥ είναι περιορισμένη σε εμπορική κλίμακα. Βέβαια δεν είναι όλα τα ΙΥ μη τοξικά, ενώ η βιοσυμβατότητα και η ανακυκλωσιμότητα τους μπορεί να ελεγχθεί αφού η πλειοψηφία τους δεν είναι φυσικά μόρια. Οι προοπτικές για περαιτέρω εφαρμογές που δίνουν τα ΙΥ πρέπει να ερευνηθούν εκτενέστερα με την προϋπόθεση, ότι **ένα πραγματικά «πράσινο» υλικό πρέπει να έχει μια ισορροπία μεταξύ εφαρμογών και φιλικότητας προς το περιβάλλον**.

Η έννοια της Βιώσιμης Ανάπτυξης και η σχέση της με την Εκπαίδευση μπορεί να υποστηρίξει μια βιώσιμη κοινωνία και να δώσει λύσεις σε φλέγοντα καθημερινά προβλήματα. Η παρούσα εργασία προσπάθησε να δείξει ότι το πλαίσιο των ιοντικών υγρών στην Εκπαίδευση, μπορεί να συνδέσει την Επιστήμη με την Τεχνολογία και την καθημερινότητα μέσα από βιώσιμες πρακτικές. Τα προγράμματα σπουδών σε όλες τις βαθμίδες Εκπαίδευσης είναι φορτωμένα με έννοιες που δυσκολεύουν τους

μαθητές επειδή είναι άσχετες με την καθημερινότητα που βιώνουν. Ιδιαίτερα στο μάθημα της Χημείας οι μαθητές δέχονται ένα μεγάλο αριθμό μεμονωμένων γεγονότων, που οδηγεί σε χαμηλό επίπεδο γνώσης της Χημείας και σε έλλειψη συνάφειας, χωρίς να αντιλαμβάνονται τις διαδικασίες της Χημικής έρευνας. Δεν μπορούν να συνδέσουν τις έννοιες μεταξύ τους, συνεπώς δεν δίνουν νόημα σε αυτό που μαθαίνουν.

**Τα πλαίσια πρέπει να είναι το κέντρο του προγράμματος σπουδών.** Ένα από τα πλαίσια στο πρόγραμμα σπουδών στο μάθημα της Χημείας πρέπει να είναι το πλαίσιο των ιοντικών υγρών. Έννοιες και χημικά φαινόμενα μπορούν να εισάγονται προκειμένου να αντιληφθούν οι μαθητές τα καθημερινά και τα κοινωνικά θέματα που έχουν καθοριστεί από το πλαίσιο των ΙΥ.

Στην Τριτοβάθμια εκπαίδευση το πλαίσιο των ΙΥ προτείνεται να εμπλουτίσει τα προγράμματα σπουδών των τμημάτων της σχολής Θετικών Επιστημών, των τμημάτων Επιστήμης Υλικών και το τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πολυτεχνείου. Αρκετές εφαρμογές των ΙΥ θα μπορούσαν να εκτιμηθούν ανάλογα από τις Ιατρικές, τις Φαρμακευτικές και τις Γεωπονικές σχολές.

Στα Λύκεια το πλαίσιο των ΙΥ θα μπορούσε να εισαχθεί στο πρόγραμμα σπουδών της Χημείας της Β και Γ Λυκείου, γιατί η Οργανική Χημεία είναι ήδη στο πρόγραμμα σπουδών, αλλά και οι εφαρμογές της έχουν εξέχουσα σημασία. Επίσης τα ΙΥ θα μπορούσαν να ενταχθούν στο μάθημα της Φυσικής καθώς οι περισσότερες εφαρμογές τους σχετίζονται με φαινόμενα και νόμους της Φυσικής.

Στο Γυμνάσιο στη Χημεία της Γ Γυμνασίου, δεδομένου ότι το πρόγραμμα σπουδών περιέχει ενότητες ουσιών όπως οξέα, βάσεις, άλατα, πετρέλαιο, υδρογονάνθρακες, πολυμερή, αλκοόλες κ.λπ. Θα μπορούσε να υπάρξει ενότητα με τίτλο «πράσινα υλικά και οι εφαρμογές τους». Επίσης τα ΙΥ προτείνεται να εισαχθούν στο μάθημα της Τεχνολογίας της Γ Γυμνασίου επειδή το συγκεκριμένο μάθημα συνδέει την Τεχνολογία με επίκαιρα Φυσικο-Χημικά θέματα.

Οι ανάγκες της κοινωνίας διαρκώς μεταβάλλονται, η έρευνα συνεχίζεται, για αυτό προτείνεται **να δημιουργηθεί ένα καινοτόμο μάθημα** στο Γυμνάσιο και στο Λύκειο, π.χ. «Πράσινες Εφαρμογές», που **θα συνδυάζει την Επιστήμη και την Τεχνολογία** στο πλαίσιο της Βιώσιμης Ανάπτυξης, μέσα από σύγχρονες επιστημονικές

δραστηριότητες. Σε αυτό το μάθημα θα μπορούσαν οι μαθητές να γνωρίσουν όλες τις καινοτόμες εφαρμογές των ιοντικών υγρών μέσα από την καθημερινή τους ζωή, γεγονός που θα τους ενισχύσει την υπευθυνότητα, τόσο απέναντι στην κοινωνία όσο και απέναντι στο περιβάλλον.

Το πλαίσιο των βιώσιμων ιοντικών υγρών βρίσκεται στο παγκόσμιο προσκήνιο της έρευνας και της κοινωνικής μας ζωής για αυτό είναι επιτακτική ανάγκη να ενσωματωθεί στα προγράμματα σπουδών της Εκπαίδευσης. Βέβαια η ενσωμάτωση αυτή απαιτεί από τους εμπλεκόμενους κάποια βήματα και προϋποθέσεις. Παρόλο που τα περισσότερα εργαστήρια των Λυκείων είναι αναβαθμισμένα χρειάζεται να γίνει **επιμόρφωση των εκπαιδευτικών που διδάσκουν Χημεία και Φυσική** επειδή το αντικείμενο των ΙΥ, είναι άγνωστο για αυτούς. Καλό θα ήταν, **σε όλους τους εκπαιδευτικούς**, ανεξαρτήτου ειδικότητας, να γίνουν **επιμορφώσεις που θα αφορούν τη Βιώσιμη Ανάπτυξη** με σκοπό την ευαισθητοποίηση τους και την ανάληψη δράσεων που θα σχετίζονται με πράσινες δεξιότητες. Επίσης προτείνεται να γίνει **μία ποσοτική έρευνα στους μαθητές, μεγάλου βεληνεκούς**, από την οποία θα μπορούσε να μετρηθεί το ενδιαφέρον τους για το μάθημα της Χημείας και τον τρόπο με τον οποίο γίνεται, καθώς και την άποψη τους για κοινωνικά και περιβαλλοντικά ζητήματα.

Το πλαίσιο των ιοντικών υγρών μπορεί να αποτελέσει **το κίνητρο που θα αυξήσει το ενδιαφέρον των μαθητών για τα μαθήματα των Φυσικών Επιστημών και θα τους βοηθήσει να διαμορφώσουν μια κοινωνία με θετικό και βιώσιμο τρόπο.**

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abushammala, H., & Mao, J. (2020). *A Review on the Partial and Complete Dissolution and Fractionation of Wood and Lignocelluloses Using Imidazolium Ionic Liquids.*
- Akinyele, D., Olabode, E., Amole, A., Nancarrow, P., Tawalbeh, M., Kaki, A., . . . Alkasrawi, M. (2021). *Novel composite membrane based on zirconium phosphate ionic liquids for high temperature PEM fuel cells.*
- Al-Othman, A., Nancarrow, P., Tawalbeh, M., Ka'ki, A., El-Ahwal, K., El Taher, B., & Alkasrawi, M. (2021). *Novel composite membrane based on zirconium phosphate-ionic liquids for high temperature PEM fuel cells.*
- Amde, M., Liu, J. F., & Pang, L. (2015). *Environmental application, fate, effects, and concerns of ionic liquids.*
- Anastas, P. T., & Warner, J. C. (1998). *Green Chemistry: Theory and Practice.*
- Anderson, T. R., Hawkins, E., & Jones, P. D. (2016). *CO<sub>2</sub>, the greenhouse effect and global warming: from the pioneering work of Arrhenius and Callendar to today's Earth System Models.*
- Bader, H. J., & Blume, R. (1997). *Environmental chemistry in classroom experiments.*
- Badgajar, K. C., & Bhanagc, B. M. (2015). *Factors governing dissolution process of lignocellulosic biomass in ionic liquid: Current status, overview and challenges.*
- Barrer, R. (1943). *The viscosity of pure liquids. II. Polymerized ionic melts.*
- Barta, K., Warner, G. R., Beach, E. S., & Anastas, P. T. (2014). *Depolymerization of organosolv lignin to aromatic compounds over Cu-doped porous metal oxides.*
- Barzinjy, A., Hamad, S., & Arkawazi, A. (2019). *Ionic Liquids: Sustainable Media for Nanoparticles.*

- Bates, E. D., Mayton, R. D., Ntai, I., & Davis, J. H. (2002). *CO<sub>2</sub> capture by a task-specific ionic liquid*.
- Baudequinm, C., Baudoux, J., Levillian, J., Cahard, D., Gaumont, A., & Plaquevent, J. (2003). *Ionic Liquids and Chirality:opportunities and challenges*.
- Belieres, J. P., & Angell, C. A. (2007). "Protic Ionic Liquids: Preparation, Characterization, and Proton Free Energy Level Representation," *The Journal of Physical Chemistry B*, Vol. 111, No. 18,.
- Benett, J., & Lubben, F. (2006). *Context-based chemistry: The Salters-approach*.
- Blonder, R., & Mamlok-Naaman, R. (2019). *Teaching Chemistry through Contemporary Research versus Using a Historical Approach*.
- Boethling, R. S., Sommer, E., & DiFiore, D. (2007). *Designing Small Molecules for Biodegradability*.
- Branco, L. C., Rosa, J. N., Ramos, J. J., & Afonso, C. A. (2002). *Preparation and Characterization of New Room Temperature Ionic Liquids*.
- Brauer, D. J., Kottsieper, K. W., Liek , C., Stelzer, O., Wasserscheid, H., & Wasserscheid, P. (2001). *J Mol Catal A Chem* 175:285.
- Breiting, S., Mayer, M., & Mogensen, F. (2005). *Quality criteria for ESD-schools*.
- Bright, F. V., & Baker, G. (2006). *J.Phys.Chem.B.110*.
- Burmeister, M., Rauch, F., & Eilks, I. (2012). *Education for Sustainable Development (ESD) and chemistry education*.
- Chen, X. C., Sun, P. R., & Liu, H. L. (2020). *Hierarchically Crosslinked Gels Containing Hydrophobic Ionic Liquids towards Reliable Sensing Applications, Chinese J. Polym. Sci. (English Ed. 38 (4)*.
- Chen, Z., Um, T., & Bart-Smith, H. (2012). *Ionic Polymer-Metal Composite Artificial Muscles in Bio-Inspired Engineering Research: Underwater Propulsion*.
- Clare, B., Sirwardana, A., & MacFarlane, D. R. (2009). *Synthesis, Purification and Characterization of Ionic Liquids*.
- Cui, J., de With, J., Klusener, P., Su, X., Meng, X., Zhang, R., . . . Liu, H. (2014). *Identification of acidic species in chloroaluminate ionic liquid catalysts*.

- Das, R. N., & Roy, K. (2013). *Advances in QSPR/QSTR models of ionic liquids for the design of greener solvents of the future.*
- Deetlefs, M., & Seddon, K. (2014). *IONIC LIQUIDS: The discovery most likely to shape the 21st century.*
- Ding, Z. -D., Chi, Z., Gu, W. -X., Gu, S. -M., Liu, J. -H., & Wang, H. -J. (2012). *Theoretical and experimental investigation on dissolution and regeneration of cellulose in ionic liquid.*
- Docherty, K. M., Dixon, J. K., & Kulpa Jr, C. F. (2007). *Biodegradability of imidazolium and pyridinium ionic liquids by an activated sludge microbial community.*
- Driver, G. W., & Johnson, K. E. (2009). *Experiments with Ionic Liquids.*
- Dupont, J. (2011). *From Molten Salts to Ionic Liquids: A “Nano” Journey.*
- Earle, M. J., Esperanca, J. M., Gilea, M. A., Canongia Lopes, J. N., Rebelo, L. P., Magee, J. W., . . . Widegren, J. A. (2006). *The distillation and volatility of Ionic liquids.*
- Earle, M., & Seddon, K. R. (2000). *Ionic Liquids: Green Solvents for the Future.*
- ECCC. (1993). *Chemistry for a Clean World.*
- Elgharbawy, A. A., Moniruzzaman, M., & Goto, M. (2021). *Facilitating enzymatic reactions by using ionic liquids: A mini review.*
- Firman, H. (2007). *Laporan Analisis Literasi Sains Berdasarkan Hasil PISA Nasional Tahun 2006.*
- Francisco, M., van den Bruinhorst, A., & Kroon, M. (2013). *Low-Transition-Temperature Mixtures (LTTMs): A New Generation of Designer Solvents.*
- Freemantle M. (2010). *An introduction to ionic liquids.*
- Fröba, A. P., Kremer, H., & Leipertz, A. (2008). *Density, Refractive Index, Interfacial Tension, and Viscosity of Ionic Liquids [EMIM][EtSO<sub>4</sub>], [EMIM][NTf<sub>2</sub>], [EMIM][N(CN)<sub>2</sub>], and [OMA][NTf<sub>2</sub>] in Dependence on Temperature at Atmospheric Pressure.*
- Fukaya, Y., Iizuka, Y., Sekikawa, K., & Ohno, H. (2007). *Green Chem.*

- Fukumoto, K., Yoshizawa, M., & Ohno, H. (2005). *Room Temperature Ionic Liquids from 20 Natural Amino Acids*.
- Gabriel, S., & Weiner, J. (1888). *Ueber einige Abkömmlinge des Propylamins. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*.
- Gaiser, H. F., Popescu, R., Gerthsen, D., & Feldmann, C. (2020). *Ionic-liquid-based synthesis of GaN nanoparticles, Chem. Commun.* 56 (15).
- Gathergood, N., & Scammells, P. J. (2002). *Design and Preparation of Room-Temperature Ionic Liquids Containing Biodegradable Side Chains*.
- Ghandi, K. (2014). *A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications*.
- Gibbins, J., & Chalmers, H. (2008). *Carbon capture and storage*.
- Gomez-Coma, L., Garea, A., & Irabien, A. (2016). *Carbon dioxide capture by [emim][Ac] ionic liquid in a polysulfone hollow fiber membrane contactor*.
- Goncalves, A. R., Paredes, X., Cristino, A. F., Santos, F. J., & Queiros, C. S. (2021). *Ionic Liquids—A Review of Their Toxicity to Living Organisms*.
- Goncalves, W. D., Caspers, C., Dupont, J., & Migowski, P. (2020). *Ionic liquids for thermoelectro-chemical energy generation, Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* 26.
- Gouveia, W., Jorge, T. F., Martins, S., Meireles, M., Carolino, M., Cruz, C., . . . Araujo, M. E. (2014). *Toxicity of ionic liquids prepared from biomaterials*.
- Greaves, T. L., & Drummond, C. J. (2007). «*Protic Ionic Liquids: Properties and Applications*», *Chemical Reviews, Vol. 108, No. 1*.
- Greaves, T., Weerawardena, A., Fong, C., Krodkiewska, I., & Drummond, C. (2006). *Protic ionic liquids: solvents with tunable phase behavior and physicochemical properties. The journal of physical chemistry. B*.
- Guleria, A., Neogy, S., Raorane, B. S., & Andikari, S. (2020). *Room temperature ionic liquid assisted rapid synthesis of amorphous Se nanoparticles: Their prolonged stabilization and antioxidant studies, Mater. Chem. Phys.* 253.
- Hangarge, R. V., Jarikote, D. V., & Shingare, M. S. (2002). *Green Chem.*
- Hapiot, P. P., & Lagrost, C. (2008). *Chem. Rev., 108*.

- Harjani, J. R., Singer, R. D., Garcia, M. T., & Scammells, P. J. (2009). *Biodegradable pyridinium ionic liquids: design, synthesis and evaluation. Green Chemistry.*
- Hayashi, S., & Hamaguchi, H. (2004). *Chemistry Letters.*
- Hayes, R., Warr, G. G., & Atkin, R. (2015). *Structure and Nanostructure in Ionic Liquids. Chemical Reviews.*
- Hernani, Mudzakir, A., & Sumarna, O. (2016). *Ionic liquids material as modern context of chemistry in school.*
- Hernani, Mudzakir, A., & Sumarna, O. (2017). *Ionic Liquids as a Basis Context for Developing High School Chemistry Teaching Materials.*
- Hitchcock, P. B., Seddon, K. R., & Welton, T. (1993). *Hydrogen-bond acceptor abilities of tetrachlorometalate(II) complexes in ionic liquids.*
- Holbrook, J. (2005). *Making chemistry teaching relevant.*
- Honglu, X., & Tiejun, S. (2006). *Wood liquefaction by ionic liquids.*
- Iftikhar, H., Sonai, G. G., Hashmi, S. G., Nogueira, A. F., & Lund, P. D. (2019). *Progress on Electrolytes Development in Dye-Sensitized Solar Cells.*
- IRIS. (n.d.). Retrieved from <https://researchinschools.org/>
- Jacquemin, J., Husson, P., Padua, A. A., & Majer, V. (2006). *Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids. Green Chem. 8, 172-180.*
- Jacquemin, J., Nancarrow, P., Rooney, D. W., Gomes, M. F., Husson, P., Majer, V., . . . Hardacre, C. (2008). *Chem J. Eng. Data 53.*
- Jenkins, H., Roodottom, H., Passmore, J., & Glasser, L. (1999). *Relationships among ionic lattice energies, molecular (formula unit) volumes, and thermochemical radii. Inorg Chem 38:3609–3620.*
- Jordan, A., & Gathergood, N. (2015). *Biodegradation of ionic liquids - a critical review.*
- Kaftan, A., Klefer, H., Haumann, M., Laurin, M., Wasserscheid, P., & Libuda, J. (2017). *An operando DRIFTS-MS study of NH<sub>3</sub> removal by supported ionic liquid phase (SILP) materials. Separation and Purification Technology.*



- Karpudewan, M., Ismail, Z. H., & Norita, M. (2009). *The integration of Green Chemistry experiments with sustainable development concepts in pre-service teachers' curriculum.*
- Kaur, G., Kumar, H., & Singla, M. (2022). *Diverse applications of ionic liquids: A comprehensive review.*
- Khan, S. N., Hailegiorgis, S. M., Man, Z., Shariff, A. M., & Garg, S. (2017). *Thermophysical properties of concentrated aqueous solution of N-methyldiethanolamine (MDEA), piperazine (PZ), and ionic liquids hybrid solvent for CO<sub>2</sub> capture.*
- Kottsieper, K. W., Stelzer, O., & Wasserscheid, P. (2001). *J Mol Catal A Chem* 175:285.
- Kuhlmann, E., Himmler, S., Giebelhaus, H., & Wasserscheid, P. (2007). *Green Chem.*
- Künzli-David, C. (2007). *Zukunft mitgestalten. Bildung für eine Nachhaltige Entwicklung – Didaktisches Konzept und Umsetzung in der Grundschule.*
- Καπόλος, Α. (2022). *Electrochemical energy storage – Rechargeable batteries.*
- Li, X., Zheng, Y., & Li, C. Y. (2020). *Dendrite-free, wide temperature range lithium metal batteries enabled by hybrid network ionic liquids.*
- Li, Y., Liu, X., Zhang, Y., Jiang, K., Wang, J., & Zhang, S. (2017). *Why only ionic liquids with unsaturated heterocyclic cations can dissolve cellulose: a simulation study.*
- Lohmoh, M.-A., Wirzal, M. D., Halim, N. S., Saad, M. S., & Foong, C. Y. (2020). *Electrochemical Stability on 1-Ethyl-3-Methylimidazolium bis(trifluoromethyl sulfonyl) Imide Ionic Liquid for Dye Sensitized Solar Cell Application.*
- Lozano, P., Bernal, J. M., Gómez, C., Álvarez, E., Markiv, B., García-Verdugo, E., & Luis, S. V. (2020). *Green biocatalytic synthesis of biodiesel from microalgae in one-pot systems based on sponge-like ionic liquids.*
- Luo, X., Guo, Y., Ding, F., Zhao, H., Cui, G., Li, H., & Wang, C. (2014). *Significant improvements in CO<sub>2</sub> capture by pyridine-containing anion-functionalized ionic liquids through multiple-site cooperative interactions.*

- Mallakpour, S., & Dinari, M. (2012). *Ionic Liquids as Green Solvents: Progress and Prospects. In Green Solvents II: Properties and Applications of Ionic Liquids.*
- Maniam, K., & Paul, S. (2020). *Progress in electrodeposition of zinc and zinc nickel alloys using ionic liquids.*
- Mao, J., Abushammala, H., Hettegger, H., Rosenau, T., & Laborie, M. -P. (2017). *Imidazole, a New Tunable Reagent for Producing Nanocellulose, Part I: Xylan-Coated CNCs and CNFs.*
- Mao, J., Osorio-Madrado, A., & Laborie, M. -P. (2013). *Preparation of cellulose I nanowhiskers with a mildly acidic aqueous ionic liquid: Reaction efficiency and whiskers attributes.*
- Marcus, Y. (2016). *Ionic Liquid Properties-From Molten Salts to RTILs.*
- Martins, S., Nafis, D., & Bhattacharyya, A. (2015). *Alkylation process using phosphonium-based ionic liquids.*
- Mc Ewen, A. B., Ngo, H. L., Le Compte, K., & Goldman, J. L. (1999). *Electrochem. Soc.*
- Mecerreyes, D. (2011). *Polymeric ionic liquids: Broadening the properties and applications of polyelectrolytes. Progress in Polymer Science.*
- Menegatti, R. (2012). *Green Chemistry – Aspects for the Knoevenagel Reaction.*
- Millar, R. (2004). *The Role of Practical Work in the Teaching and Learning of Science.*
- Mohamedali, M., Ibrahim, H., & Henni, A. (2018). *Incorporation of acetate-based ionic liquids into a zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) as efficient sorbents for carbon dioxide capture.*
- Mudzakir, A., Hernani, & Widhiyanti, T. (2019). *Molecular engineering activity for chemistry teacher education: An interactive simulation on cellulose dissolution in ionic liquids.*
- Murayama, I., Yoshimoto, N., Egashira, M., Morita, M., Kobayashi, Y., & Ishikawa, M. (2005). *Electrochemistry.*

- Namboodiri, V. V., & Varma, R. S. (2002). *Microwave-assisted preparation of dialkylimidazolium tetrachloroaluminates and their use as catalysts in the solvent-free tetrahydropyranylation of alcohols and phenols.*
- Nan, M., Bang, D., Zheng, S., Go, G., Darmawan, B. A., Kim, S., . . . Choi, E. (2020). *High-performance biocompatible nanobiocomposite artificial muscles based on ammonia-functionalized graphene nanoplatelets–cellulose acetate combined with PVDF.*
- Nazari, S., Ghandi, K., Cameron, S. B., & Johnson, M. B. (2013). “*Physicochemical Properties of Imidazo Pyridine Protic Ionic Liquids,*” *Journal of Materials Chemistry A, Vol. 1, No. 38.*
- Nemat-Nasser, S., & Li, J. Y. (2000). *Electromechanical response of ionic polymer-metal composites.*
- OECD. (2013). *PISA 2012 Results: What Students Know and Can Do.*
- Oko, E., Wang, M., & Joel, A. S. (2017). *Current status and future development of solvent-based carbon capture.*
- Olivier-Bourbigou, H., Magna, L., & Morvan, D. (2010). *Ionic liquids and catalysis: Recent progress from knowledge to applications.*
- Ortiz-Martinez, V. M., Gomez-Coma, L., Perez, G., Ortiz, A., & Ortiz, I. (2020). *The roles of ionic liquids as new electrolytes in redox flow batteries.*
- Palmre, V., Hubbard, J. J., Fleming, M., Pugal, D., Kim, S., Kim, K. J., & Leang, K. K. (2013). *An IPMC-enabled bio-inspired bending/twisting fin for underwater applications.*
- Pang, J., Liu, X., Zhang, X., Wu, Y., & Sun, R. (2013). *Fabrication of cellulose film with enhanced mechanical properties in ionic liquid 1-allyl-3-methylimidazolium chloride (AmimCl).*
- Patil, V., Mahajan, S., Kulkarni, M., Patil, K., Rode, C., Coronas, A., & Yi, G. R. (2020). *Synthesis of silver nanoparticles colloids in imidazolium halide ionic liquids and their antibacterial activities for gram-positive and gram-negative bacteria.*

- Pegot, B., & Vo-Thanh, G. (2005). *Ionic Liquid Promoted Aza-Diels-Alder Reaction of Danishefsky's Diene with Imines*.
- Pengfei, S., Bingkun, P., Jie, Z., Yun, W., Fayun, Z., Senlin, R., & Guifu, Z. (2019). *Multi-component eutectic salts to enhance the conductivity of solvent-free ionic liquid electrolytes for dye-sensitized solar cells*.
- Pereira, C. C., Carretas, J. M., Monteiro, B., & Leal, J. P. (2021). *Luminescent Ln-Ionic Liquids beyond Europium*.
- Pereiro, A. B., Araujo, J. M., Martinho, S., Alves, F., Nunes, S., Matias A, . . . Marrucho, I. M. (2013). *Fluorinated Ionic Liquids: Properties and Applications*.
- Pernaa, J., Kämpfi, V., & Aksela, M. (2022). *Supporting the Relevance of Chemistry Education through Sustainable Ionic Liquids Context: A Research-Based Design Approach*.
- Petkovic, M., Ferguson, J. L., Gunaratne, H. Q., Ferreira, R., Leitao, M. C., Seddon, K. R., & Rahali S., Z. R. (2020). *Electrodeposition of silver from the ionic liquid Butylpyridinium dicyanamide*.
- Pilot, A., & Bulte, A. M. (2006). *Special issue: Context based chemistry education*.
- Poli, F., Momodu, D., Spina, G. E., Terella, A., Mutuba, B. K., Focarete, M. L., . . . Soavi, F. (2020). *Pullulan-ionic liquid-based supercapacitor: A novel, smart combination of components for an easy-to-dispose device, Electrochim. Acta. 338*.
- Rahali, S., Zarrougui, R., Marzouki, M., & Ghodbane, O. (2020). *Electrodeposition of silver from the ionic liquid Butylpyridinium dicyanamide*.
- Rauber, D., Philippi, F., Seibert, J., Huwer, J., Natter, H., & Hempelmann, R. (2019). *From Current Science to School – the Facets of Green Chemistry on the Example of Ionic Liquids*.
- Rauch, F. (2015). *Education for Sustainable Development and Chemistry Education*.
- Rebelo, L., & Pereira, C. (2010). *Novel biocompatible cholinium-based ionic liquids-toxicity and biodegradability. Green Chemistry*.

- Revankar, S. T. (2019). *Chemical energy storage, Storage and Hybridization of Nuclear Energy*.
- Reyes, G., Aguayo, M. G., Fernandez Perez, A., Pääkkönen, T., Gacitua, W., & Rojas, O. J. (2019). *Dissolution and Hydrolysis of Bleached Kraft Pulp Using Ionic Liquids*.
- Rogers, R., & Seddon, K. (2002). *Ionic liquids*.
- Rohitkumar, G., & Gathergood, N. (2013). *Safer and Greener Catalysts –Design of High Performance, Biodegradable and Low Toxicity Ionic Liquids*.
- Rüther, T., Bhatt, A. I., Best, A. S., Harris, K. R., & Hollenkamp, A. F. (2020). *Electrolytes for Lithium(Sodium) Batteries based on Ionic Liquids: Highlighting the Key Role Played by the Anion, Batter*.
- Samori, C., Pasteris, A., Galletti, P., & Tagliavini, E. (2007). *Acute toxicity of oxygenated and nonoxygenated imidazolium-based ionic liquids to Daphnia magna and Vibrio fischeri*.
- Sampaio, A. M., Pereira, G. F., Salanne, M., & Siqueira, L. J. (2020). *Comparing the performance of sulfonium and phosphonium ionic liquids as electrolytes for supercapacitors by molecular dynamics simulations, Electrochim. Acta. 364*.
- Schneider, S., Hawkins, T., Rosander, M., Vaghjani, G., Chambreau, S., & Drake, G. (2008). *Energy fuels*.
- Seddon, K., Stark, A., & Torres, M. (2000). *Influence of chloride water and organic solvents on the physical properties of ionic liquids*.
- Shah, A., & Malek, N. I. (2021). *Selective Sequestration of Charged Dyes and Drug in the ionic Liquid Based Complex Coacervates*.
- Shahinpoor, M., Bar-Cohen, Y., Simpson, J. O., & Smith, J. (1998). *Ionic polymer-metal composites (IPMCs) as biomimetic sensors, actuators and artificial muscles - a review*.
- Shan, S., Yuan, P., Han, W., Shi, G., & Bao, X. (2015). *Supported NiW catalysts with tunable size and morphology of active phases for highly selective hydrodesulfurization of fluid catalytic cracking naphtha*.

- Shi, J., Balamurugan, K., Parthasarathi, R., Sathitsuksanoh, N., Zhang, S., Stavila, V., . . . Singh, S. (2014). *Understanding the role of water during ionic liquid pretreatment of lignocellulose: Co-solvent or anti-solvent?*
- Shiflett, M., & Scurto, A. (2017). *Ionic liquids: current state and future directions.*
- Shukla, M., & Saha, S. (2013). *A Comparative Study of Piperidinium and Imidazolium Based Ionic Liquids: Thermal, Spectroscopic and Theoretical Studies.*
- Singh, M. M., Szafran, Z., & Pike, R. M. (1999). *Microscale chemistry and green chemistry: Complementary pedagogies.*
- Smith, G. P., Dworkin, A. S., Pagni, R. M., & Zingg, S. P. (1989). *Brønsted superacidity of HCl in a liquid chloroaluminate. AlCl<sub>3</sub>-1-Ethyl-3-methyl-1H-imidazolium chloride.*
- Sorai, M., & Gakkai, N. N. (2004). *Comprehensive Handbook of Calorimetry and Thermal Analysis.*
- Stepnowski, P., Skladanowski, A. C., Ludwiczak, A., & Laczynska, E. (2004). *Evaluating the cytotoxicity of ionic liquids using human cell line HeLa.*
- Stuckey, M., & Eilks, I. (2014). *Increasing Student Motivation and the Perception of Chemistry's Relevance in the Classroom by Learning about Tattooing from a Chemical and Societal View.*
- Stuckey, M., Hofstein, A., Mamlok-Naaman, R., & Eilks, I. (2013). *The Meaning of 'Relevance' in Science Education and Its Implications for the Science Curriculum.*
- Swatloski, R. P., Spear, S. K., Holbrey, J. D., & Rogers, R. D. (2002). *Dissolution of Cellulose with Ionic Liquids.*
- Tan, J. S., Lee, S. Y., Chew, K. W., Lam, M. K., Lim, J. W., Ho, S. -H., & Show, P. L. (2020). *A review on microalgae cultivation and harvesting, and their biomass extraction processing using ionic liquids.*
- Tavares, A., Rodriguez, O., & Macedo, E. (2013). *New Generations of Ionic Liquids Applied to Enzymatic Biocatalysis. In Ionic Liquids - New Aspects for the Future.*

- Timken, H. K., Luo, H., Chang, B. K., Carter, E., & Cole, M. (2020). *ISOALKY™ Technology: Next-Generation Alkylate Gasoline Manufacturing Process Technology Using Ionic Liquid Catalyst*.
- Trindade, L. G., Zanchet, L., Souza, J. C., Leite, E. R., Martini, E. M., & Pereira, E. C. (2020). *Enhancement of sulfonated poly(ether ether ketone)-based proton exchange membranes doped with different ionic liquids cations*.
- UNESCO. (1997). *Educating for a Sustainable future. A transdisciplinary vision for concerted action*. Retrieved from [http://www.unesco.org/education/tlsf/mods/theme\\_a/popups/mod01t05s01.html#pre](http://www.unesco.org/education/tlsf/mods/theme_a/popups/mod01t05s01.html#pre)
- UNESCO, D. (2000). *Adopted by the World Education FORUM in Dakar, Senegal*. Retrieved from <http://unesdoc.unesco.org/images/0012/001211/121147e.pdf>
- Vasquez-Fernandez, I., Raghibi, M., Bouzina, A., Timperman, L., Bigarre, J., & Anouti, M. (2020). *Protic ionic liquids/poly(vinylidene fluoride) composite membranes for fuel cell application*.
- Vekariya, R. L. (2017). *A review of ionic liquids: Applications towards catalytic organic transformations*.
- Vo, H. T., Kim, C. S., Ahn, B. S., Kim, H. S., & Lee, H. (2011). *Study on dissolution and regeneration of poplar wood in imidazolium-based ionic liquids*.
- Waffenschmidt, H., & Wasserscheid, P. (2000). *Journal of molecular catalysis A*.
- Walden, P. (1914). *Ueber die Molekulargrösse und elektrische Leitfähigkeit einiger geschmolzenen Salze*.
- Wang, L., Li, H., & Li, P. (2009). *Task-specific ionic liquid as base, ligand and reaction medium for the palladium-catalyzed Heck reaction*.
- Wang, Q., Wu, Z. M., Li, Y., Tan, Y., Liu, N., & Liu, Y. (2014). *The efficient hydroxyalkylation of phenol with formaldehyde to bisphenol F over a thermoregulated phase-separable reaction system containing a water-soluble Brønsted acidic ionic liquid*.
- Wang, X., Chi, Y., & Mu, T. (2014). *A review on the transport properties of ionic liquids*.

- Wang, X., Ohlin, C. A., Lu, Q., Fei, Z., Hu, J., & Dyson, P. J. (2007). *Cytotoxicity of ionic liquids and precursor compounds towards human cell line HeLa.*
- Wang, Y., Tian, M., Li, S., & Row, K. H. (2009). *Application of Ionic Liquids in High Performance Reversed-Phase Chromatography.*
- Wasserscheid, P., Sesing, M., & Korth, W. (2002). *Green Chem.*
- Weldemhret, T. G., Bañares, A. B., Ramos, K. R., Lee, W. K., Nisola, G. M., Valdehuesa, K. N., & Chung, W. J. (2020). *Current advances in ionic liquid-based pretreatment and depolymerization of macroalgal biomass.*
- Welton, T. (1999). *Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. Chemical reviews.*
- Welton, T. (2018). *Ionic liquids: a brief history. Biophys Rev 10:691–706.*
- Wilkes, J. (2002). *A short history of ionic liquids—from molten salts to neoteric solvents. Green Chem.*
- Williamson, S. L., & McCormick, C. L. (1998). *Cellulose derivatives synthesized via isocyanate and activated ester pathways in homogeneous solutions of lithium chloride/N,N-dimethylacetamide.*
- Xia, Z., Li, J., Zhang, J., Zhang, X., Zheng, X., & Zhang, J. (2020). *Processing and valorization of cellulose, lignin and lignocellulose using ionic liquids.*
- Xie, W. -H., Hu, B. -B., Zhang, X. -B., Yi, X. -M., Tan, W. -X., & Zhu, M. -J. (2015). *Enhanced Enzymatic Digestibility of Sugarcane Bagasse Pretreated by Ionic Liquids.*
- Xie, W., & Wang, H. (2021). *Grafting copolymerization of dual acidic ionic liquid on coreshell structured magnetic silica: A magnetically recyclable Brønsted acid catalyst for biodiesel production by one-pot transformation of low-quality oils.*
- Yang, G., Song, Y., Wang, Q., Zhang, L., & Deng, L. (2020). *Review of ionic liquids containing, polymer/inorganic hybrid electrolytes for lithium metal batteries.*
- Yang, Z., & Huang, Z. L. (2012). *Enzymatic synthesis of sugar fatty acid esters in ionic liquids.*



- Yoshizawa, M., Xu, W., & Angell, C. A. (2003). *Ionic Liquids by Proton Transfer: Vapor Pressure, Conductivity, and the Relevance of  $\Delta pK_a$  from Aqueous Solutions*.
- Yulianti, I., Hamidah, I., & Komaro, M. (2019). *Green Chemistry principle: Ionic Liquids as a material teaching for vocational students*.
- Zanchet, L., Da Trindade, L. G., Bariviera, W., Nobre Borba, K. M., Santos, R. D., Paganin, V. A., . . . De Souza, M. O. (2020). *3-Triethylammonium propane sulfonate ionic liquids for Nafion-based composite membranes for PEM fuel cells*.
- Zeeshan, M., Nozari, V., Yagci, M. B., Isik, T., Unal, U., Ortalan, V., . . . Uzun, A. (2018). *Core–Shell Type Ionic Liquid/Metal Organic Framework Composite: An Exceptionally High CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> Selectivity*.
- Zhang, H., Ling, Y., Peng, Y., Zhang, J., & Guan, S. (2020). *Nitrogen-doped porous carbon materials derived from ionic liquids as electrode for supercapacitor*.
- Zhang, H., Luo, Y., Chen, D., Liu, H., Cui, P., & Yang, J. (2021). *Ionic liquid-derived core–shell gold @ palladium nanoparticles with tiny sizes for highly efficient electrooxidation of ethanol*.
- Zhang, Y., Cheng, X., Zhang, X., Major, Z., Xu, Y., Gao, S., . . . Huo, L. (2020). *Ionic liquid-assisted synthesis of tungsten oxide nanoparticles with enhanced NO<sub>2</sub> sensing properties at near room temperature*.
- Zhao, H., & Malhotra, S. (2002). *Applications of Ionic Liquids in organic synthesis*.
- Zhao, X., Zhou, K., Zhong, Y., Liu, P., Li, Z., Pan, J., . . . Zhu, H. (2021). *Hydrophobic ionic liquid-in-polymer composites for ultrafast, linear response and highly sensitive humidity sensing*.
- Zuin, V. (2012). *Environmental Dimension in Chemistry Teacher Education*.
- Adhami, K., Asadollahzadeh, H., & Ghazizadeh, M. (2020). *Preconcentration and determination of nickel (II) and copper (II) ions, in vegetable oils by [TBP][PO<sub>4</sub>] IL-based dispersive liquid–liquid microextraction technique, and flame atomic absorption spectrophotometry*.

- Anastas, P., & Eghbali, N. (2010). *Green Chemistry: Principles and Practice. Chemical Society Reviews.*
- Atefi, F., Garcia, M. T., Singer, R. D., & Scammells, P. J. (2009). *Phosphonium ionic liquids: design, synthesis and evaluation of biodegradability. Green Chemistry.*
- Αντωνιάδης, Γ. (2013). *Θερμική ανάλυση νανοσύνθετων υλικών.*
- Δημητροπούλου, Χ. (2016). *Εφαρμογές ΙΥ για δέσμευση CO<sub>2</sub>.*
- Διαμαντόπουλος, Θ. (2021). *Περιβαλλοντική Εκπαίδευση στην Ελλάδα - «Σταυροδρόμι» για μια πολυπόθητη αλλαγή στάσης.*
- Δούκα, Α. (2012). *Σύνθεση και μελέτη ιοντικών υγρών ως διαλύτες σε οργανικές αντιδράσεις και έλεγχος της βιοαποικοδομησιμότητας τους.*
- Menegatti, R. (2012). *Green Chemistry – Aspects for the Knoevenagel Reaction.*
- Mudzakir, A., Hernani, Widhiyanti, T., & Sudrajat, D. P. (2017). *Contribution from Philosophy of Chemistry to Chemistry Education: In a Case of Ionic Liquids as Technochemistry.*
- Tkacheva, A., Zhahg, J., Sun, B., Zhou, D., Wang, G., & Mc Donagh, A. M. (2020). *TEMPO-Ionic Liquids as Redox Mediators and Solvents for Li-O<sub>2</sub> Batteries.*
- Τζάνη, Α. (2017). *Σύνθεση και εφαρμογές βιοαποικοδομήσιμων ιοντικών υγρών.*