



.....
Srednja šola za kemijo,
elektrotehniko in računalništvo

Šolski center Celje

Srednja šola za kemijo, elektrotehniko in računalništvo

Pot na Lavo 22, Celje

SINTEZA IN PRIMERJAVA IONSKIH TEKOČIN TER IZDELAVA PROTOTIPA SONČNE CELICE

Avtor:

Tomaž Maroh, K4a

Mentorja:

Mojca Drogenik Čerček, univ. inž. kem. tehn.

doc. dr. Ivo Jerman

Mestna občina Celje, Mladi za Celje

Celje, 2018

VSEBINA

KAZALO SLIK	3
KAZALO TABEL	4
KAZALO SPEKTROV	4
KAZALO GRAFOV	4
POVZETEK	5
ZAHVALA	6
1 UVOD	7
1.1 OPREDELITEV PROBLEMA.....	7
1.2 HIPOTEZE	7
1.3 IZBIRA RAZISKOVALNIH METOD	8
2 TEORETIČNI DEL.....	9
2.1 Ionske tekočine	9
2.1.1 Kationi	10
2.1.2 Anioni	11
2.1.3 Lastnosti	12
2.1.4 Uporaba.....	13
2.1.5 Najpogostejše nečistoče in prečiščevanje.....	13
2.2 Nuklearna jedrska magnetna resonanca (<i>angl. nuclear magnetic resonance, NMR</i>).....	14
2.4 Določanje prevodnosti	19
2.5 Sončne celice tipa DYE	20
2.5.1 Rutenijeva barvila.....	21
3 PRAKTIČNI DEL.....	22
3.1 Sinteza kloridnih ionskih tekočin.....	22
3.1.1 Sinteza 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijevega klorida	22
3.1.2 Sinteza 3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metilimidazolijevega klorida	22
3.1.3 Inventar	23
3.1.4 Kemikalije	23
3.1.5 Delo	24
3.2 Metateza do jodidnih in salicilatnih ionskih tekočin.....	24
3.2.1 Metateza do 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijevega jodida	24
3.2.2 Metateza do 3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metilimidazolijevega jodida	25
3.2.3 Metateza do 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijevega salicilata	25
3.2.4 Metateza do 3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metilimidazolijevega salicilata	25
3.2.5 Inventar	25
3.2.6 Kemikalije	26

3.2.7 Delo	27
3.2 NMR spektroskopija	28
3.2.1 Inventar	28
3.2.2 Kemikalije	28
3.2.3 Delo	28
3.3 DOLOČANJE PREVODNOSTI.....	29
3.3.1 Inventar	29
3.3.2 Delo	29
3.4 SESTAVLJANJE SONČNE CELICE IN MERJENJE NJENEGA IZKORISTKA.....	31
3.4.1 Inventar in kemikalije	31
3.4.2 Delo	31
4 REZULTATI IN KOMENTAR.....	33
4.1 Sinteza kloridnih ionskih tekočin.....	33
4.1.1 Sinteza 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijevega klorida	33
4.1.2 Sinteza 3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metilimidazolijevega klorida	37
4.2 Metateza do jodidnih in salicilatnih ionskih tekočin.....	40
4.2.1 Metateza do 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijevega jodida	40
4.2.2 Metateza do 3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metilimidazolijevega jodida	41
4.2.3 Metateza do 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijevega salicilata	42
4.2.4 Metateza do 3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metilimidazolijevega salicilata	43
4.3 Določanje prevodnosti	43
4.3.1 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijev klorid	44
4.3.2 3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metilimidazolijev klorid	45
4.3.3 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijev salicilat	46
4.3.4 3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metilimidazolijev salicilat.....	47
4.4 Sestavljanje sončne celice in merjenje njenega izkoristka.....	48
5 DISKUSIJA	50
6 ZAKLJUČEK.....	52
7 LITERATURA.....	53
7.1 VSEBINSKI VIRI.....	53
7.2 VIRI SLIK.....	55

KAZALO SLIK

Slika 1: Etanolamojev nitrat	9
Slika 2: Primer ionske tekočine z N-metilimidazolijevim kationom in hlogenidnim anionom	10
Slika 3: Primeri sintetiziranih ionskih tekočin in njihovih agregatnih stanj pri sobni temperaturi	10
Slika 4: Primeri organskih kationov	11
Slika 5: Funkcionalizirani imidazolni kation.....	11
Slika 6: Primeri organskih anionov	12
Slika 7: Primeri anorganskih anionov	12
Slika 8: Prikaz naraščajoče hidrofilnosti (modra puščica) oz. hidrofobnosti (rdeča puščica) za posamezne ione	13
Slika 9: Razporeditev jeder glede na spine v magnetnem polju	15
Slika 10: Vzbujanje jeder iz nižjega v višji nivo	15
Slika 11: Vpliv resonančne frekvence na jedro	16
Slika 12: Prehod jeder iz višjega na osnovni energijski nivo	16
Slika 13: Detekcija oddanega EM valovanja pri prehodu iz višjega na nižji energijski nivo	17
Slika 14: Prikaz specifičnih kemijskih premikov za posamezne vodikove atome v različnih okoljih.....	18
Slika 15: Prikaz pravokotnih elektrod in njihovih dimenzij potrebnih za izračun	19
Slika 16: Shematski prikaz elektronske poti v DYE sončnih celicah.....	21
Slika 17: Primeri rutenijevih kompleksov	21
Slika 18: Reakcijska shema za sintezo 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijevega klorida	22
Slika 19: Reakcijska shema za sintezo 3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metilimidazolijevega klorida	22
Slika 20: Sestavljeni aparaturi za sintezi kloridnih ionskih tekočin	23
Slika 21: Reakcijska shema za metatezo do 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijevega jodida	24
Slika 22: Reakcijska shema za metatezo do 3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metilimidazolijevega jodida	25
Slika 23: Reakcijska shema za metatezo do 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijevega salicilata	25
Slika 24: Reakcijska shema za metatezo do 3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metilimidazolijevega salicilata	25
Slika 25: Celica, nameščena in pripravljena za meritev v dušikovi komori	30
Slika 26: Sestavljena celica za merjenje prevodnosti	30
Slika 27: Sestavljena aparatura za določanje prevodnosti.....	30
Slika 28: Sestavljena sončna celica.....	32
Slika 29: Merjenje delovanja sestavljene celice na sončnem simulatorju	32

KAZALO TABEL

Tabela 1: Kemikalije, potrebne za sintezi kloridnih ionskih tekočin	23
Tabela 2: Kemikalije, potrebne za metatezo do jodidov.....	26
Tabela 3: Kemikalije, potrebne za metatezo do salicilatov.....	27
Tabela 4: Meritve za določanje prevodnosti za 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijev klorid	44
Tabela 4: Meritve za določanje prevodnosti za 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijev klorid	45
Tabela 5: Meritve, potrebne za določanje prevodnosti za 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijev salicilat.....	47
Tabela 6: Meritve, potrebne za določanje prevodnosti za 3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metillimidazolijev salicilat	48

KAZALO SPEKTROV

Spekter 1: NMR spekter prve ponovitve sinteze 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijevega klorida – faza s topilom	34
Spekter 2: NMR spekter prve ponovitve sinteze 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijevega klorida – faza z ionsko tekočino	35
Spekter 3: Asigniran NMR spekter prve ponovitve sinteze 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijevega klorida – pred čiščenjem	36
Spekter 4: NMR spekter prve ponovitve sinteze 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijevega klorida – po čiščenju.....	36
Spekter 5: NMR spekter prve ponovitve sinteze 3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metillimidazolijevega klorida.....	37
Spekter 6: NMR spekter druge ponovitve sinteze 3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metillimidazolijevega klorida – pred čiščenjem	38
Spekter 7: Asigniran NMR spekter druge ponovitve sinteze 3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metillimidazolijevega klorida – po čiščenju.....	39
Spekter 8: NMR spekter za metatezo do 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijevega jodida	40
Spekter 9: NMR spekter metateze do 3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metilimidazolijevega jodida	41
Spekter 10: NMR spekter metateze do 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijevega salicilata	42
Spekter 11: Asigniran NMR spekter metateze do 3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metilimidazolijevega salicilata.....	43

KAZALO GRAFOV

Graf 1: Prikaz vseh izvedenih meritev za 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijev klorid	44
Graf 2: Prikaz vseh izvedenih meritev za 3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metillimidazolijev klorid	45
Graf 3: Prikaz meritve za 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijev salicilat	46
Graf 4: Povečan začetek meritve za 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijev salicilat.....	46
Graf 5: Prikaz vseh izvedenih meritev za 3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metillimidazolijev salicilat	47
Graf 6: Graf toka v odvisnosti od napetosti za sončni celici, pridobljenih na sončnem simulatorju	48

POVZETEK

Izvedene so bile sinteze kloridnih ionskih tekočin (IL) na osnovi 1-metilimidazolijskega kationa s funkcionalizirano stransko verigo na tretji atom v obroču. Uspešnost sintez je bila preučena z NMR spektroskopijo. Sintetizirane IL so bile uporabljene za nadaljnje metateze do salicilatnih in jodidnih IL. Za uspešno sintetizirane IL so bile opravljene elektrokemijske impedančne spektroskopije, s katerimi so bile določene prevodnosti.

Izdelani sta bili tudi sončni celici na osnovi jodidne IL ter druga z dodatkom salicilatne IL in rutenijevega barvila. Njuna učinkovitost pa je bila pomerjena na sončnem simulatorju.

Ključne besede: ionska tekočina, N-metilimidazol, funkcionalne skupine, NMR spektroskopija, elektrokemijska impedančna spektroskopija, DYE sončna celica

ZAHVALA

Zahvala za izvedeno raziskovalno nalogo gre v prvi vrsti mentorici Mojci Drofenik Čerček za izkazano zaupanje, mentorstvo in pomoč pri usmerjanju izdelave samega dela.

Vsekakor pa vse to ne bi nastalo brez vse podpore in omogočenega dela na Kemijskem inštitutu v Ljubljani v sklopu Odseka za kemijo materialov in Laboratorija za razvoj premazov. Neizmerna zahvala za to gre vodji skupine, dr. Ivanu Jermanu, kot tudi za vse podane informacije, nasvete in strokovno podporo.

Prav tako se moram zahvaliti Janezu Volavšku, ki me je navdušil nad ionskimi tekočinami ter me skozi celotno delo usmerjal ter pomagal z nasveti in informacijami.

Nenazadnje gre zahvala tudi dr. Mariji Čolović in Maticu Šobaku za vso pomoč in deljeno znanje.

Za lektoriranje te naloge gre prav posebna zahvala tudi dr. Aniti Laznik.

1 UVOD

Ionske tekočine skozi čas vse bolj pridobivajo na uporabi. S širjenjem poznavanja njihovega delovanja in s tem povezane uporabe se tudi njihova uporaba širi na najrazličnejša področja.

Namen te naloge je bil sintetizirati ionske tekočine na osnovi N-metilimidazola in funkcionalizirane alkilne skupine ter kloridnih in salicilatnih anionov. Slednji namreč predstavljajo precej manjšo obremenitev in strupenost za okolje kot kloridne ionske tekočine, prav tako pa k manjši strupenosti pripomore tudi funkcionalizirana stranska veriga s hidroksilno in etrsko skupino.

DYE (angl. za naravne oz. sintetične spojine, ki so uporabljene za dodajanje barve oz. spremembo barve) sončne celice predstavljajo precej obetajoč aspekt v industriji, saj lahko proizvedejo do 11 % energije iz prejete sončne svetlobe, za precej nizke proizvodne stroške v primerjavi z drugimi oblikami sončnih celic. Zanje se uporabljajo posebna barvila in elektrolit ter potrebni elektrodi. Glede samega elektrolita bi bila smotrna uporaba okolju precej neškodljivih snovi (kot recimo prej omenjene salicilatne ionske tekočine), saj ob fizičnih poškodbah te vrste celic le-ta najprej pride v stik z okoljem. Vendar pa se zaradi regeneracijskega sredstva te ne morejo uporabljati kot čiste spojine, ampak le kot dodatki.

1.1 OPREDELITEV PROBLEMA

Cilj naloge je sintetizirati N-metilimidazolne funkcionalizirane salicilatne ionske tekočine iz izhodnih reaktantov preko sinteze do kloridnih tekočin in s pomočjo metateze do salicilatnih ter pomeriti njihovo prevodnost.

Prav tako smo želeli sestaviti sončno celico na osnovi jodidne ionske tekočine, določiti njeno učinkovitost ter jo primerjati s sončno celico, ki poleg jodidne ionske tekočine vsebuje še dodatek salicilatne.

1.2 HIPOTEZE

Zastavljene hipoteze glede raziskovanja so:

HIPOTEZA 1: *Z zadanim potekom dela lahko dobimo čiste salicilatne ionske tekočine.*

HIPOTEZA 2: *Prevodnosti salicilatnih ionskih tekočin bodo najmanjše, nanjo pa bo prav tako vplivala izbira kationa.*

HIPOTEZA 3: *Sončna celica, ki bo vsebovala le jodidno ionsko tekočino, bo imela večji izkoristek pretvorbe svetlobe v električno energijo kot sončna celica z dodatkom salicilatne ionske tekočine.*

1.3 IZBIRA RAZISKOVALNIH METOD

Za izvedbo zadanega dela smo se poslužili sinteze ionske tekočine in kasneje metateze za zamenjavo anionov. Za določanje prevodnosti smo uporabili elektrokemijsko impedančno spektroskopijo. Delovanje sončne celice smo najprej pomerili z multimetrom, nato pa še določili njen izkoristek na sončnem simulatorju.

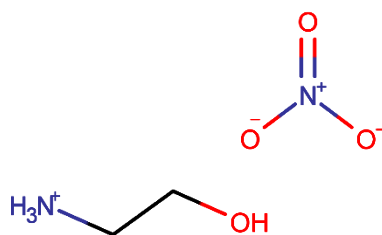
2 TEORETIČNI DEL

V teoretičnem delu bodo opisane teoretične osnove za same ionske tekočine ter za uporabljene metode.

2.1 Ionske tekočine

V skladu z definicijo ionskih tekočin so to soli, ki so pri sobnih pogojih (oz. do 100 °C, lahko pa tudi pod 0 °C) v tekočem stanju in vsebujejo le ione. Slednje je predvsem pomembno zato, da tega ne bi pomešali z raztopinami soli, ki vsebujejo poleg ionov še topilo.

Če kot primer vzamemo natrijev klorid, ki ima temperaturo tališča pri temperaturi 801 °C, ima prva odkrita ionska tekočina etanolamonijev nitrat temperaturo tališča v temperaturnem območju med 52 in 55 °C.



Slika 1: Etanolamojev nitrat

V prej omenjeni primerjavi lahko opazimo razliko med slednjima, in sicer to, da imajo ionske tekočine precej manjšo simetrijo. Naboja kationa in aniona sta razporejena na velikem volumnu molekule. Posledica tega je prehod iz tekočega v trdno agregatno stanje pri nižjih temperaturah. V nekaterih primerih, še posebej, če molekule vsebujejo dolge alifatske stranske verige, opazimo steklast prehod, namesto točke tališča pri določeni temperaturi.¹

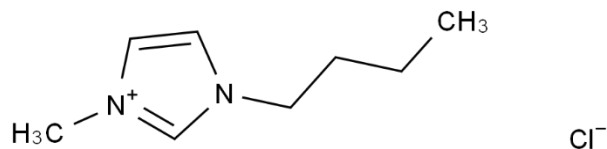
V različni literaturi se pojavljajo različna poimenovanja za ionske tekočine. To so: brezvodna ionska tekočina, staljena sol, tekoča organska sol itd. Kljub vsemu pa je najbolj uporabljen izraz ionska tekočina, za soli v tekočem stanju pri sobnih pogojih, saj lahko npr. o staljenih solih govorimo tudi pri visokih temperaturah, kot recimo v primeru natrijevega klorida, ter zaradi tega izrazoslovje na tem področju ne bi bilo tako jasno urejeno.

Že predhodno omenjeno ionsko tekočino, etanolamonijev nitrat, sta leta 1888 odkrila S. Gabriel in J. Weiner. Naslednja, ki ji lažje rečemo ionska tekočina pri sobnih pogojih, je etilamonijev nitrat, s temperaturo tališča pri 12 °C. Odkrita je bila s strani Paula Waldena, leta 1914.

V obdobju med 1970 in 1980 so bile med ionskimi tekočinami najbolj »popularne« kombinacije kationa alkil substituiranega imidazola oz. pirdina in halogenidnih oz.

tetrahalogenoaluminatnih anionov. Te uporabljamo še danes, predvsem zaradi njihove uporabnosti za elektrolite v baterijah.

Tem vrstam ionskih tekočin lahko enostavno spreminjamo viskoznost, temperaturo tališča in bazičnost oz. kislost. Te lastnosti so pogojene z različnostjo uporabljenih halogenidov in alkilnih skupin, vezanih na imidazol ter njihovega množinskega razmerja.



Slika 2: Primer ionske tekočine z N-metilimidazolijevim kationom in hlogenidnim anionom

Teoretično bi lahko iz nabora možnih kationov in anionov sestavili 10^{18} različnih ionskih tekočin. Vendar pa so realne številke precej nižje in je tako v literaturi opisanih okoli 1000 ionskih tekočin, komercialno dostopnih pa okoli 300.



Slika 3: Primeri sintetiziranih ionskih tekočin in njihovih agregatnih stanj pri sobni temperaturi

2.1.1 Kationi

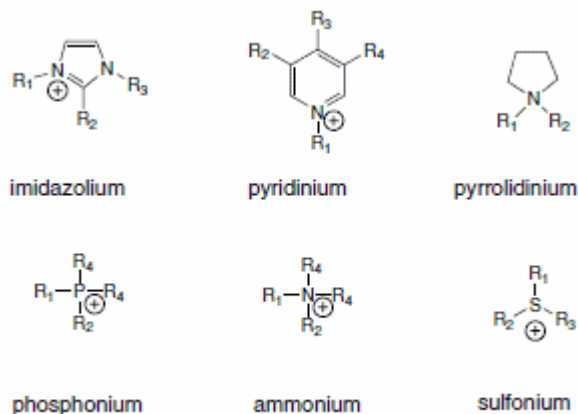
V splošnem so uporabljeni kationi za ionske tekočine organske molekule z nizko simetrijo, kar vodi do znižanja temperature tališča. Kot zanimivost, če se osredotočimo na ionske tekočine, ki bazirajo na uporabi imidazolnega obroča kot kation, je čisti imidazol trdna kristalinična spojina, če pa mu na dušik vežemo stransko metilno skupino, da dobimo N-metilimidazol, se le-ta nahaja v tekočem stanju pri sobnih pogojih.

S spreminjanjem oblike kationa vplivamo na lastnosti nastale ionske tekočine, predvsem na že prej omenjeno temperaturo tališča in temperaturno območje, kjer je le-ta v tekočem stanju, viskoznost in sposobnost mešanja z ostalimi topili.

Kationski center ionske tekočine je najpogosteje na pozitivno nabitem dušikovem, fosforjevem oz. žveplovem ionu.

Glede na vrsto kationa lahko delimo ionske tekočine (kationski del) v naslednje skupine:

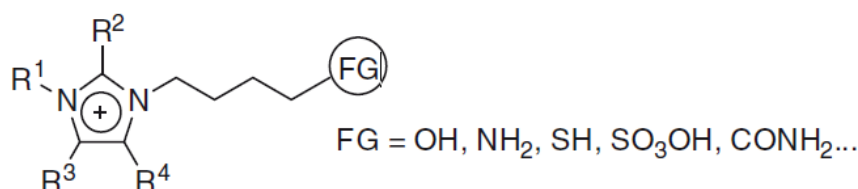
- petčlenske heterociklične,
- šestčlenske heterociklične in spojine na osnovi benzena,
- spojine na osnovi amonijevega iona (in podobne) in
- kiralne katione.



Slika 4: Primeri organskih kationov

2.1.1.1 Funkcionalizirani imidazolni kationi

V primeru teh vrst kationov uporabimo imidazolni obroč, na katerega kovalentno vežemo eno oz. več funkcionalnih skupin (na sliki označena kot FG, angl. functional group), predvsem na dušikova atoma v imidazolnem obroču. Uporaba slednjih pa naj bi po pričakovanjih v prihodnje povečala aplikativne uporabne vrednosti ionskih tekočin.



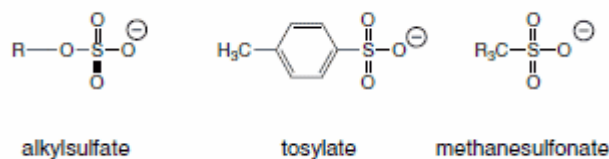
Slika 5: Funkcionalizirani imidazolni kation

2.1.2 Anioni

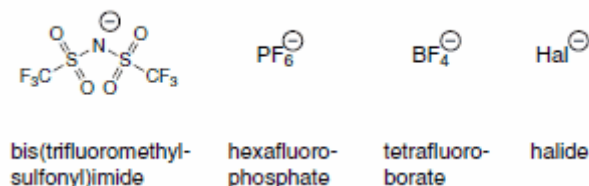
Anioni, ki tvorijo ionske tekočine (tekoče pri sobni temperaturi), so običajno anorganske oz. organske šibko bazične komponente, ki morajo imeti izražen negativni naboj.

Glede na uporabljeno vrsto aniona lahko delimo ionske tekočine na takšne, ki bazirajo na:

- AlCl₃ in organskih solih,
- anionih, kot so PF₆⁻, BF₄⁻ in SbF₆⁻,
- halogenih anionih in
- večinoma kompleksnejše zgrajenih anionih.



Slika 6: Primeri organskih anionov



Slika 7: Primeri anorganskih anionov

2.1.3 Lastnosti

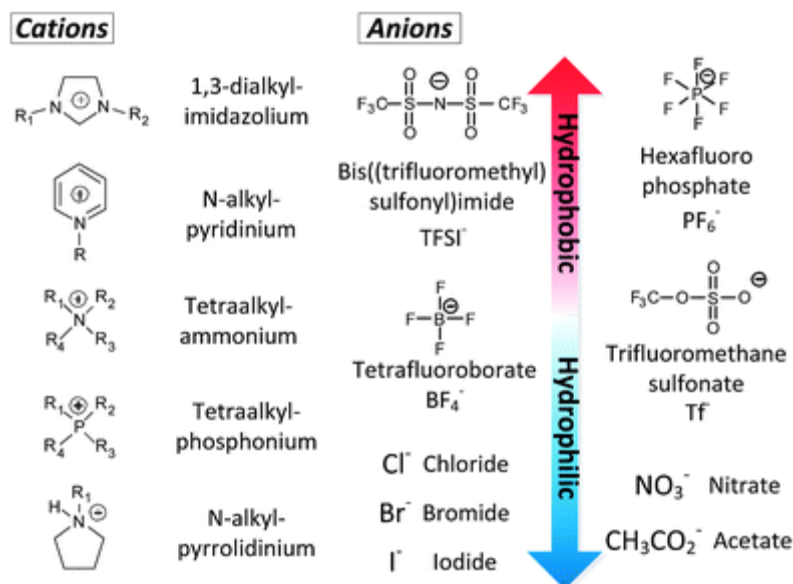
Pomembne lastnosti ionskih tekočin, na katere predvsem vpliva izbira kationa in ki se pojavijo kot posledica močnih ionskih interakcij, so:

- zanemarljiv parni tlak (razen v primeru dekompozicije ionske tekočine),
- nevnetljivost in
- odpornost spojine na temperaturne, mehanične in elektrokemične strese oz. vplive.

Ravno zaradi zgoraj naštetih lastnosti ionske tekočine, za razliko od navadnih topil (v obliki nevtrálnih molekul), omogočajo enostavno reciklažo in jih zato uvrščamo med zelena topila (okolju prijazna). Slednje pa ni nujno resnično za vse ionske tekočine, saj se jih je v nadaljnjih študijah o njihovi toksičnosti precej izkazalo za strupene oz. zdravju in okolju škodljive. Zaradi tega pa je čedalje več raziskav usmerjenih v proučevanje le-tega aspekta problema uporabe ionskih tekočin. Tako so tudi prišli do spoznanja, da so se npr. ionske tekočine na osnovi N-metilimidazolnega obroča s funkcionalnima skupinama, kot sta etrska in alkoholna, izkazale za precej manj strupene od tistih, ki niso imele funkcionalne skupine. Prav tako pa uporaba organskih anionov, kot npr. salicilatni anion, v primerjavi s halogenimi, pomeni precejšnje znižanje toksičnosti.

Obetavna lastnost ionskih tekočin je tudi prevodnost, ki znaša od okoli 1,0 do 10,0 mS/cm. Rastopine anorganskih soli, kot je npr. vodna raztopina NaCl, imajo sicer višjo prevodnost, imajo pa kot prevodnik nekaj ključnih slabosti, kot sta manjši temperaturni interval tekočega agregatnega stanja in pa hlapnost topila.⁷

Glede na izbor kationa in aniona pa lahko opazimo tudi spremembo v hidrofilitnosti in hidrofobnosti ionske tekočine, kot tudi različno mešanje in raztapljanje z ostalimi snovmi.



Slika 8: Prikaz naraščajoče hidrofilitnosti (modra puščica) oz. hidrofobnosti (rdeča puščica) za posamezne ione

2.1.4 Uporaba

Uporaba ionskih tekočin sega na precej širok in pester spekter aplikacij. Uporabljamo jih kot:

1. LUBRIKANTE in ADITIVE – lubrikanti oz. maziva ter dodatki gorivom;
2. ELEKTROELASTIČNE MATERIALE – umetne mišice in robotika;
3. TOPILA – v biokatalizi, organskih reakcijah in katalizah, nanokomponentnih sintezah, polimerizaciji;
4. TEKOČE KRISTALE – zasloni;
5. ELEKTROLITE – gorivne celice, senzorji, baterije.

Lahko jih uporabljamo tudi v:

1. ANALIZNI KEMIJI kot topilo v plinski kromatografiji in za kristalizacijo proteinov;
2. SEPARACIJSKIH POSTOPKIH, kot so plinsko ločevanje, ekstrakcije, membrane;
3. na področju SHRANJEVANJA TOPLOTE v obliki termičnih tekočin.¹

Predvsem v zadnjem času pa se tudi pojavlja aplikacija ionskih tekočin v pripravi aktivnih farmacevtskih spojin in v asistenci pri njihovi dostavi do tarčnih mest.

2.1.5 Najpogostejše nečistoče in prečiščevanje

Najbolj pogosta vsebovana nečistoča v ionskih tekočinah je voda, vendar pa slednja vedno ne vpliva na večino njenih aplikacij. Zato tudi v večini ne zahtevajo posebnih oz. dodatnih metod sušenja. Najbolj uporabljen pa je kljub vsemu postopek vakuumskega sušenja, ki pa za protične ionske tekočine ni primeren. Nekatere ionske tekočine zelo močno vežejo vodo vase ter se v teh primerih zato poslužujemo še raztapljanja v topilu in sušenja z molekulskimi siti oz. uporabe kemijskih sušilnih sredstev.

Ostale pogoste nečistoče izvirajo tudi iz izhodnih reaktantov oz. ostankov uporabljenih topil, kot tudi suspendiranih delcev, ki nastanejo kot posledica stranskih metatezних produktov, kemijskih sušilnih sredstev itd.

Te vrste nečistoč se kažejo predvsem pri spreminjanju osnovnih lastnosti ionskih tekočin. Zato se poslužujemo naslednjih možnosti prečiščevanja ionskih tekočin:

- uporaba topila za raztapljanje ionskih tekočin, ki se z vodo ne mešajo ter nadaljnje spiranje s tem topilom (pogosto vodi do velikih izgub);
- uporaba silika gela (zmanjšanje vsebnosti alkalijskih halogenih soli).

Preventivni ukrep je tudi uporaba posebej suhih topil za prečiščevanje, saj že majhni sledovi vode v njih povečajo topnost nastalih soli (posebej izrazito pri metatezi) v sami ionski tekočini. Poleg tega tudi uporaba dušikove atmosfere pripomoremo k preprečevanju stranskih reakcij in čistejšemu končnemu produktu.

2.2 Nuklearna jedrska magnetna resonanca (*angl. nuclear magnetic resonance, NMR*)

Metoda jedrske magnetne resonance (NMR) se uporablja za detekcijo atomskih jeder in njihovega okolja v molekuli. Vsa jedra (izotopi), ki imajo neparno število protonov oz. nevtronov, so 'magnetni'. To pomeni, da jih lahko opazujemo z NMR napravo. Najbolj preučena in uporabljena izotopa sta ^1H in ^{13}C , preučevani pa so prav tako bili tudi izotopi drugih elementov, npr. ^2H , ^6Li , ^{10}B , ^{11}B , ^{14}N , ^{15}N , ^{17}O , ^{19}F in drugi.

Lastnost ^1H in ^{13}C izotopov je, da imajo ob nahajanju v magnetnem polju na voljo dva energijska nivoja, in sicer:

- lahko se usmerijo v smeri polja, kar predstavlja nižji možni energijski nivo, oz.
- lahko se usmerijo v nasprotni smeri polja, kar predstavlja višji energijski nivo.

Slednje omogoča spin prej omenjenih izotopov, ki znaša $\frac{1}{2}$. Če si zamislimo, da se takšno jedro vrti (čeprav se v okviru kvantne fizike takšen delec ne vrti, saj je spin lastnost, ki nima analogije v klasični fiziki), lahko predpostavimo, da je jedro smerjeno v smeri oz. v nasprotni smeri magnetnega polja, glede na smer vrtenja in le-to predstavlja os spina.

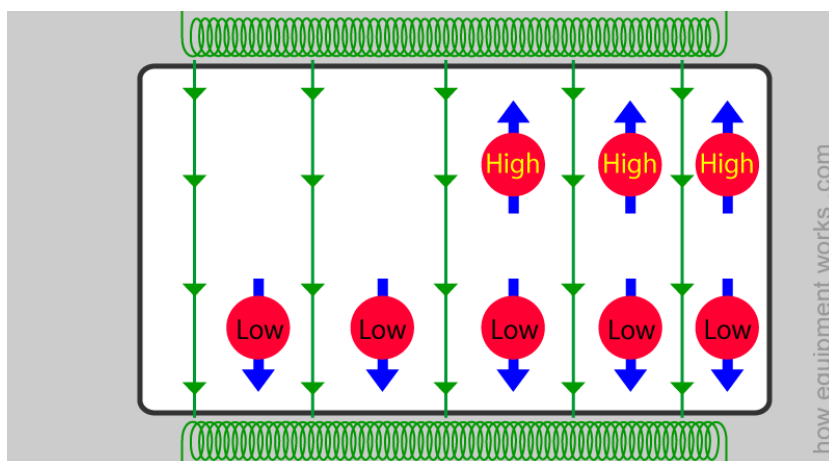
Razlika v energiji med spinom, usmerjenim v smer polja, in z drugim, usmerjenim v nasprotni smeri, v uporabljenem magnetnem polju, je odvisna od:

- tega, kako močno je magnetno polje, in
- magnetnih lastnosti samega jedra.

Z uporabo močnejših magnetnih polj povečamo razliko v energiji med omenjenima možnima spinoma. To uporabimo takrat, ko želimo opazovati razliko med njima, saj je le-ta zelo majhna. Zaradi tega vsebujejo NMR naprave zelo močne elektromagnete, ki so zmožni proizvajati zelo močno magnetno polje. Za primerjavo naj služi podatek, da je Zemljino magnetno polje po jakosti med 30 in 60 mikrotoslami, tipičen magnet, uporabljen za NMR analize, pa ima jakost magnetnega polja med 2 in 10 teslami, to je približno 10^5 -krat močnejše od Zemljinega magnetnega polja.

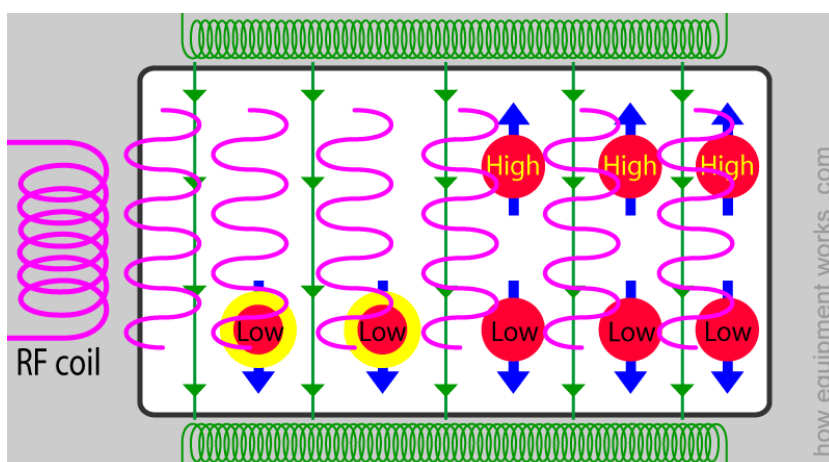
Za namene naloge je uporabljena ^1H HMR spektroskopija, ki ji zaradi sestave vodikovega jedra rečemo tudi protonska NMR spektroskopija.

Če se spomnimo prej omenjenega spina jader (označen z modrimi puščicami na sliki 8) in ga umestimo v naše magnetno polje (označeno z zelenimi puščicami), lahko opazimo, da močno magnetno polje usmeri nekatera jedra v njegovo smer, ostala pa nasproti. Tista jedra, ki se usmerijo v smeri magnetnega polja, imajo nižjo energijo in so na nižjem energijskem nivoju (jedra označena z Low). Na drugi strani pa imamo jedra, ki imajo spin nasproten magnetnemu polju. Ta jedra se morajo 'boriti' proti magnetnemu polju, zato imajo višjo energijo, so na višjem energijskem nivoju (jedra označena z High). Ko se spini poravnajo v magnetnem polju, lahko opazimo, da je tistih z nižjim energijskim nivojem malo več kot tistih z višjim. Ravno ta presežek jader na nižjem energijskem nivoju pa je ključen za NMR analizo. (Slika 9)



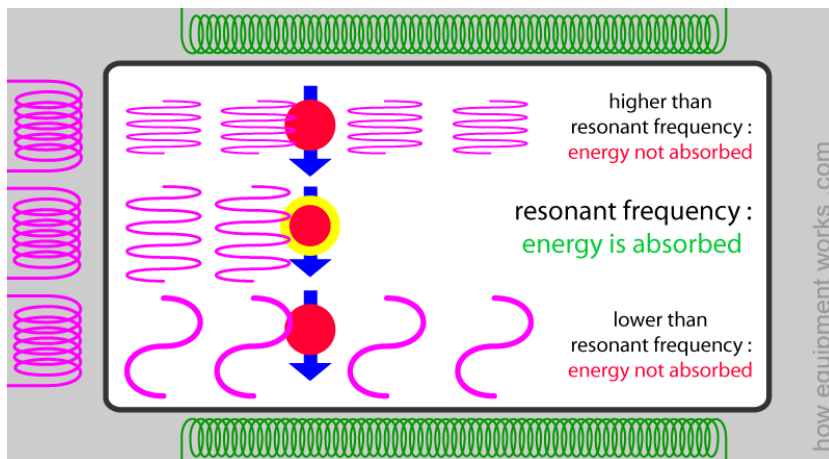
Slika 9: Razporeditev jader glede na spine v magnetnem polju

Jedra na nižjem nivoju (bolj stabilno stanje) lahko tako z dodajanjem energije premaknemo v višjega (manj stabilno stanje). Ker pa gre za izredno majhne količine energije, lahko to priskrbimo z nizko energijskim elektromagnetnim valovanjem (radijsko frekvenčno območje) (Slika 10).



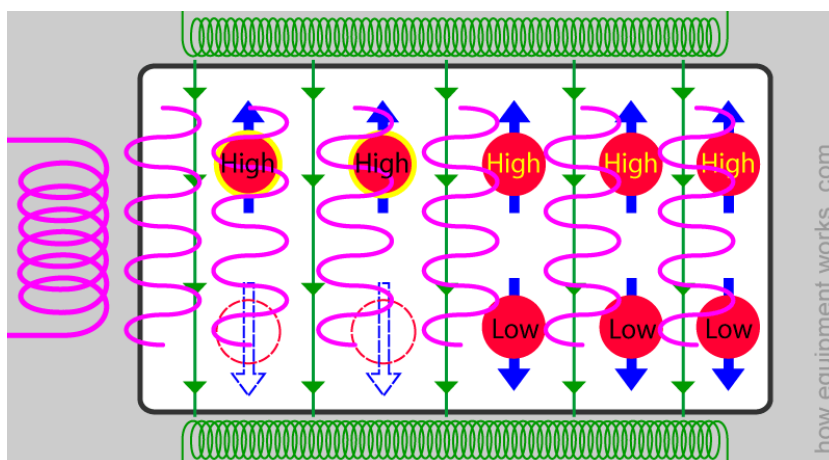
Slika 10: Vzbujanje jader iz nižjega v višji nivo

Vendar pa za valovanje poljubne frekvence ni nujno, da bo vzbudilo jedro na višjo energijsko raven, oz. povedano drugače, za vzbujanje je potrebna točno določena frekvenca za vsako jedro posebej, seveda odvisno od tega, kje se nahaja v molekuli. Zaradi tega lahko iz NMR spektra določimo okolje posameznih jeder v molekuli. Frekvenci, ki sta enaki lastni frekvenci jedra (ta ga vzbudi), pravimo resonančna frekvenca. Ostale frekvence ne vplivajo na jedro, energija se ne absorbira. (Slika 11)



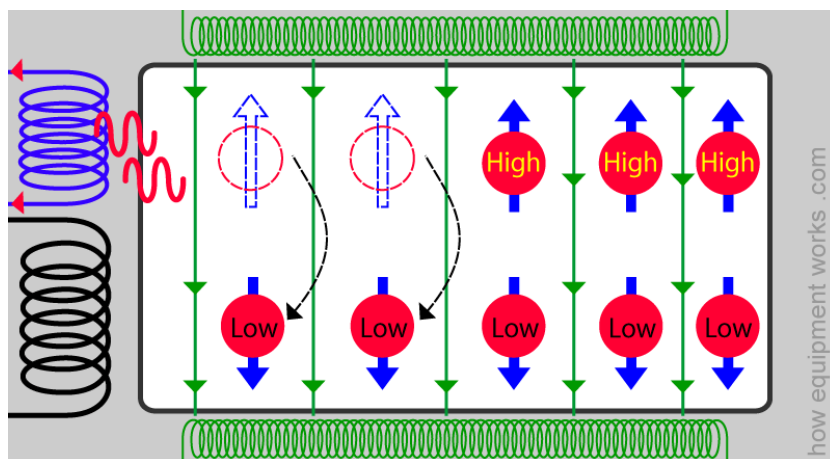
Slika 11: Vpliv resonančne frekvence na jedro

Z uporabljeno resonančno frekvenco jedra absorbirajo energijo, spremenijo smer spina in postanejo jedra z visoko energijo. (Slika 12)



Slika 12: Prehod jeder iz višjega na osnovni energijski nivo

Ko se interval oddajanja določene frekvence konča, jedra, ki imajo sedaj višjo energijo in so prej imela nižjo, postanejo nestabilna na tem energijskem nivoju in zato oddajo energijo, ki so jo prej sprejela preko resonančne frekvence radijskega valovanja. Oddana energija nastopi v enaki obliki, kot se je absorbirala, to je v obliki jedru resonančnega elektromagnetnega valovanja. Oddano valovanje zaznavamo s posebnim detektorjem, podatke pa shranimo za kasnejšo obdelavo in izris spektra. (Slika 13)



Slika 13: Detekcija oddanega EM valovanja pri prehodu iz višjega na nižji energijski nivo

Na tem mestu lahko povzamemo samo delovanje NMR naprave v naslednjih korakih:

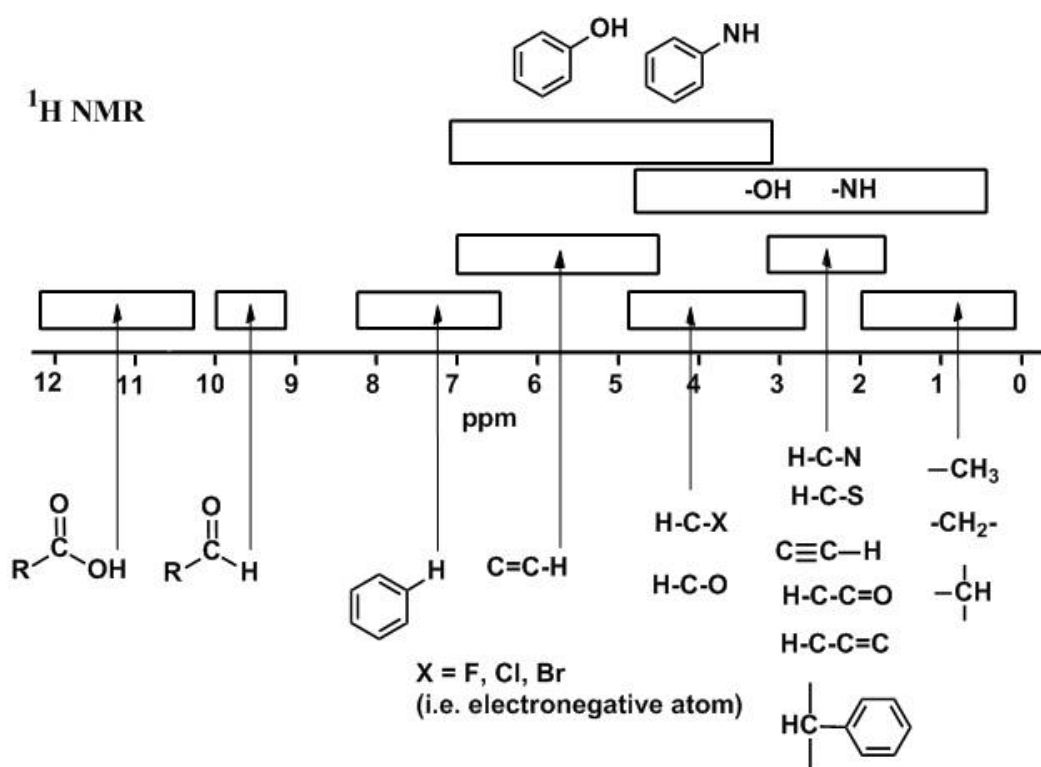
1. Vzorec neznanne snovi raztopimo v ustreznem topilu in tako pripravljenega prenesemo v NMR cevko, ki jo postavimo v notranjost zelo močnega elektromagneta. Da izničimo nepopolnosti v vzorcu, cevko zelo hitro vrtimo s pretokom zraka. V magnetnem polju sedaj vsak spin zasede svoj energijski nivo (višji in nižji).
2. Vzorec vzbudimo s kratkim signalom radiofrekvenčne energije, ki zmoti ravnovesno razmerje med energijskima nivojema in jedra z resonančno frekvenco vzbudi na višji energijski nivo.
3. Ob prekinitvi signala se elektromagnetno valovanje, ki se sprosti ob prehodu vzbujenega jedra na osnovno stanje, zazna na detektorju.
4. Po računalniški obdelavi dobimo spekter intenzivnosti (število absorpcij) v razmerju s frekvenco.

Na nastalem spektru, ki ga izriše računalniški program, lahko opazujemo kemijske premike za posamezne signale jeder. Kemijski premik (δ) je definiran kot frekvenca signala (resonančna frekvenca) s frekvenco spektrofotometra po enačbi:

$$\text{Chemical shift, } \delta = \frac{\text{frequency of signal} - \text{frequency of reference}}{\text{spectrometer frequency}} \times 10^6$$

Kemijski premik izražamo v ppm in predstavlja vrednosti za posamezna jedra neodvisno od vrste uporabljene NMR naprave oz. povedano drugače, moč magneta v NMR napravi ne vpliva na vrednost kemijskega premika. Zato lahko govorimo o predvidenih vrednostih kemijskih premikov za specifična vodikova jedra (protonski NMR). S tem si pomagamo pri asignaciji (določitvi) posameznih kemijskih premikov, z namenom pridobitve strukture preiskovane molekule. Seveda pa moramo ob tem upoštevati izbiro topila, ki pa za razliko od moči magneta vendarle vpliva na vrednosti kemijskega premika.

Določeni vodikovi atomi (v protonskem NMR) imajo specifično določena območja kemijskih premikov. Poznavanje teh premikov precej olajša samo razumevanje NMR spektra, saj nam da vpogled v pomen posameznih signalov oz. nam natanko pove, v kakšnem okolju se vodikov atom nahaja.



Slika 14: Prikaz specifičnih kemijskih premikov za posamezne vodikove atome v različnih okoljih

S pomočjo tega in ob hkratnem upoštevanju oblike signala (odvisno od tega, ali gre za singlet duplet, triplet itd.) lahko interpretiramo okolico opazovanega atoma (vodikovega protona). Povedano drugače, ugotovimo lahko, na kakšne vrste atom je slednji vezan in koliko ima podobnih sosednjih atomov, s katerimi se sklaplja, kot posledično daje drugačno obliko signala, kot bi jo sicer.

Pri tem si tudi pomagamo z ugotavljanjem razmerij med integrali posameznih signalov, ki nam povedo številčno razmerje opazovanih vodikovih protonov (atomov vodika) v spojini. Iz tega lahko nato določimo zgradbo oz. strukturno formulo spojine, seveda za opazovano vrsto atomov. Torej pri protonskem NMR-u kot rezultat interpretacije spektra dobimo skelet molekule, sestavljen iz vodikovih atomov. Ob predpostavki, da pa poznamo preiskovano snov, lahko precej enostavno ugotovimo tudi čistost spojine, saj opazimo tudi signale, ki jih pri čisti spojini ne pričakujemo.

2.4 Določanje prevodnosti

Prevodnost ionske tekočine določamo s pomočjo elektrokemijske impedančne spektroskopije (EIS) oz. dielektrične spektroskopije. S to tehniko določamo impedanco vzorca, ki nam pove, koliko se vzorec upira električnemu toku, če nanj priključimo izmenično električno napetost. S to metodo spremljamo impedanco vzorca skozi območje različnih frekvenc in tako dobimo frekvenčni odziv sistema, ki vključuje tudi akumulacijo energije.

Meritve s to metodo so izražene grafično v Bodejevem oz. Nyquistovem grafu.

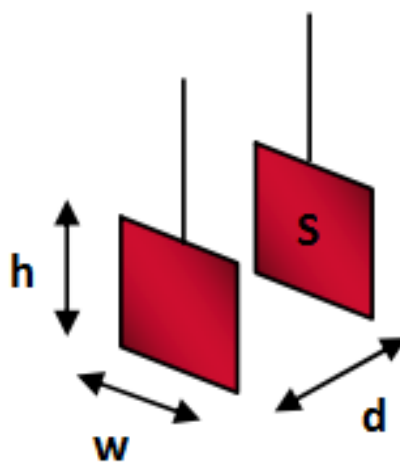
Nyquistov graf nam omogoča predvidevanje o stabilnosti in učinkovitosti v povratnem sistemu (angl. closed-loop system) z opazovanjem njegovega obnašanja kot nepovratni sistem (angl. open-loop system). To poteka ne glede na stabilnost povratnega sistema, medtem ko Bodejev sistem predvideva, da je nepovraten sistem stabilen.

Impedanca je upornost pri izmeničnem toku oz. napetosti.

Specifična električna prevodnost je recipročna (obratna) vrednost specifične upornosti z enoto S/m ali $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$. Specifična električna prevodnost je odvisna od temperature in z naraščajočo temperaturo praviloma pada za kovine, za elektrolite, izolatorje in polprevodnike pa s temperaturo narašča.

V izračun ionske prevodnosti uporabimo naslednje količine:

- σ ... ionska prevodnost [S/cm= $1/(\Omega \text{ cm})$];
- R ... upornost prevodnika (ionske tekočine v našem primeru) [Ω]; označujemo tudi z Z' , saj v resnici predstavlja t. i. realni del impedance;
- d ... razdalja med elektrodama [cm];
- S ... površina elektrode pomočene v elektrolit [cm²];
- w ... širina elektrode [cm];
- h ... višina elektrode, pomočene v elektrolit [cm].



Slika 15: Prikaz pravokotnih elektrod in njihovih dimenzij potrebnih za izračun

Enačba, po kateri izračunamo ionsko prevodnost vzorca iz meritev elektrokemijske impedančne spektroskopije in meritev dimenzij elektrod, pomočenih v vzorec, izgleda tako:

$$\sigma = \frac{d}{S \cdot R}$$

Kot rezultat dobimo prevodnost z enoto S/cm, ki nam pove, kolikšna je prevodnost vzorca na medsebojni razdalji elektrod za 1 cm oz. kako dobro vzorec prevaja električni tok na tej standardno določeni razdalji.

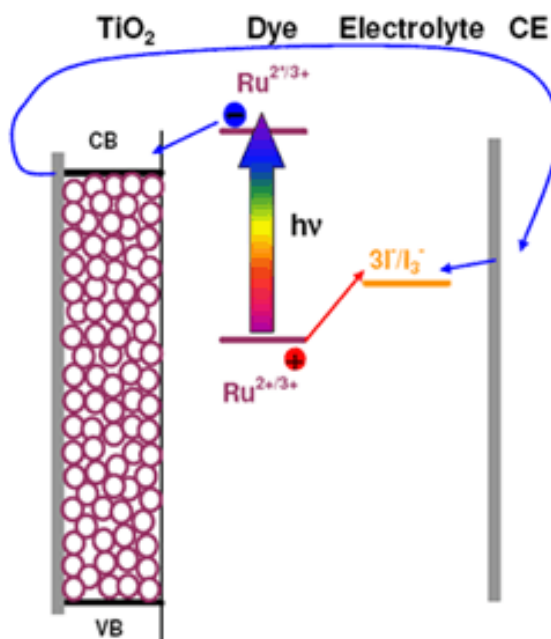
Prenašalci naboja znotraj ionske tekočine so ioni in ne elektroni kot npr. znotraj kovine.

2.5 Sončne celice tipa DYE

Sončne celice tipa DYE so predstavnice tretje generacije sončnih celic, ki združujejo obljube o visoki učinkovitosti v korelaciji z nizkimi proizvodnimi stroški. Pretvorba svetlobe v energijo naj bi tako dosegala izkoristke do 11 %. Prednost teh je tudi delna prosojnost, ki omogoča zbiranje svetlobe s praktično vsakega kota in smeri. Slednja lastnost pa obeta aplikacijo kot fotovoltaična okna v zgradbah.

Delovanje tega tipa sončnih celic temelji na naslednjem principu elektronske poti:

1. Svetloba se absorbira z monomolekularnim slojem sintetiziranega barvila, izbije elektrone iz slednjega (iz osnovnega stanja rutenijevega kompleksa Ru^{2+} , do vzbujenega stanja Ru^{2*}), ti pa nato potujejo do tankega filma nanokristaliničnega TiO_2 .
2. Vzburjen elektron je nato prenešen v zelo kratkem času (od piko do femtosekunde) v vzbujeno orbitalo TiO_2 . To vodi do efektivne delitve naboja, z negativnim nabojem znotraj TiO_2 faze in pozitivnim na površini absorbiranega Ru^{3+} .
3. Ru^{3+} je nato reducirán z jodidnim anionom, ki je prisoten v elektrolitu. Predhodno vzbujen elektron pa se nato zbira na prevodni površini in tvori električni tok.
4. Nastali električni naboj je nato lahko uporabljen kot vir električne energije.
5. Električni krog zaključimo na delovni elektrodi, kjer je I_3^- , reducirán nazaj do jodidnega iona, ta pa nadaljuje pot nazaj do nasproti ležeče elektrode, in sicer do rutenijevega barvila.

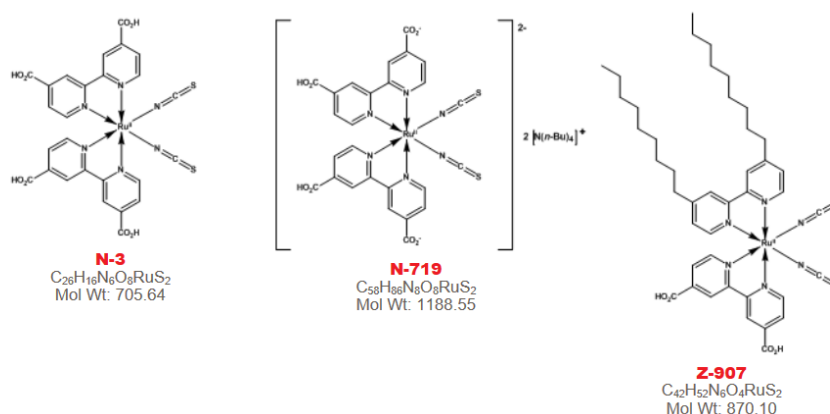


Slika 16: Shematski prikaz elektronske poti v DYE sončnih celicah

2.5.1 Rutenijeva barvila

Barvilo je ena izmed ključnih komponent v temu tipu sončnih celic, predvsem za doseganje visokih učinkovitosti. V zadnjem času pa se raziskave predvsem osredotočajo na iskanje novih vrst barvil, ki ne bi temeljile na rutenijevem kompleksu. Slednji se kljub svoji učinkovitosti spopada z ekonomskim vidikom uporabe, saj so barvila takšne vrste precej draga. Zatorej se pojavljajo nova barvila, ki imajo prav tako visoke učinkovitosti pretvorbe svetlobe v energijo, vendar so precej cenejša.

Raziskave pa se tudi osredotočajo na iskanje in sintetiziranje različnih rutenijevih kompleksov, ki bi imeli kar se da največje izkoristke pretvorb.



Slika 17: Primeri rutenijevih kompleksov

3 PRAKTIČNI DEL

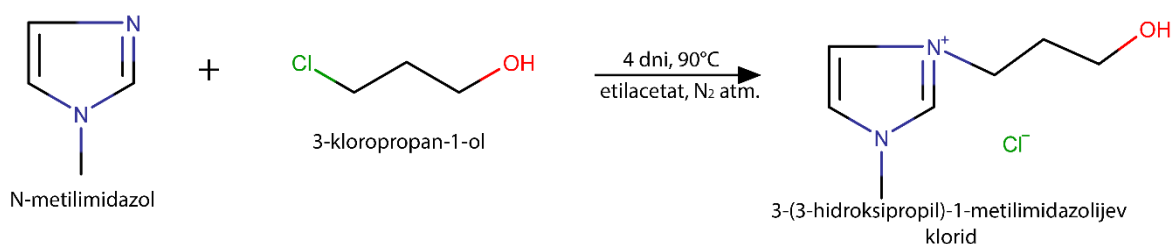
V praktičnem delu naloge bo opisano in predstavljeno izvedeno praktično delo, katerega teoretične osnove so bile opisane v prejšnjem poglavju. V tem poglavju bodo predstavljeni praktični pristopi in izvedba sintez, NMR spektroskopija, postopek določanja prevodnosti ionske tekočine ter sestavljanje in preverjanje delovanja sončne celice.

3.1 Sinteza kloridnih ionskih tekočin

V tem podpoglavju bosta opisani sintezi iz izhodiščnih reaktantov do kloridnih ionskih spojin. Predstavljen bo uporabljen inventar, kemikalije in potek dela, ki je za obe sintetizirani kloridni ionski tekočini enak. Reakciji sta vzeti iz uporabljenega referenčnega članka ter glede na pridobljene izkušnje tekom dela nekoliko spremenjeni.

3.1.1 Sinteza 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijevega klorida

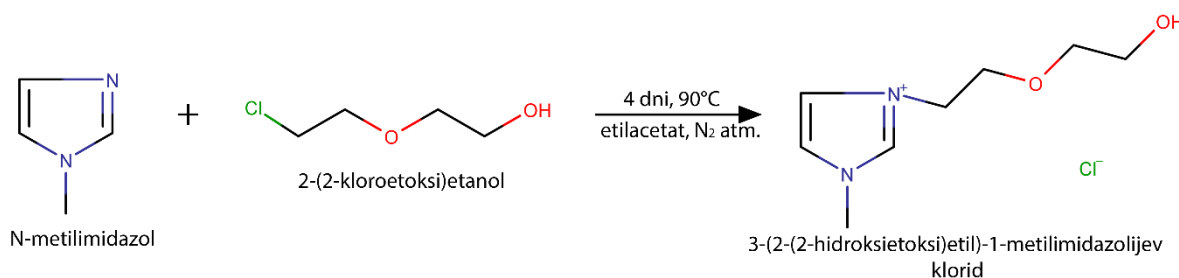
Sinteza 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijevega klorida poteka po naslednji reakcijski shemi iz N-metilimidazola in 3-kloropropan-1-ola:



Slika 18: Reakcijska shema za sintezo 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijevega klorida

3.1.2 Sinteza 3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metilimidazolijevega klorida

Sinteza 3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metilimidazolijevega klorida poteka po naslednji reakcijski shemi iz N-metilimidazola in 2-(2-kloroetoksi) etanola:

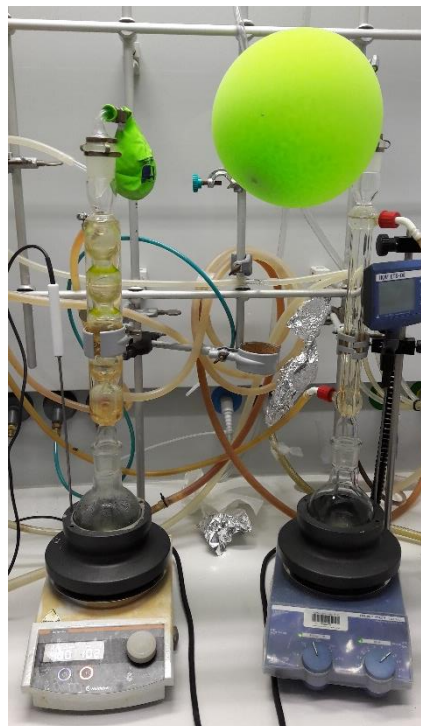


Slika 19: Reakcijska shema za sintezo 3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metilimidazolijevega klorida

Za sintezi potrebujemo spodaj naveden inventar in kemikalije.

3.1.3 Inventar

- Bučka, okroglo dno, 250 mL,
- Liebigov hladilnik,
- brizga z iglo (za odmerjanje),
- plutovinast podstavek za bučko,
- precizna tehtnica,
- kapalke,
- balon,
- cevna napeljava za dušik,
- alu folija,
- mufa, 2x,
- okrogla prižema, 2x,
- laboratorijsko stojalo,
- rotavapor,
- merilni valj, 50 mL,
- mešalo s funkcijo gretja,
- mešalček,
- kalota, 250 mL,
- čaša, 50 mL.



Slika 20: Sestavljeni aparaturi za sintezi kloridnih ionskih tekočin

3.1.4 Kemikalije

Tabela 1: Kemikalije, potrebne za sintezi kloridnih ionskih tekočin

Kemikalije		Mr [g/mol]	Stehiomet.	1. ponovitev		2. ponovitev		V [mL]	GHS
				n [mol]	m [g]	n [mol]	m [g]		
N- metilimidazol	1. sinteza	82,12	1	0,05	4,106	0,1	8,212	/	
	2. sinteza			0,05	4,106	0,1	8,212		
3-kloropropan-1-ol [1. sinteza]		94,54	1	0,055	5,200	0,1	9,454	/	
2-(2-kloroetoksi) etanol [2. sinteza]		124,57	1	0,055	6,851	0,1	12,457	/	
etilacetat		88,11	/	/	/	/	/	50 (topilo)	
N ₂ , dušik		28,00	/	/	/	/	/	(atmosfera)	

3.1.5 Delo

V bučko zatehtamo N-metilimidazol, v manjšo čašo pa 3-kloropropan-1-ol. Sestavimo aparaturo za sintezo (bučka, hladilnik, vmesnik do balona). V čašo dolijemo manjši delež topila (10–20 mL) z namenom preprečevanja morebitne burne eksotermne reakcije ob stiku obeh reaktantov. Med mešanjem počasi kvantitativno dodajamo pripravljeno raztopino reaktanta v bučko. Da ustvarimo inertno atmosfero, sprva prepihujemo bučko z dušikom ter nato napolnimo še balon, ki ga poveznemo na zgornji vmesnik. Reakcijsko bučko ovijemo v alu-folijo, pričnemo z intenzivnim mešanjem in nastavimo temperaturo (s senzorjem v kaloti, nastavljena na 90 °C) in pustimo, da reakcija pri takšnih pogojih teče 4 dni.

Po končani reakciji se tvorita dve fazi, zgornja predstavlja etilacetat z raztopljenimi morebitnimi ostanki reaktantov, spodnja pa nastalo ionskotekočino. Ločimo ju s pomočjo oddekantiranja. Preostanek (ionsko tekočino) spiramo s svežim topilom (etilacetat), tako da trikrat dodamo po 20 mL topila in pustimo na mešalu po 30 minut. Po zadnjem oddekantiranju, ionski tekočini odstranimo preostalo topilo z odparevanjem pod znižanim tlakom (rotavapor, pri 60 °C in tlaku 10 mbar) ter jo do konca posušimo v vakuumskem sušilniku (pri 60° C in < 10 mbar).

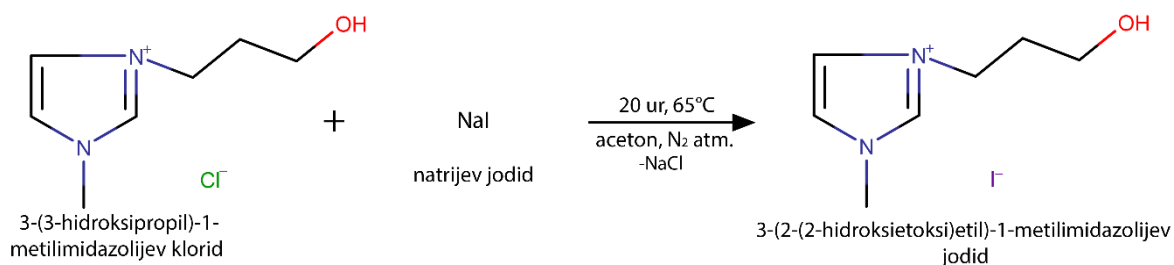
3.2 Metateza do jodidnih in salicilatnih ionskih tekočin

V tem podpoglavju bodo predstavljene nadaljnje metateze iz sintetiziranih produktov iz predhodnega podpoglavja (kloridne ionske tekočine) do jodidnih in salicilatnih ionskih tekočin.

Metatezi do salicilatnih ionskih tekočin sta glede na referenčni članek nekoliko spremenjeni.

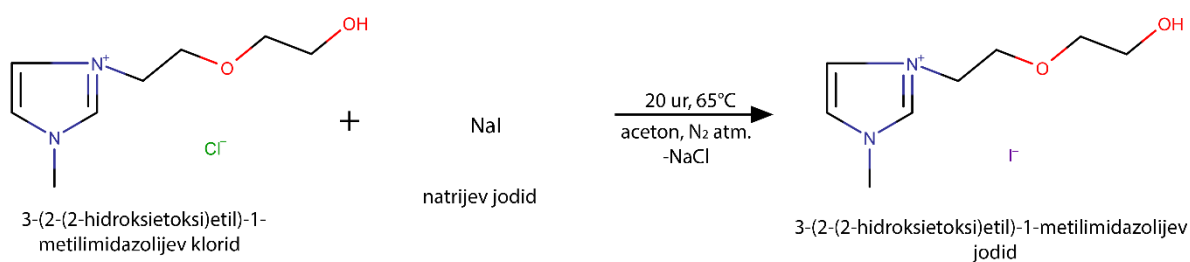
Najprej bodo predstavljene reakcijske sheme za posamezno reakcijo, nato pa inventar in delo, ki je skupno vsem štirim.

3.2.1 Metateza do 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijevega jodida



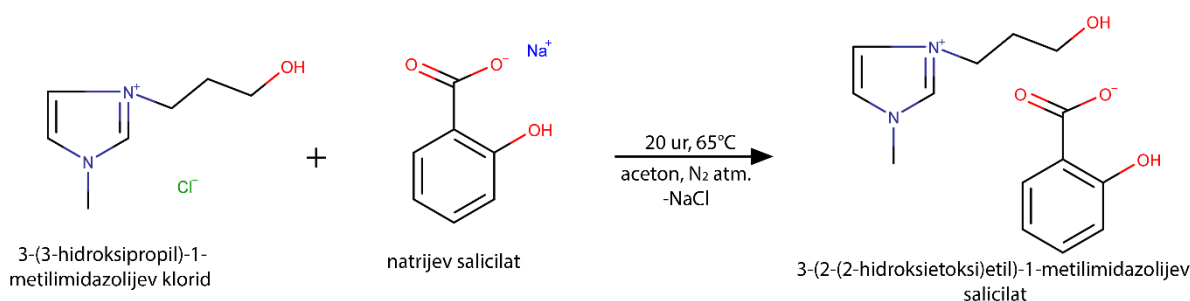
Slika 21: Reakcijska shema za metatezo do 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijevega jodida

3.2.2 Metateza do 3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metilimidazolijevega jodida



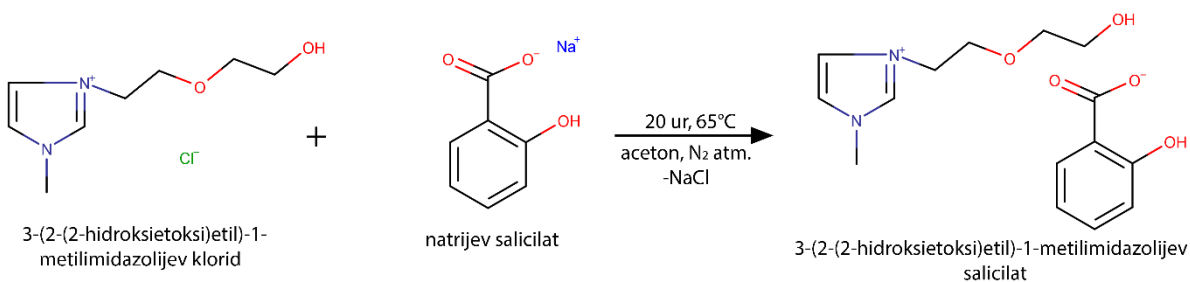
Slika 22: Reakcijska shema za metatezo do 3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metilimidazolijevega jodida

3.2.3 Metateza do 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijevega salicilata



Slika 23: Reakcijska shema za metatezo do 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijevega salicilata

3.2.4 Metateza do 3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metilimidazolijevega salicilata



Slika 24: Reakcijska shema za metatezo do 3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metilimidazolijevega salicilata

Za sinteze potrebujemo spodaj naveden inventar in kemikalije.

3.2.5 Inventar

- Bučka, okroglo dno, 250 mL,
- Liebigov hladilnik,
- brizga z iglo (za odmerjanje),
- plutovinast podstavek za bučko,
- precizna tehtnica,
- kapalke,
- balon,



- cevna napeljava za dušik,
- alu folija,
- mufa, 2x,
- okrogla prižema, 2x,
- laboratorijsko stojalo,
- rotavapor,
- merilni valj, 50 mL,
- mešalo s funkcijo gretja,
- mešalček,
- kalota, 250 mL,
- steklen lij,
- filtrirni papir.

3.2.6 Kemikalije

Tabela 2: Kemikalije, potrebne za metatezo do jodidov

Kemikalije		Mr [g/mol]	Stehiomet.	n [mol]	m [g]	V [mL]	GHS
3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijev klorid [1. metateza]		176,64	1	0,0352	6,210	/	
3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metilimidazolijev klorid [2. metateza]		206,67	1	0,0146	3,024	/	
natrijev jodid	1. sinteza	149,89	1	0,0352	5,270	/	
	2. sinteza			0,0146	2,193		
acetone		58,08	/	/	/	50 (topilo)	
N ₂ , dušik		28,00	/	/	/	(atmosfera)	

Tabela 3: Kemikalije, potrebne za metatezo do salicilatov

Kemikalije		Mr [g/mol]	Stehiomet.	n [mol]	m [g]	V [mL]	GHS
3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijev klorid [1. metateza]		176,64	1	0,0297	5,247	/	
3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metilimidazolijev klorid [2. metateza]		206,67	1	0,0378	7,805	/	
natrijev salicilat	1. sinteza	160,10	1	0,0297	4,756	/	
	2. sinteza			0,0378	6,046		
acetone		58,08	/	/	/	50 (topilo)	
N ₂ , dušik		28,00	/	/	/	(atmosfera)	

3.2.7 Delo

V bučko zatehtamo 3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metilimidazolijev klorid (oz. 3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metilimidazolijev klorid) ter dodamo množinsko ekvivalentni delež natrijevega jodida (oz. natrijevega salicilata). Dodamo približno 50 mL acetona, prepriamo z dušikom, napolnimo balonček in pričnemo z reakcijo. Ta poteka 20 ur pri 65 °C (merjenih v kaloti) in intenzivnem mešanju.

Po končani reakciji in že med njo opazimo belo oborino, ki naj bi predstavljala NaCl, saj je netopen v acetonu (oz. zelo slabo) ter ga zato odfiltriramo od raztopljene ionske tekočine v acetonu. Topilo odstranimo z odparevanjem pod znižanim tlakom (60° C in 10 mbar) ter produkt do konca posušimo v vakuumskem sušilniku (pri 60°C in <10 mbar).

3.2 NMR spektroskopija

V tem podpoglavju bodo predstavljeni uporabljen inventar, kemikalije in potek dela za NMR spektroskopijo vzorca.

3.2.1 Inventar

- NMR cevke,
- zamašek za NMR cevko,
- 300 MHz NMR spektrometer, Ajax, Slovenski NMR center ,
- Pasteurjeva pipeta z nastavkom,
- penicilinke
- analizna tehničnica.

3.2.2 Kemikalije

- CDCl_3 , devteriran kloroform
- DMSO – d_6 , devteriran dimetil sulfoksid

3.2.3 Delo

Pripravljen vzorec za NMR analizo (odstranjeno topilo z rotavaporjem) prenesemo v NMR cevko. Za NMR analizo potrebujemo le okoli 20 mg vzorca, ki ga raztopimo v zanj primernem topilu. V našem primeru je to devterirani kloroform, CDCl_3 oz. devterirani dimetilsulfoksid, DMSO – d_6 . Raztopljen vzorec mora v NMR cevki segati približno 3 cm v višino in biti popolnoma raztopljen. Tako pripravljen vzorec zamašimo z zamaškom za NMR cevko in ga postavimo v NMR spektrometer ter izvedemo meritve pri nastavljenih pogojih. Kot rezultat dobimo spekter kemijskih premikov, ki ga moramo interpretirati.

3.3 DOLOČANJE PREVODNOSTI

V tem podpoglavju bodo predstavljeni uporabljen inventar, delo, delovni pogoji in izračuni za določanje prevodnosti sintetizirani ionski tekočini.

3.3.1 Inventar

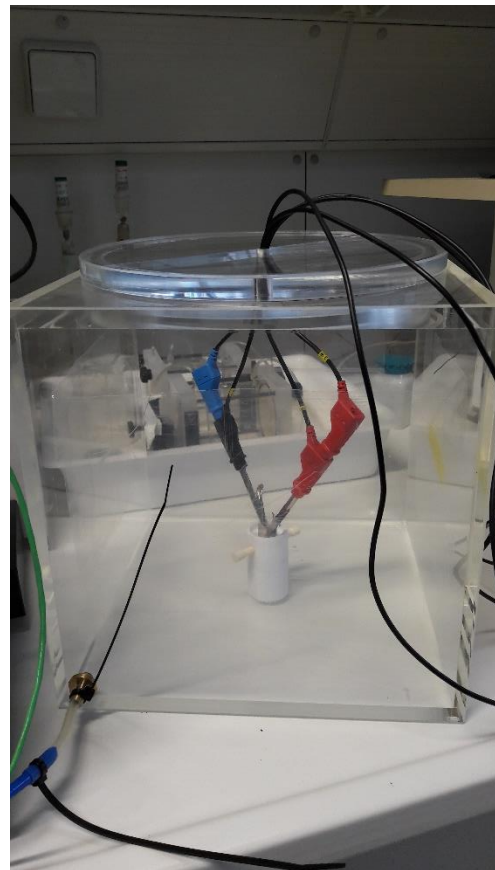
- NOVA (programska oprema);
- AUTOLAB (strojna oprema);
- Pt elektrodi;
- teflonska celica (posodica, ki drži tekočino in Pt-elektrodi);
- cev za dovod dušika in škatla (v kateri vzdržujemo suho atmosfero dušika).

3.3.2 Delo

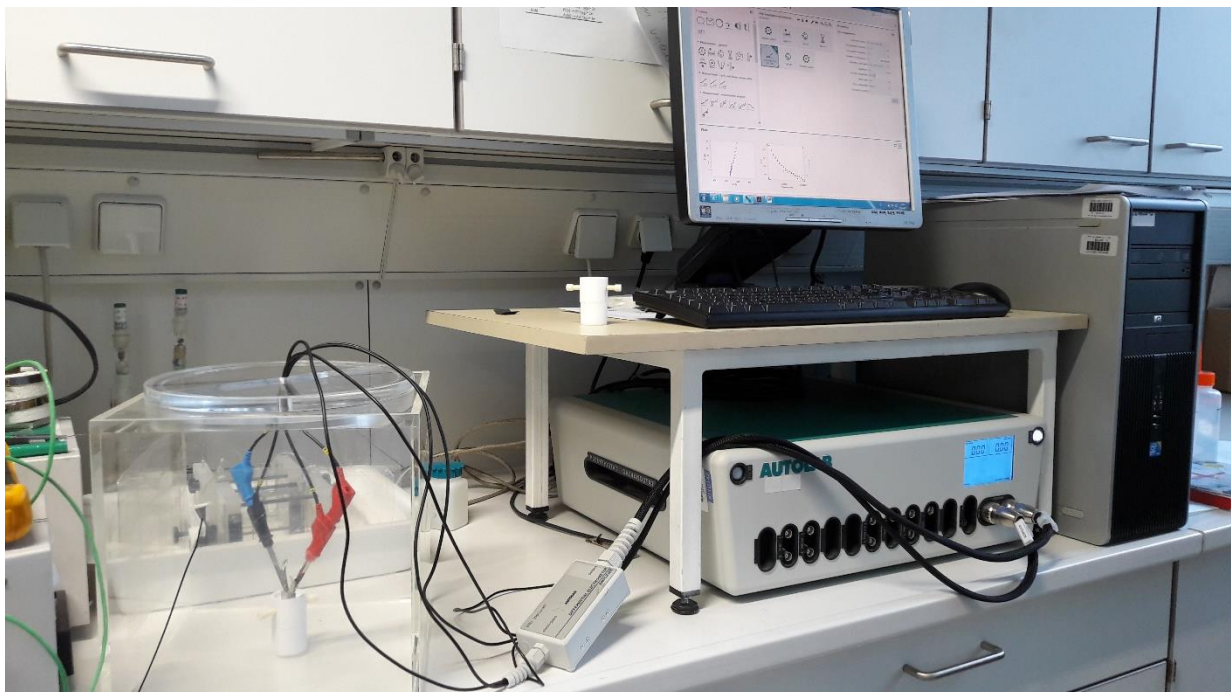
Najprej sestavimo celico iz dveh teflonskih komponent ter dveh enakih platinskih elektrod v obliki pravokotnih ploščic. V celico, vzporedno vpetim Pt-elektrodam (platinastim elektrodom), izmerimo dimenzije in razdaljo med njima s kljunastim merilom. Nato natočimo približno 4 mL ionske tekočine v celico in jo zapremo. Sedaj je celica dokončno sestavljena, vsebuje naš vzorec in je pripravljena na merjenje. Celico položimo v škatlo z dušikovo atmosfero, pritrdimo krokodilčke s kabli na elektrodi in zapremo posodo s pokrovom z luknjico (prostor za kable), da v njej vzdržujemo nadtlak N_2 . Med meritvijo imamo ves čas odprt dotok dušika v naš sistem. Prižgemo strojno opremo AUTOLAB in programsko opremo NOVA, v katerem izberemo ustrezen meritev in njen način izvedbe. Nato izvedemo meritev, ki traja približno od 30 do 40 minut. Po končani meritvi zmerimo še višino, do katere je pomočena elektroda v naš vzorec. Meritev temelji na pošiljanju izmenične napetosti v vzorec in merjenje signala, ki pride iz vzorca. Celotna meritev je opravljena, ko so uporabljene vse frekvence, ki smo jih predhodno nastavili. Izmenična napetost se uporablja zato, da ne pride do elektrolize vzorca. Delo poteka pri sobnem tlaku (približno 1 bar), sobni temperaturi (25 °C) in dušikovi atmosferi (suha atmosfera, saj absorpcija vode spremeni prevodnost ionske tekočine).



Slika 26: Sestavljena celica za merjenje prevodnosti



Slika 25: Celica, nameščena in pripravljena za meritev v dušikovi komori



Slika 27: Sestavljena aparatura za določanje prevodnosti

3.4 SESTAVLJANJE SONČNE CELICE IN MERJENJE NJENEGA IZKORISTKA

V tem podpoglavju bodo predstavljeni uporabljen inventar, kemikalije in potek dela za sestavljanje sončne celice.

3.4.1 Inventar in kemikalije

- Elektrodi za sončno celico (Pt premaz na steklu in TiO_2 z rutenijevim kompleksom – barvilo);
- pripravljena ionska tekočina za sončno celico (3-propil-1-metilimidazolijev jodid z dodanim jodom);
- pripravljen srebrov premaz;
- izrezan polimerni okvir iz termoplastičnega materiala, 50 μm ;
- diklorometan;
- lepilna pištola;
- pinceta;
- kapalka;
- bučka, koničasto dno, 5 mL;
- rotavapor;
- vakuumski sušilnik;
- grelo z utežjo (kalota);
- vakuumirni del drybox-a;
- multimeter;
- Oriel – sončni simulator s PV modulom.

3.4.2 Delo

Ionsko tekočino, ki jo uporabimo kot elektrolit pri sestavljanju sončne celice, pripravimo tako, da jo v bučko zatehtamo ter ji dodamo 10 mol % elementarnega joda. Za homogenizacijo poskrbimo z mešanjem v diklorometanu približno pol ure. Odstranimo mešalo in odparimo topilo na rotavaporju ter do konca posušimo v vakuumskem sušilniku.

V drugem koraku pripravimo še en elektrolit, z uporabo pripravljene ionske tekočine, in mu dodamo še 10 masnih % ionske tekočine na osnovi salicilatnih anionov.

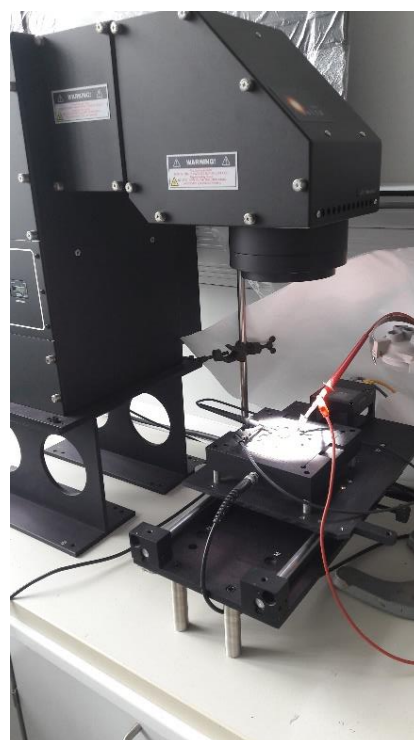
Med pravilno usmerjeni elektrodi namestimo polimernih okvir ter na vroči podlagi (70 °C) z uporabo kalote kot uteži in časom izpostavljenosti 5 minut zapečatimo celico. V pripravljeno luknjico na elektrodi s platinastim nanosom, ki smo jo namestili na rob TiO_2 premaza z barvilom, kanemo kapljico pripravljene ionske tekočine. Zvakuumiramo v vakuumirnem delu dry boxa (oz. v podobni napravi, kjer lahko dosežemo vakuum), da se znebimo zraka, ki je ujet v sestavljeni celici, hkrati pa potegne elektrolit v notranjost celice.

Luknjico, skozi katero smo dodali elektrolit, zapolnimo z lepilno pištolo in konec vsake elektrode premažemo s srebrovim premazom za boljši kontakt. Prvotni test celice naredimo z uporabo multimetra, kjer z merjenjem upornosti preverimo, ali celica vsebuje kratek stik. Delovanje sončne celice nato pomerimo še na sončnem simulatorju, tako da jo vpnemo v kontakte, kjer elektroda s TiO_2 premazom gleda proti umetni svetlobi, vnesemo podatke za

površino aktivnega dela (del, na katerem se nahaja barvilo) v računalnik in izvedemo nastavljeno meritev.



Slika 28: Sestavljena sončna celica



Slika 29: Merjenje delovanja sestavljene celice na sončnem simulatorju

4 REZULTATI IN KOMENTAR

V tem poglavju bodo predstavljeni pokomentirani rezultati izvedenega praktičnega dela.

Pri nadaljnjih podpoglavji za sintezi in za eno metatezo, bodo omenjeni NMR spektri asignirani in bodo služili za lažjo primerjavo ter razumevanje signalov.

4.1 Sinteza kloridnih ionskih tekočin

Izkoristek za posamezno sintezo izračunamo po naslednji enačbi:

$$\eta = \frac{m_{prod.}}{m_{teor.}} \cdot 100\%$$

Kjer je:

- η – izkoristek reakcije v odstotkih,
- $m_{prod.}$ – stehtana masa produkta [g],
- $m_{teor.}$ – teoretično izračunana masa produkta [g].

4.1.1 Sinteza 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijevega klorida

Sinteza je bila izvedena v dveh ponovitvah.

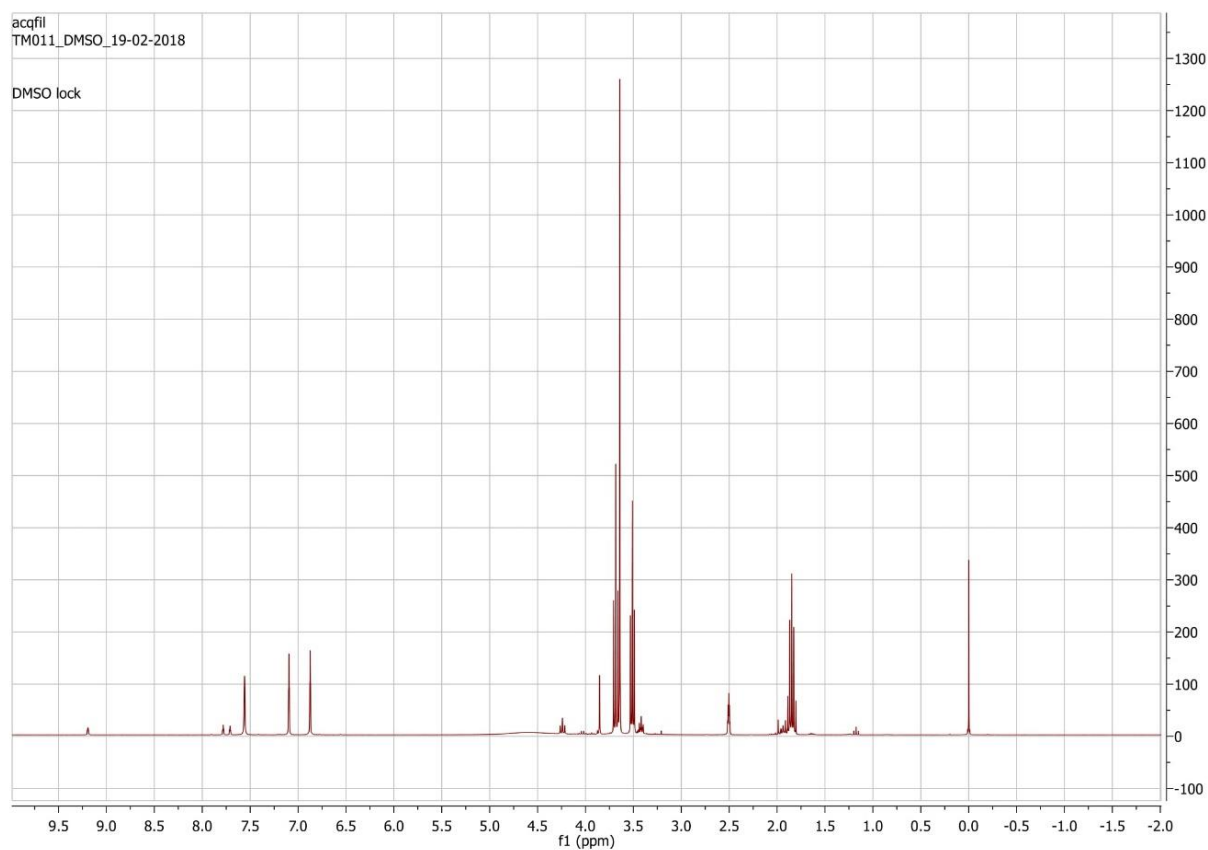
Prva ponovitev je bila izvedena predvsem kot poskusna izvedba, da sem preveril potek same sinteze in možne zaplete. Reakcija je za razliko od druge potekala pri milejših pogojih (76 °C) in krajšem reakcijskem času (2 dni). Prav tako je bil 3-kloropropan-1-ol, dodan v 10 % presežku. Po reakciji sta se res tvorili dve fazi, zgornja je bila prozorna, spodnja pa viskozna in rahlo rumeno obarvana.

Za namen samega spiranja sem želel uporabiti lij – ločnik, vendar se je uporabljena metoda izkazala za neučinkovito. Ker se sintetizirana ionska tekočina močno oprijema stekla in je precej viskozna, jo je bilo nemogoče prenesti v lij – ločnik brez zelo velikih izgub. Drug nastali problem pa se je pojavil pri samem spiranju z etilacetatom z namenom prečiščevanja nečistoč. Po končani reakciji sta bili plasti lepo ločeni, zgornja z etilacetatom pa prozorna. Pri spiranju pa je svež etilacetat ob stiku s sintetizirano ionsko tekočino pomotnel oz. na pogled se je zazdelo, da bi se lahko ionska tekočina delno topila v njem.

Za analizo spojin teh dveh faz smo uporabili NMR spektroskopijo.

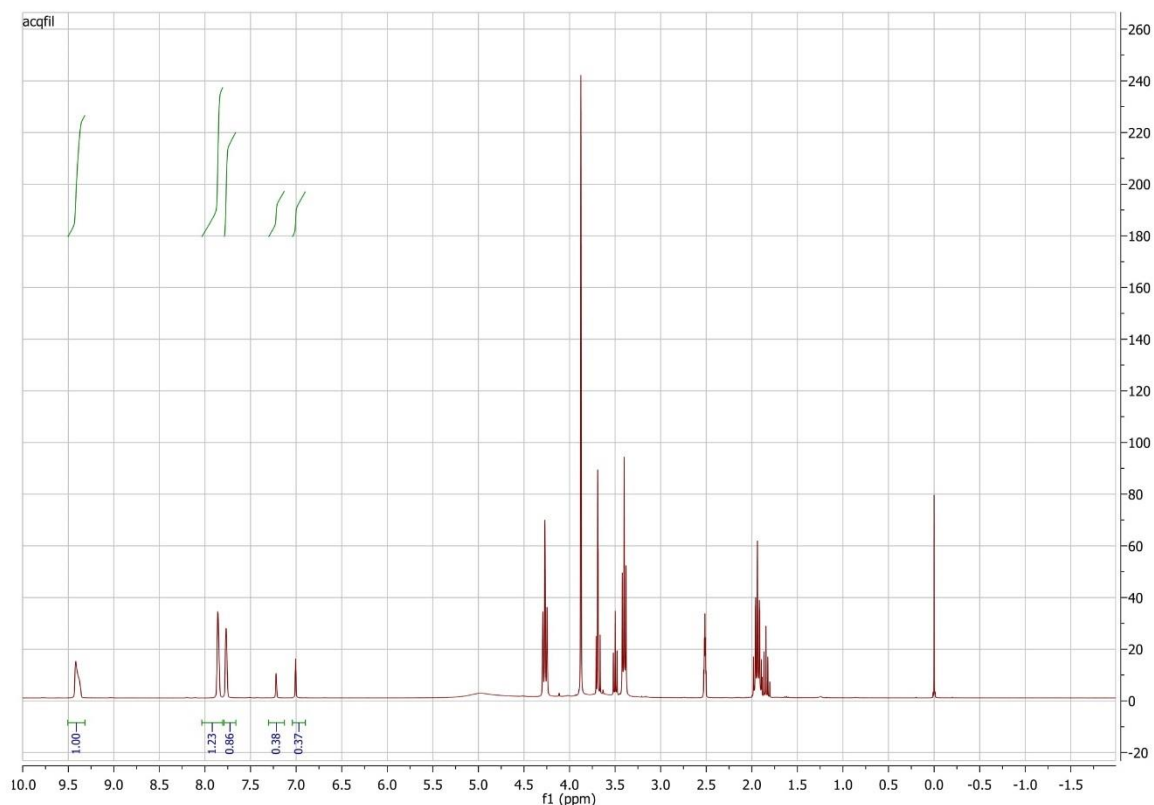
Ob uporabi devteriranega DMSO-ja kot topila smo ugotovili prisotnost signalov ionske tekočine. V CDCl_3 pa se signalov za ionsko tekočino ni videlo, iz česar lahko sklepamo, da v slednjem sintetizirana ionska tekočina ni topna. Na podlagi tega smo se tudi odločili za nadaljnje snemanje v DMSO - d_6 . Ta se v nadaljnjih spektrih kaže kot pentet pri premiku 2,5 ppm.

Ob analizi faze z etilacetatom tako ugotovimo, da je prisoten manjši delež ionske tekočine, vendar ob presežku reaktantov. Prav tako pa lahko opazimo signale, ki nakazujejo na prisotnost izhodnega topila (etilacetata).



Spekter 1: NMR spekter prve ponovitve sinteze 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijevega klorida – faza s topilom

Spodnja faza z ionsko tekočino pa vsebuje še precej velik del nečistoč, v primerjavi z nastalo ionsko spojno. S primerjavo integralov lahko ugotovimo, da je teh kar okoli 40 %.



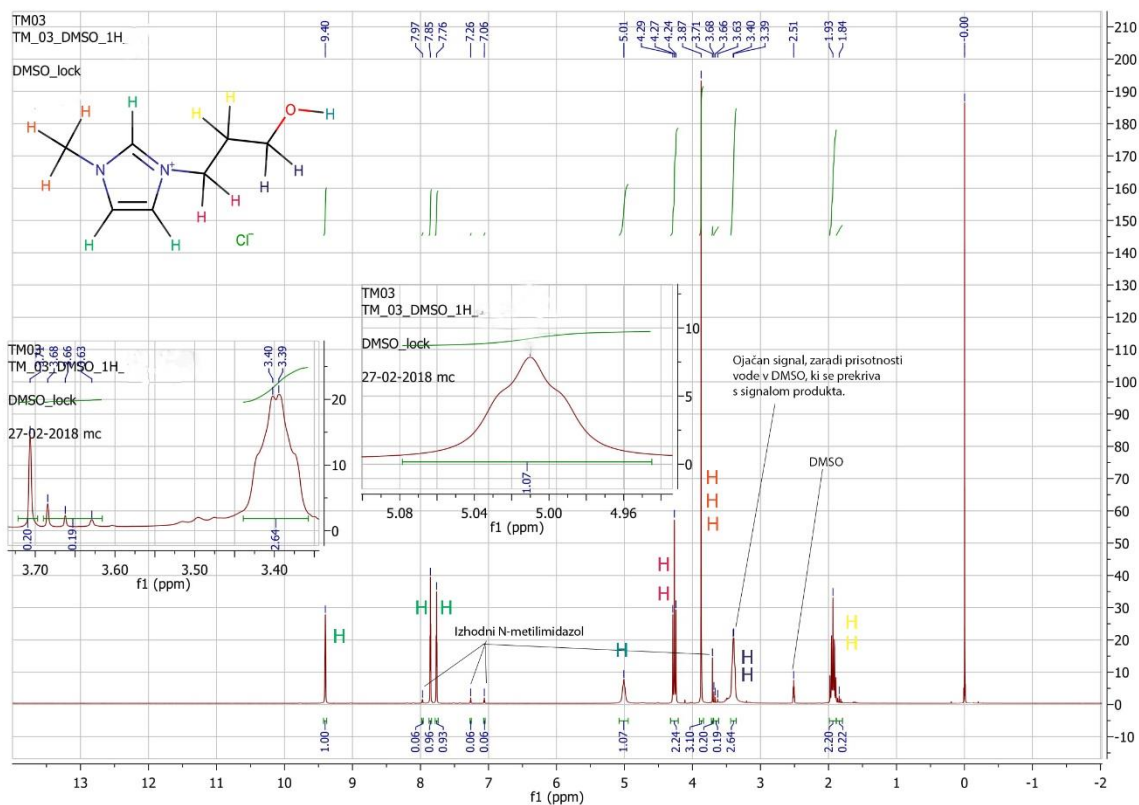
Spekter 2: NMR spekter prve ponovitve sinteze 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijevega klorida – faza z ionsko tekočino

Rotavapirana ostanka obeh sta se tudi ločila glede vizualne primerjave viskoznosti. Prvi je bil precej manj viskozen (zgornja faza iz bučke) od drugega (ionska tekočina).

Izkoristek za združeni fazi znaša 48,90 %.

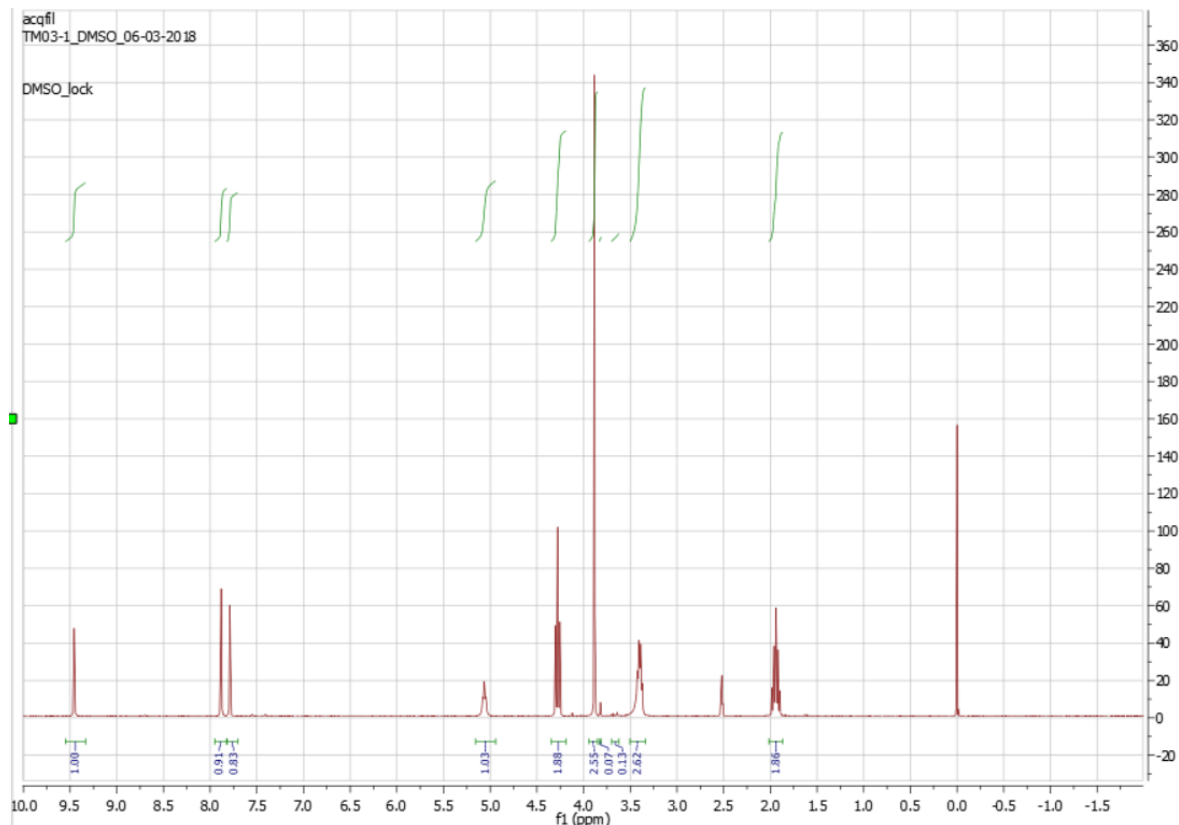
Druga ponovitev pa je potekala po navedeni reakcijski shemi (Slika 18). Predhodno omenjenih problemov pri spiranju pri tej ponovitvi ni bilo, smo pa tudi uporabili drugačen pristop k temu. Le-to smo izvajali s pomočjo oddekantiranja in dodajanja svežega topila, kar se je izkazalo za dovolj učinkovito in delujoče. Prav tako smo se, zaradi predhodno pridobljenih rezultatov, kjer je reaktanta v presežku tudi več v prečiščeni ionski tekočini, kot je nečistoč zaradi N-metilimidazola, odločili za ekvimolarno razmerje.

Nečistoče lahko v tej ponovitvi pred čiščenjem ocenjujemo pod 10 %. Prav tako pa se zmanjšajo nečistoče zaradi reaktanta, ki ga več ne dodajamo v presežku (predhodno okoli 50 %, zdaj 10 %), še vedno pa ta reaktant ostaja v presežku glede na N-metilimidazol.



Spekter 3: Assigniran NMR spekter prve ponovitve sinteze 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijevega klorida – pred čiščenjem

Po spiranju lahko opazimo, da smo se znebili skoraj vseh nečistoč, za reaktanta lahko opazimo le neizrazite signale, ki nakazujejo zelo majhno prisotnost le-teh.



Spekter 4: NMR spekter prve ponovitve sinteze 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijevega klorida – po čiščenju

Izkoristek za drugo ponovitev znaša 92,40 %.

4.1.2 Sinteza 3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metillimidazolijevega klorida

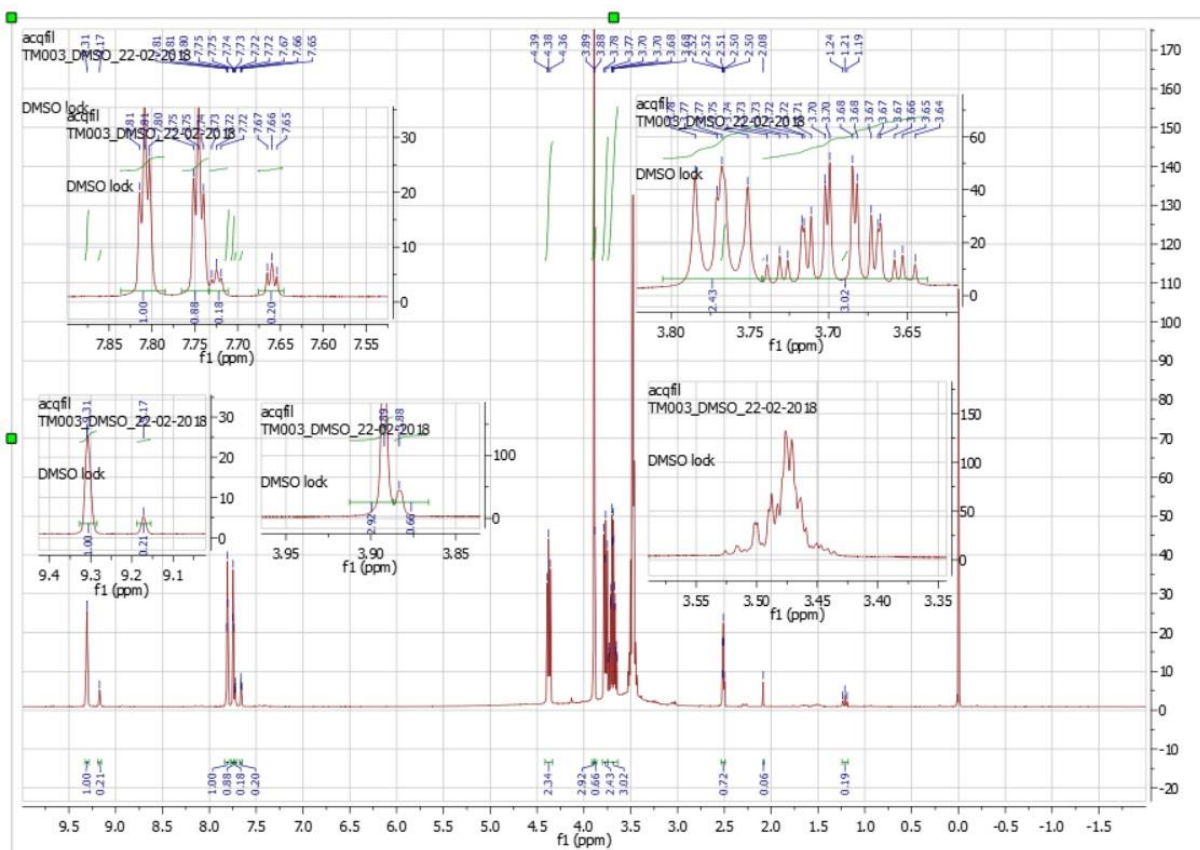
Ta sinteza je bila prav tako izvedena v dveh ponovitvah.

Prva ponovitev. Glede na izkušnje s prvo smo se pri tej odločili za zamenjavo topila in tako izbrali acetonitril, ki je že predhodno izkušeno uspešno uporabljeno topilo za takšne sinteze. Za to reakcijo smo uporabili reakcijski čas 2 dni in temperaturo 82 °C. Pri tej ponovitvi se ne tvorita dve fazi, seveda zaradi izbranega topila, zato smo topilo samo odpareli pod znižanim tlakom.

Nastala spojina je rumenkaste barve.

NMR spektri kažejo na manjšo vsebnost nečistoč v povezavi z izhodnimi spojinami (20 %), vendar se pojavijo nekoliko nepričakovani signali ravno za te, iz česar lahko morda sklepamo, da so potekale stranske reakcije do podobnih stranskih produktov.

Slednjo trditev pa lahko mogoče podkrepimo tudi z barvo te ionske tekočine, saj ima edina izmed vseh sintetiziranih v sklopu te naloge zeleno barvo. Ravno ta lahko nakazuje, da je prišlo do stranskih reakcij.



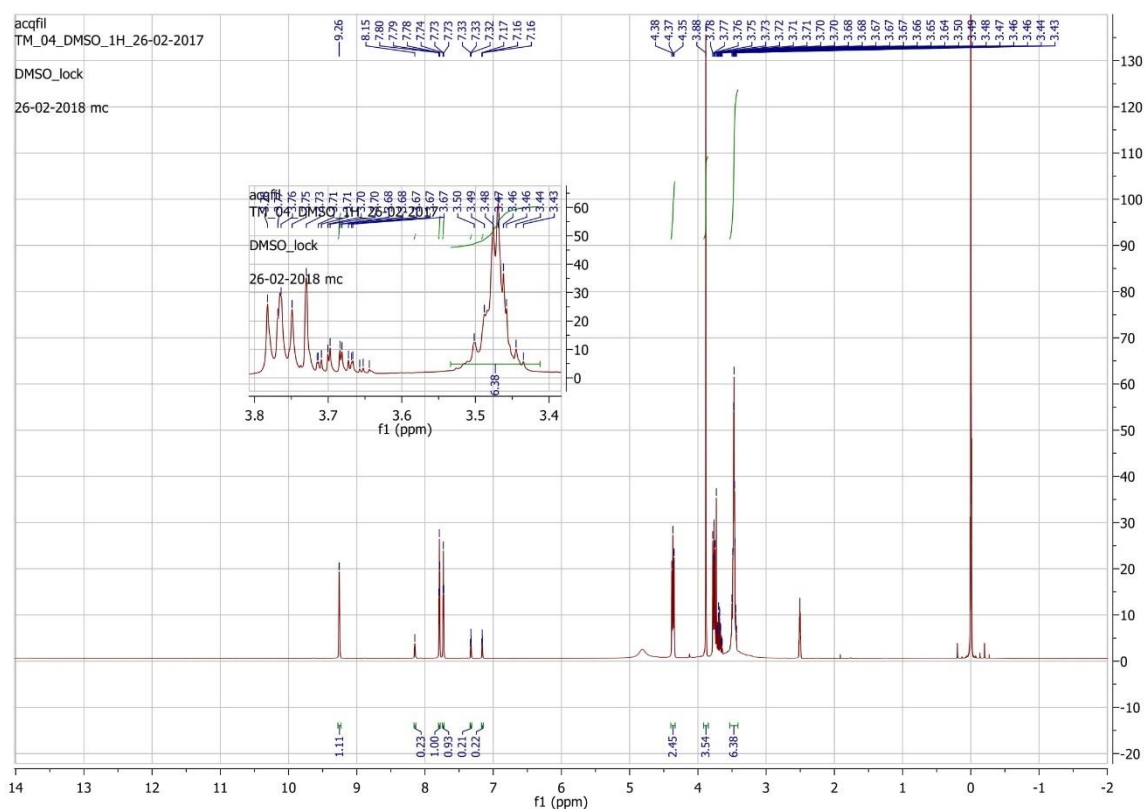
Spekter 5: NMR spekter prve ponovitve sinteze 3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metillimidazolijevega klorida

Izkoristek za prvo ponovitev znaša 67,48 %.

Druga ponovitev. Glede na rezultate prve ponovitve in NMR spektre smo se vseeno raje odločili za uporabo etilacetata kot topila. Tako je druga ponovitev zastavljena po zadani reakcijski shemi (slika 19). Prav tako smo tudi tukaj uporabili ekvimolarno razmerje med reaktantoma.

Nastala spojina je za razliko od prve ponovitve rahlo roza obarvana.

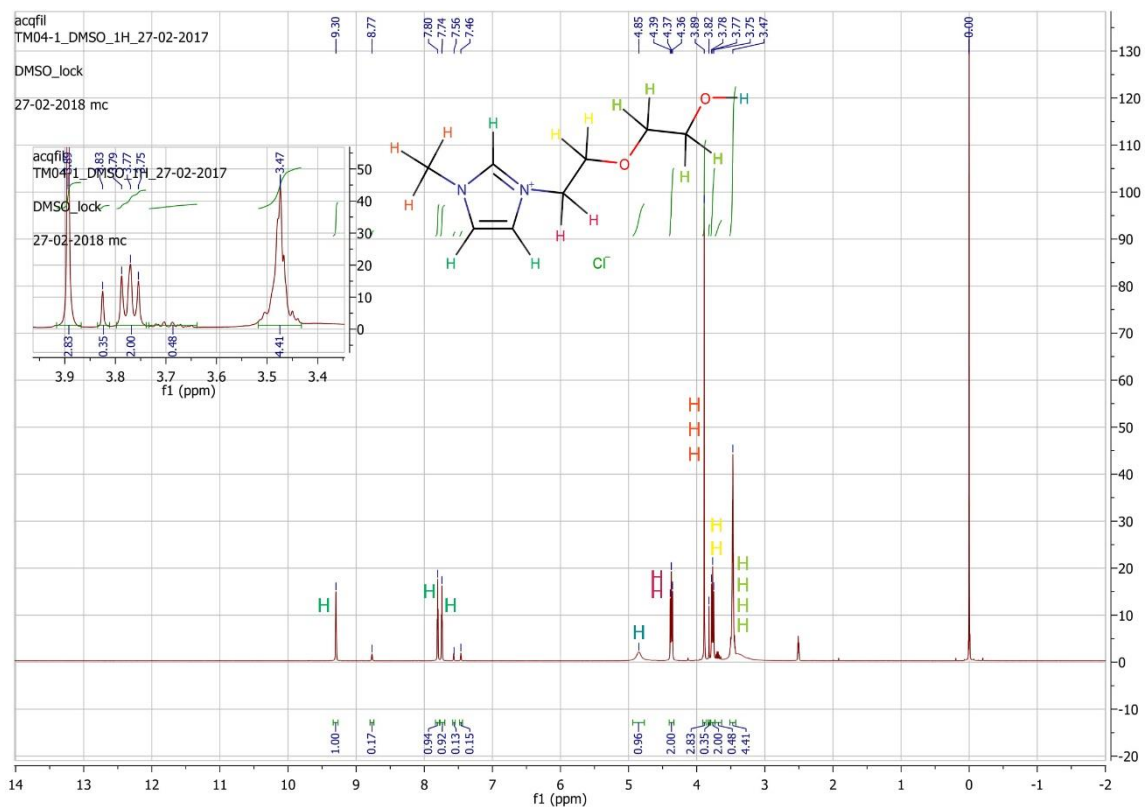
Glede na NMR spekter spojina pred čiščenjem vsebuje okoli 20 % nečistoč. Lahko pa potrdimo, da ta reakcija, glede na izbrano topilo, na NMR spektrov da dosti medsebojnega prekrivanja podobnih se signalov več produktov kot predhodna, kar tudi nakazuje bolj čisto spojino.



Spekter 6: NMR spekter druge ponovitve sinteze 3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metilimidazolijevega klorida – pred čiščenjem

V splošnem lahko rečemo, da je reakcija potekla, vendar ne popolnoma, saj reakcijska zmes še vedno vsebuje reaktante poleg sintetiziranega produkta.

Po čiščenju lahko opazimo, da se delež nečistoč zmanjša na približno 15 %, kar tudi nakazujejo integrali iz NMR spektra.



Spekter 7: Asigniran NMR spekter druge ponovitve sinteze 3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metillimidazolijevega klorida – po čiščenju

Izkoristek za drugo ponovitev znaša 70,54 %.

4.2 Metateza do jodidnih in salicilatnih ionskih tekočin

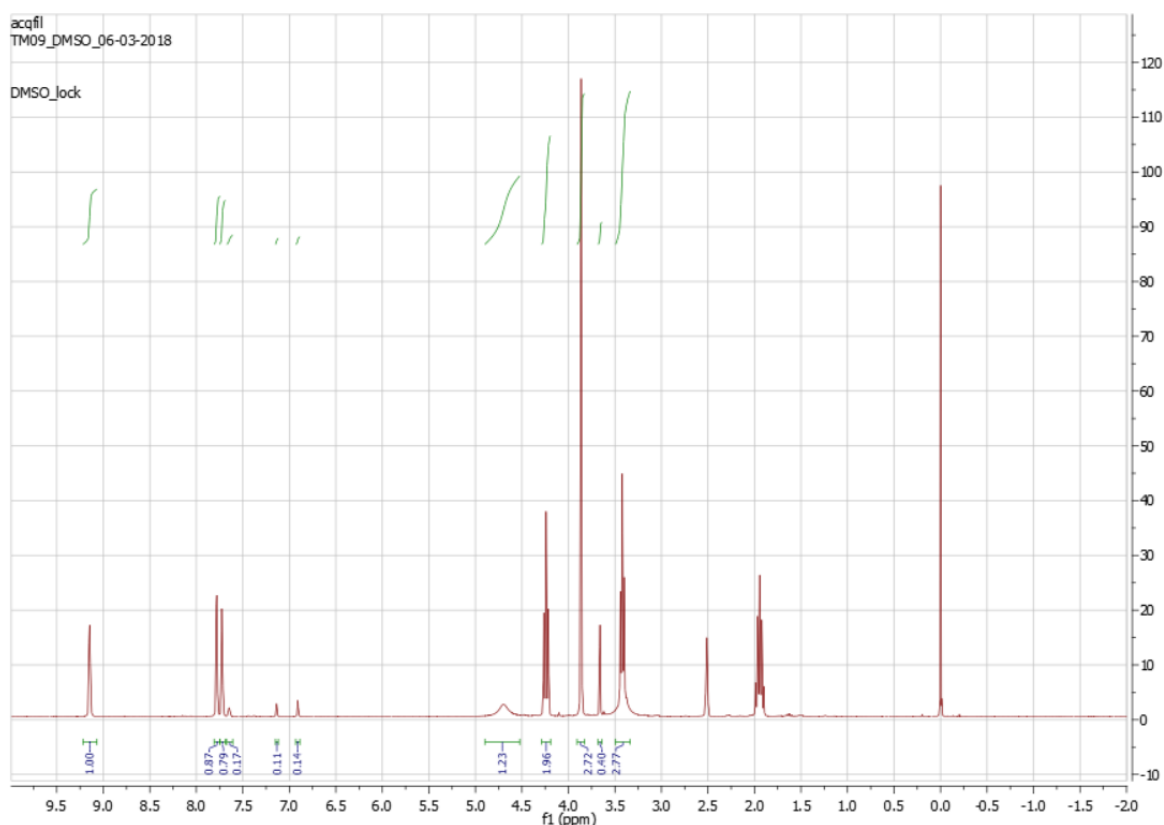
Vse metateze so potekale v acetonu, saj se nastala sol natrijev klorid v njem raztoplja le v sledeh. Za metateze so bile uporabljene predhodno opisane sintetizirane ionske tekočine.

4.2.1 Metateza do 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijevega jodida

Med reakcijo in po sami končani reakciji je bila nastala sol vidno viskozna in nedispergirana po celotnem volumnu topila. Po končani reakciji sta bili vidni dve tekoči fazi, spodnja je bila precej viskozna, zgornja pa aceton. Mešalček, ki je bil ujet v fragmentih spodnje faze, je le s težavo drsel po steni buče.

Zgorja faza je bila prefiltrirana, topilo pa je bilo odparjeno z odparevanjem pod znižanim tlakom. Nato smo zaradi ostanka, ki je namigoval na preostanek ionske tekočine, le-tega dodatno spirali z acetonom.

Po odparevanju obeh dveh poskusov sta bila produkta vizualno podobna, oba sta predstavljal motni viskozni tekočini, le da je bilo druge (dodatno spiranje z acetonom) le za vzorec.



Spekter 8: NMR spekter za metatezo do 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijevega jodida

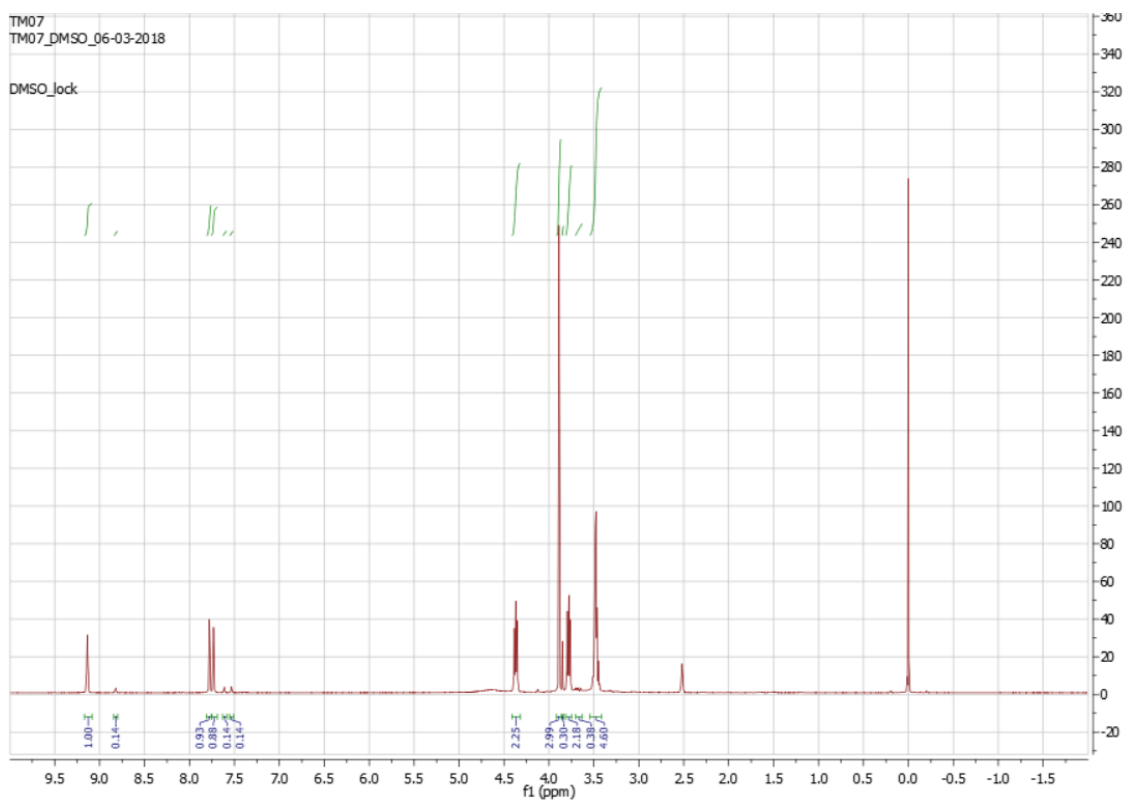
Glede na NMR spekter produkt vsebuje okoli 10 % nečistoč. Zanimivo je dejstvo, da izhodna uporabljena ionska tekočina ni imela nečistoč reaktanta N-metilimidazola (Spekter 4). Te pa se pri metatezi pojavijo. Morda bi lahko rekli, da gre za vrsto ravnotežne reakcije. Vendar pa tega ne moremo trditi, saj je produkt metateze motne barve, kar že kaže na vsebnost

nečistoč. Lahko bi šlo za raztopljene soli (NaI oz. NaCl) ali pa glede na rezultate NMR spektroskopije tudi izhodne reaktante za sintezo kloridne ionske tekočine.

Izkoristek za to metatezo znaša 90,59 %.

4.2.2 Metateza do 3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metilimidazolijevega jodida

Opažanja glede same reakcije so podobna kot pri prejšnji metatezi do jodida, prav tako po odparevanju pod znižanim tlakom opazimo motno viskozno tekočino.

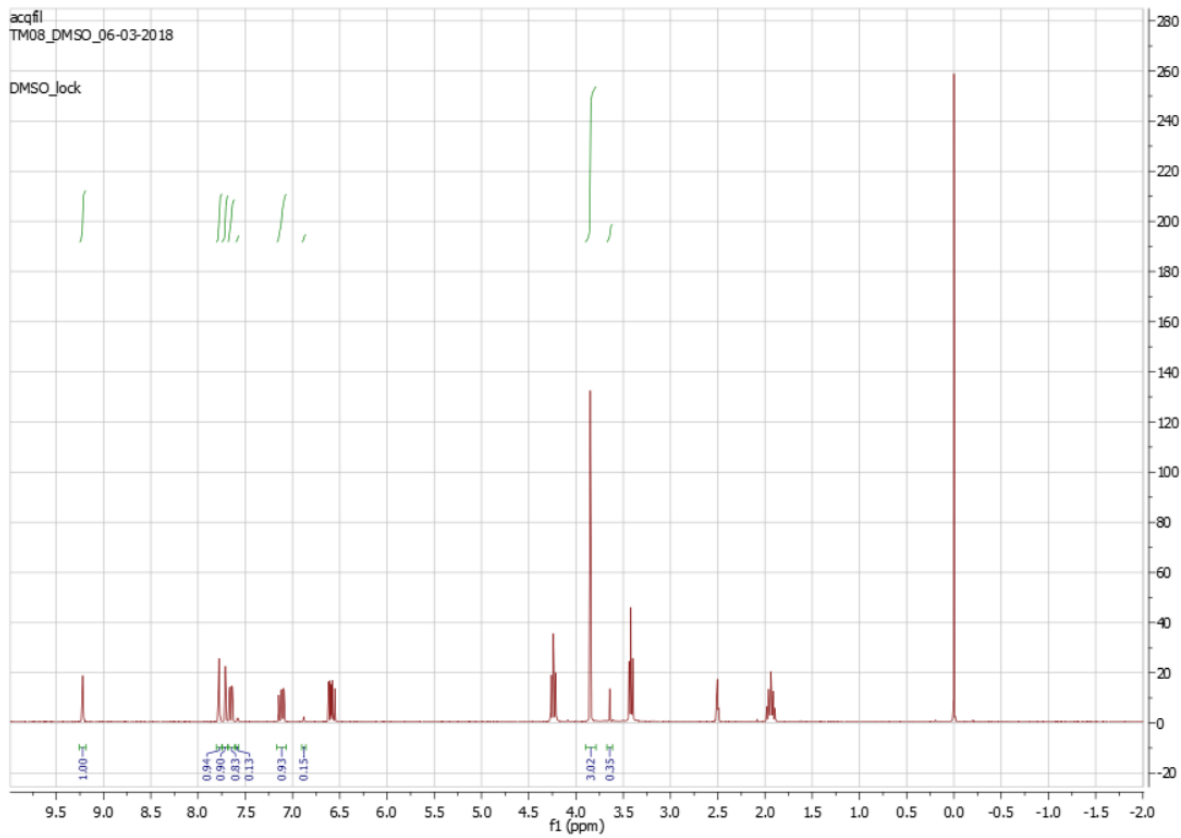


Spekter 9: NMR spekter metateze do 3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metilimidazolijevega jodida

Izkoristek za to metatezo naša 62,20 %.

4.2.3 Metateza do 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijevega salicilata

Med reakcijo in po njej opazamo lepo dispergirano belo sol v acetonu. Po končani reakciji se zmes lepo filtrira, prav tako pa ni ostanka v bučki, kot je bil pri metatezi do jodida. Po odparevanju je spojina prozorna in obarvana nekoliko bolj blede kot izhodna ter je vidno bolj viskozna.

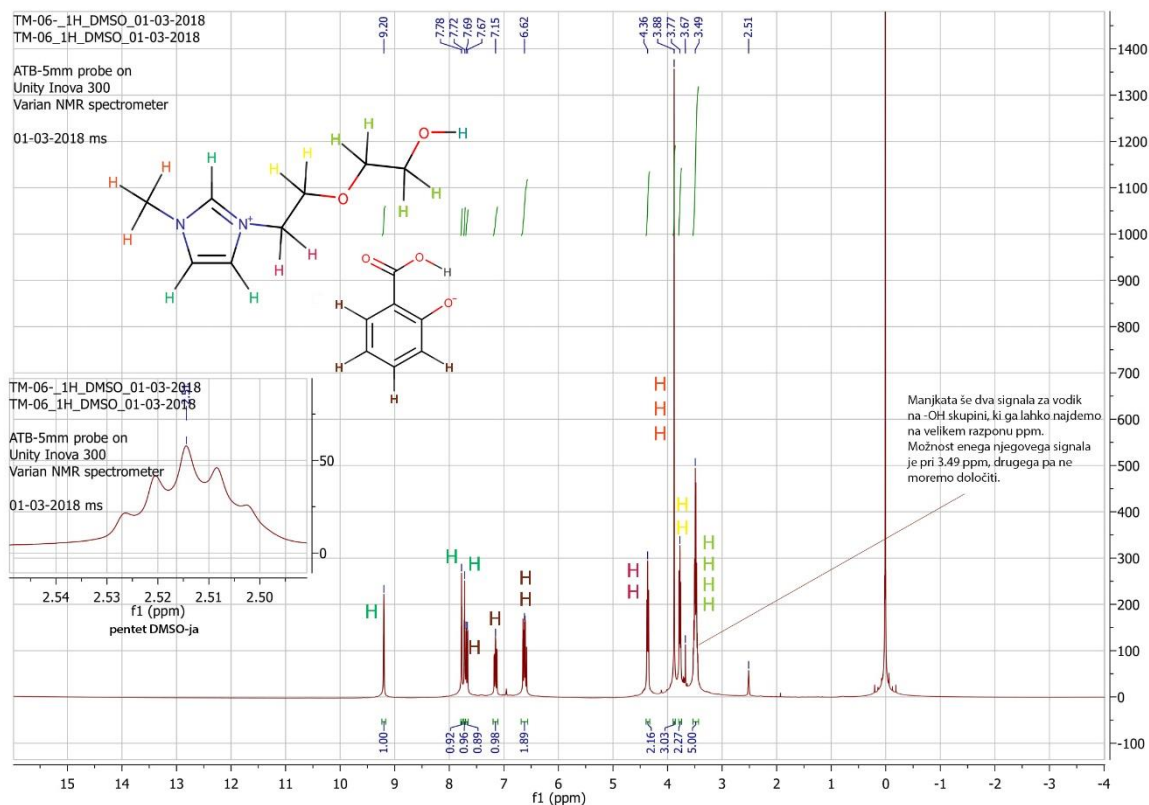


Spekter 10: NMR spekter metateze do 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijevega salicilata

Izkoristek za to metatezo znaša 78,58 %.

4.2.4 Metateza do 3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metilimidazolijevega salicilata

Opazanja so podobna kot pri prvi metatezi do salicilata. Spojina pa je prav tako po končani sintezi nekoliko bolj blede obarvana kot izhodna ter bolj viskozna.



Spekter 11: Asigniran NMR spekter metateze do 3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metilimidazolijevega salicilata

Izkoristek za to metatezo znaša 73,17 %.

4.3 Določanje prevodnosti

Pri prenosu posameznih ionskih tekočin v celico za merjenje prevodnosti je prišlo do nastanka mehurčkov zaradi precej visoke viskoznosti. Tako se ti mehurčki lahko odražajo v začetnem delu izrisanega grafa, kjer opazimo precej raztresene točke (meritve). Čas meritve je bil v povprečju 30 minut.

Po končani meritvi nam med drugim program izriše tudi Nyquistov graf. Slednji bodo prikazani v vsakem podpoglavju za posamezno ionsko tekočino.

Nastale krivulje na grafih ponazarjajo nastajajočo prvo četrtino kroga. Z ekstrapolacijo dobljenih krivulj, dobimo polkrog, iz tega pa na njegovem presečišču z osjo x odčitamo upornost, ki jo nadalje uporabimo pri izračunu.

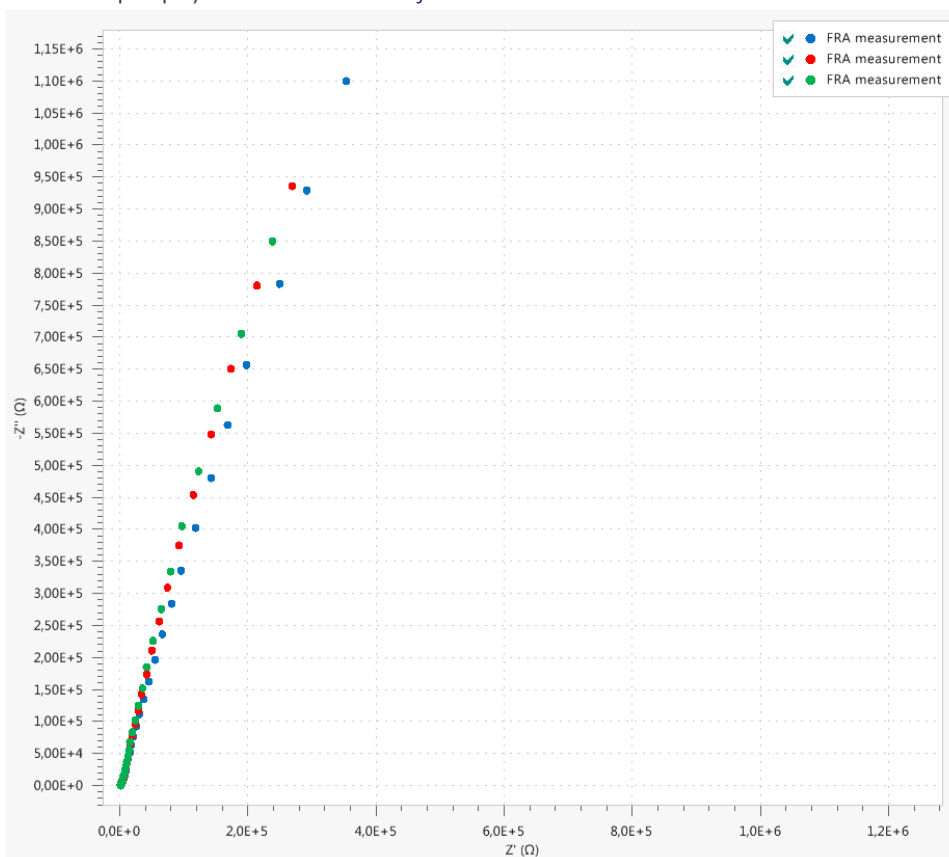
Izmerjene količine, ki jih nato uporabimo, bodo prikazane v tabelah.

Oznake količin:

- R ... upornost ionske tekočine;
- d ... razdalja med elektrodama [cm];
- w ... širina elektrode [cm];
- h ... višina elektrode pomočene v elektrolit [cm].

V nadaljevanju bodo podani dobljeni grafi z zbranimi podatki v tabeli, potrebnimi za izračun prevodnosti ter izračunom prevodnosti. Prevodnosti so bile merjene pri temperaturi 22° C.

4.3.1 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijev klorid



Graf 1: Prikaz vseh izvedenih meritev za 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijev klorid

Primerjava več meritev nam kaže na ponovljivost rezultatov.

Tabela 4: Meritve za določanje prevodnosti za 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijev klorid

h [cm]	w [cm]	d [cm]	R [Ω]
1,15	1,5	0,35	$2,26 \cdot 10^7$

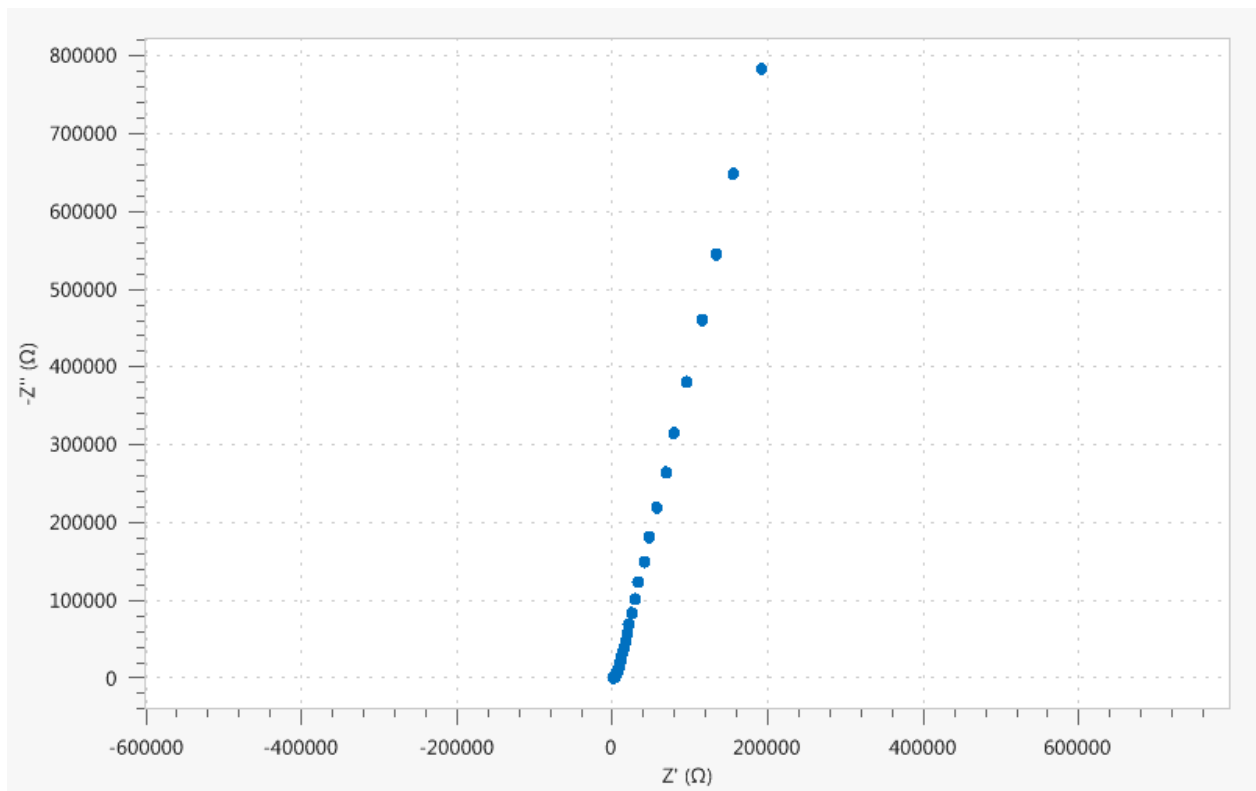
Ionsko prevodnost iz dobljenih podatkov izračunamo po naslednji enačbi:

$$\sigma = \frac{d}{h \cdot w \cdot R}$$

$$\sigma = \frac{0,35}{1,15 \cdot 1,5 \cdot 2,26 \cdot 10^7}$$

$$\sigma = 8,98 \cdot 10^{-9} \frac{S}{cm}$$

4.3.2 3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metilimidazolijev klorid



Graf 2: Prikaz vseh izvedenih meritev za 3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metilimidazolijev klorid

Tabela 5: Meritve za določanje prevodnosti za 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijev klorid

h [cm]	w [cm]	d [cm]	R [Ω]
0,80	1,5	0,35	$2,80 \cdot 10^7$

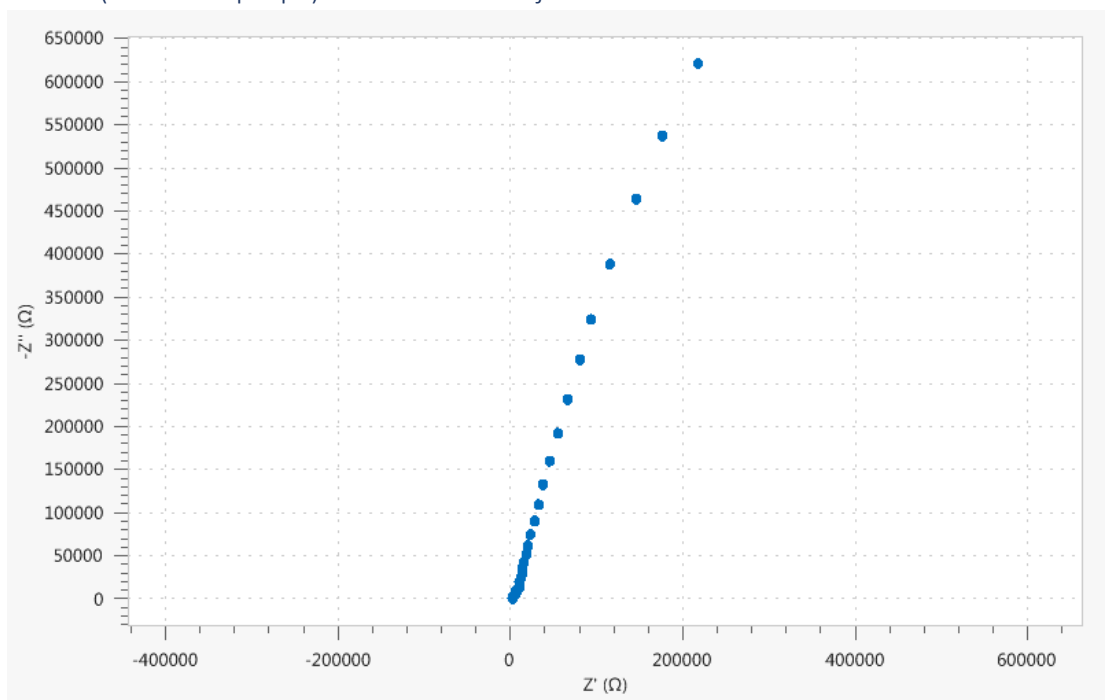
Ionsko prevodnost iz dobljenih podatkov izračunamo po naslednji enačbi:

$$\sigma = \frac{d}{h \cdot w \cdot R}$$

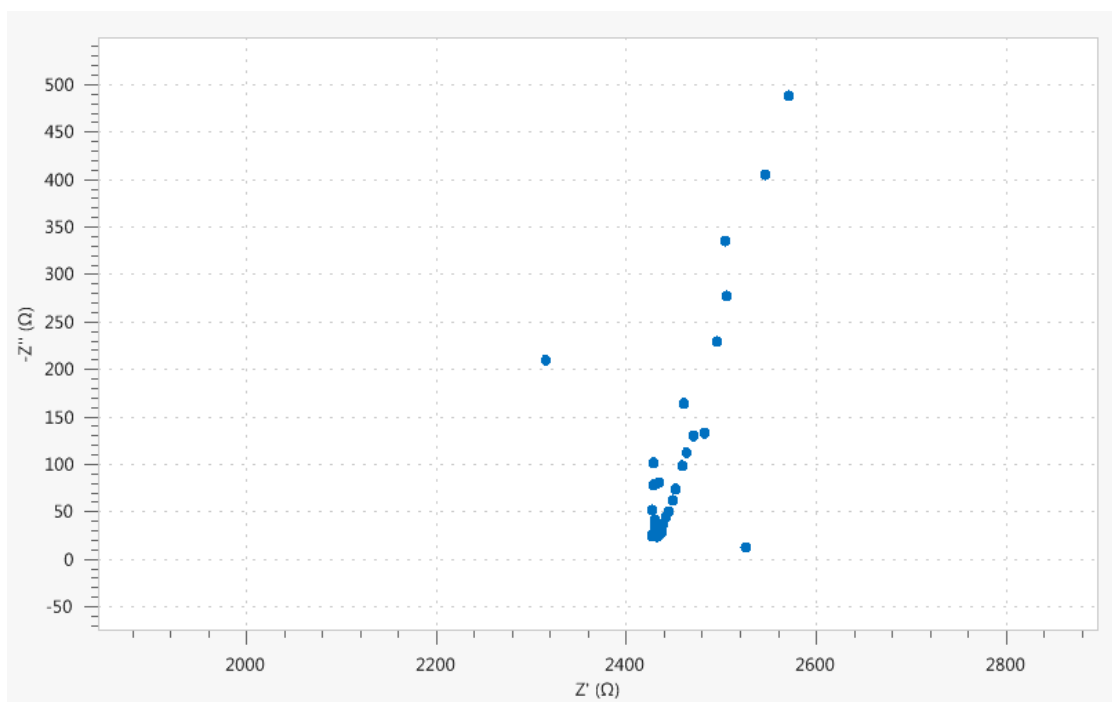
$$\sigma = \frac{0,35}{0,80 \cdot 1,5 \cdot 2,80 \cdot 10^7}$$

$$\sigma = 1,04 \cdot 10^{-8} \frac{S}{cm}$$

4.3.3 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijev salicilat



Graf 3: Prikaz meritve za 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijev salicilat



Graf 4: Povečan začetek meritve za 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijev salicilat

Primer približanega grafa (Graf 4), nam prikazuje precej razkropljene njegove začetne točke. To je lahko posledica ujetih zračnih mehurčkov v ionski tekočini, slabega stika med elektrolitom (ionska tekočina) in elektrodo itd. Podobna opažanja smo zabeležili pri skoraj vseh ponovitvah za vse sintetizirane ionske tekočine, le da je bila intenzivnost le-tega različna.

Tabela 6: Meritve, potrebne za določanje prevodnosti za 3-(3-hidroksipropil)-1-metilimidazolijev salicilat

h [cm]	w [cm]	d [cm]	R [Ω]
1,25	1,5	0,35	$5,40 \cdot 10^6$

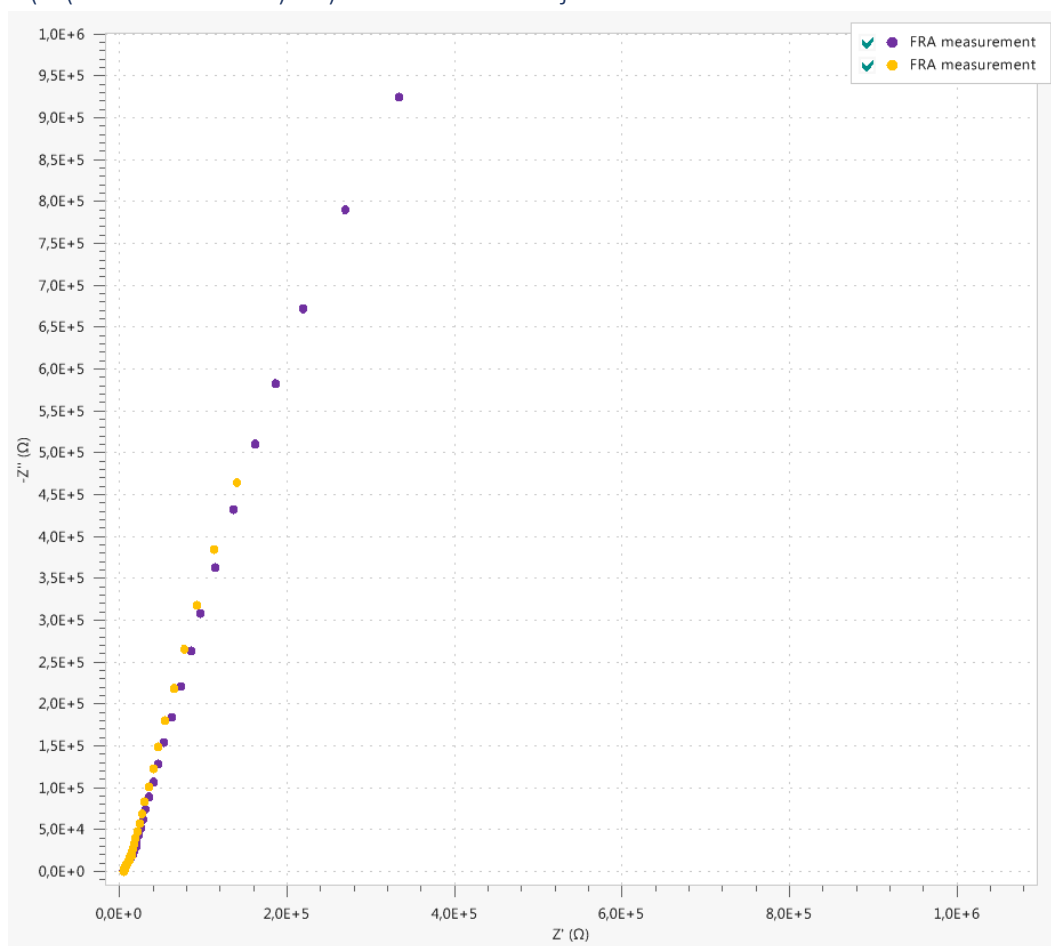
Ionsko prevodnost iz dobljenih podatkov izračunamo po naslednji enačbi:

$$\sigma = \frac{d}{h \cdot w \cdot R}$$

$$\sigma = \frac{0,35}{1,25 \cdot 1,5 \cdot 5,40 \cdot 10^6}$$

$$\sigma = 3,46 \cdot 10^{-8} \frac{S}{cm}$$

4.3.4 3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metilimidazolijev salicilat



Graf 5: Prikaz vseh izvedenih meritev za 3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metilimidazolijev salicilat

Tabela 7: Meritve, potrebne za določanje prevodnosti za 3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metilimidazolijev salicilat

h [cm]	w [cm]	d [cm]	R [Ω]
0,95	1,5	0,35	7,61E+07

Ionsko prevodnost iz dobljenih podatkov izračunamo po naslednji enačbi:

$$\sigma = \frac{d}{h \cdot w \cdot R}$$

$$\sigma = \frac{0,35}{0,95 \cdot 1,5 \cdot 7,61 \cdot 10^7}$$

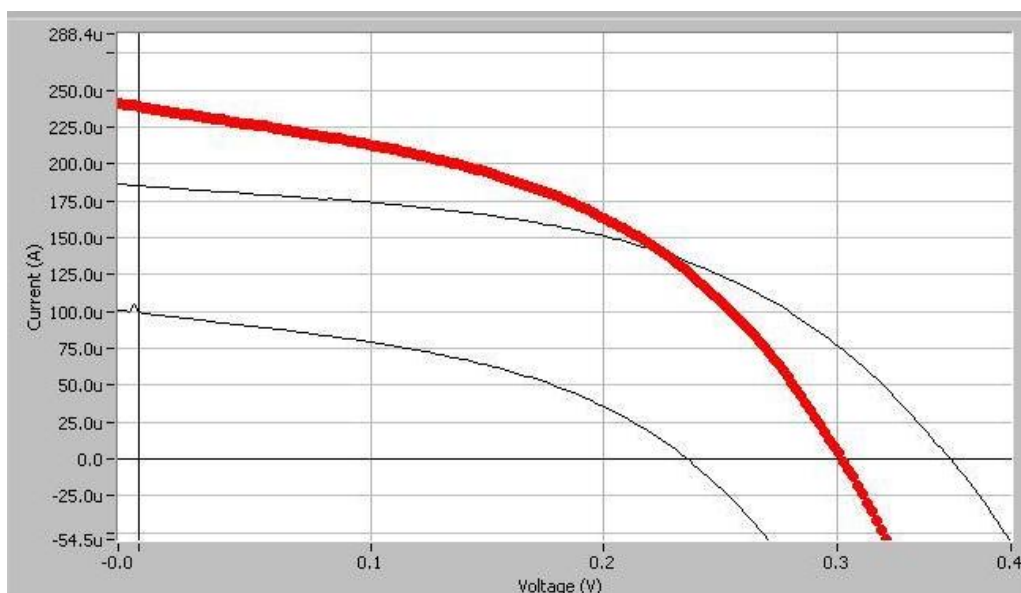
$$\sigma = 3,23 \cdot 10^{-9} \frac{S}{cm}$$

4.4 Sestavljanje sončne celice in merjenje njenega izkoristka

Glede na ne najbolj uspešne sinteze ionskih tekočin z uporabo metateze smo se odločili, da za osnovo uporabimo že predhodno sintetizirano jodidno ionsko tekočino (3-propil-1-metilimidazolijev jodid). Tekočina za uporabo kot elektrolit je bila pripravljena z dodajanjem joda v razmerju ionska tekočina : jod = 1 : 0,1.

Iz tega elektrolita smo pripravili naslednjega, ki smo mu dodali 10 % mase salicilatne ionske tekočine.

Graf, pridobljen z uporabo sončnega simulatorja, pokaže delovanje sončne celice, kar nakazuje ukrivljena črta. Meritev, označena z rdečo črto, predstavlja sončno celico z dodanim 10 % masnim deležem salicilatne ionske tekočine.



Graf 6: Graf toka v odvisnosti od napetosti za sončni celici, pridobljenih na sončnem simulatorju

Rdeče obarvana krivulja (Graf 6) prikazuje delovanje sončne celice z dodatkom salicilatne ionske tekočine, vmesna krivulja pa predstavlja celico z jodidno ionsko tekočino.

Na referenčni celici je bila izmerjena osvetlitev 847 W/cm^2

Izkoristka za pripravljene sončne celice tako znašata za jodidno ionsko tekočino 0,0426 % in za drugo z dodano salicilno ionsko tekočino 0,0412 %.

Iz rezultatov vidimo, da so sami izkoristki precej manjši od tistih, ki bi jih pričakovali. To lahko pripišemo tudi temu, da elektrode z rutenijevim barvilom morda niso bile najbolj optimalno hranjene, zato je možno, da so potekale reakcije na barvilu, kot recimo najbolj verjetna reakcija oksidacije.

5 DISKUSIJA

Na podlagi pridobljenih rezultatov glede zastavljenih sintez in metatez, nadaljnjega določanja prevodnosti ter izdelave sončne celice in določanjem stopnje njenega izkoristka lahko povzamemo hipoteze, ki smo jih zastavili v uvodnem delu naloge.

Zastavljene hipoteze glede raziskovanja so:

HIPOTEZA 1: *Z zadanim potekom dela, lahko dobimo čiste salicilatne ionske tekočine.*

Glede na NMR analize lahko trdimo, da reakcije metateze uspešno potečejo. Bistvenih nečistoč ni, prav tako pa nekatere pri metatezi izpadejo. S protonsko NMR spektroskopijo lahko določimo le spojine, ki vsebujejo vodike. Zatorej ne moremo opredeliti, koliko je preostalih kloridnih anionov, ki niso izpadli tekom metateze. Vpliv kloridnega aniona bi lahko sicer zaznali kot zamaknjene kemijske premike na spektru, vendar če je teh v manjšini, se to opažanje ne izrazi. Tako lahko hipotezo le delno potrdimo. Rečemo lahko, da je metateza potekla in da je nastali produkt salicilatna ionska tekočina, ne moremo pa opredeliti razmerja med salicilatnimi in kloridnimi anioni.

HIPOTEZA 2: *Prevodnosti salicilatnih ionskih tekočin bodo manjše od kloridnih, nanjo pa bo prav tako vplivala izbira kationa.*

Upornosti vseh sintetiziranih spojin zaobsegajo precej visoke vrednosti, posledično temu pa so ionske prevodnosti sintetiziranih ionskih tekočin precej nizke. Najbolj očitno opažanje, zakaj je temu tako, je bilo to, da so tekočine imele vidno veliko viskoznost. Slednja upočasnjeni prenos ionov znotraj tekočine, s tem pa tudi pade prevodnost. Zaradi precej velikega nagiba dobljenih grafov k linearnemu trendu so rezultati nekoliko manj zanesljivi, vendar nam še vedno dajejo vpogled v približne prevodnosti.

Tako se 3-(3-hidrokipropil)-1-mertilimidazolijev salicilat kaže za najbolj prevodnega ($3,46 \cdot 10^{-8} \text{ S/cm}$), sledi mu 3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metilimidazolijev klorid ($1,04 \cdot 10^{-8} \text{ S/cm}$) naslednji je 3-(3-hidrokipropil)-1-mertilimidazolijev klorid ($8,98 \cdot 10^{-9} \text{ S/cm}$), sledi pa ji 3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metilimidazolijev salicilat ($3,23 \cdot 10^{-9} \text{ S/cm}$).

To hipotezo lahko delno ovržemo, saj so se salicilatne ionske tekočine izkazale za bolj prevodne od kationsko istovrstnih kloridnih ionskih tekočin, seveda razen 3-(2-(2-hidroksietoksi)etil)-1-metilimidazolijeve ionske tekočine. Prav tako ne moremo zagotovo potrditi drugega dela hipoteze, saj opazimo, da izbira kationa daje različne rezultate za prevodnosti, če uporabimo različne vrste anionov. Če ima kation samo hidroksilno funkcionalno skupino (na koncu verige), bo imel načeloma večjo prevodnost kot kation, ki bo imel poleg omenjene hidroksilne tudi etrsko funkcionalno skupino.

HIPOTEZA 3: *Sončna celica, ki bo vsebovala le jodidno ionsko tekočino, bo imela večji izkoristek pretvorbe svetlobe v električno energijo kot sončna celica z dodatkom salicilatne ionske tekočine.*

Pri ovrednotenju te hipoteze se pojavi nekoliko več vprašanj kot odgovorov. Glede na to, da so bile uporabljene elektrode že predhodno pripravljene, se je pojavil problem, povezan z uporabljenim barvilom. Slednje se je kasneje pri simulaciji na sončnem simulatorju izkazalo za precej dotrajano. Posledica temu je lahko tudi ne najbolj primerna hramba ter čas, ki je pretekel od samega pripravljanja elektrod. Barvilo, ki bi moralo biti temno vijolične barve, je potem pri sestavljanju izkazalo za rjavo vijolično obarvano. Ravno zaradi tega sestavljena celica ni imela vira elektronov za svoje delovanje.

Z dejstvom, da metatezi do jodidnih ionskih tekočin s preučevanima kationoma nista bili uspešni, smo se za sestavljanje sončne celice odločili uporabiti predhodno sintetizirano jodidno ionsko tekočino, in sicer 3-propil-1-metilimidazoljev jodid. Tako je bil preučevan le vpliv dodatka salicilatnega iona, ne pa še samega delovanja celice, ki bi vseboval le preučevane katione.

Glede na dobljene rezultate bi lahko rekli, da dejanskega vpliva dodatka salicilatne ionske tekočine ni oz. bi morali takšne meritve večkrat ponoviti (sestaviti več celic, z namenom izločitve napake glede sestavljanja), saj so bile razlike med njima minimalne, kar pa bi lahko bila tudi posledica napak pri sestavljanju itd. To hipotezo puščamo odprto za nadaljnje raziskave.

Opirajoč se na referenčni članek smo pri izvedbi teh sintez naleteli na nemalo težav. Najbolj pogosta je bila ta, da so bile sinteze nenatančno opisane, prav tako tudi način čiščenja produkta. Nekako nam je nato uspelo v neki meri optimizirati pogoje in način čiščenja. Kljub vsemu pa so se sinteze ionskih tekočin iz kloridnih začetnih spojih izkazale za precej težavne, v primerjavi z izkušnjami z jodidnimi, kjer osnovne sinteze trajajo 3 ure in ne 4 dni kot pri preučevanih, prav tako pa večinoma lahko potekajo že pri sobni temperaturi.

Prednost kloridnih izhodnih surovin je njihova cena. Le-te so namreč precej cenejše od jodidnih, vendar zahtevajo precej več vložene časa in toplotne energije za reakcijo.

Po nekaj dneh od končanih metatez do jodidnih ionskih tekočin so se le-te nekoliko zbistrile. To bi si lahko razlagali kot topnost vsebovane oborine v ionski tekočini, le da je ta proces potekal zelo počasi. Zaradi slednjega teh tekočin nismo nadalje testirali, saj lastnosti ob morebitni raztopljeni soli oz. drugi nečistoči niso več enake, kot so pri čisti spojini.

Za analizo, ki nam je dala podatke o morebitnih nečistočah, kot so npr. raztopljene soli v ionski tekočini, bi morali uporabiti ionsko kromatografijo, ki bi nam dala bolj podrobne rezultate.

Preučevane salicilatne ionske tekočine so se v raziskavah izkazale za organizmom precej nestrupene. Z morebitnimi raziskavami v smeri zniževanja njihove viskoznosti in zviševanjem prevodnosti bi jih lahko uporabljali v jodidnih DYE sončnih celicah kot dodatke elektrolitu za prenos elektronov.

Za analizo samega delovanja sončne celice pa bi bilo smiselno uporabiti še ciklično merjenje, ki bi nam dalo rezultate, kako sestavljena celica deluje na daljši rok.

6 ZAKLJUČEK

Glede na pridobljene izkušnje je uporaba kloridnih reaktantov za sintezo ionskih tekočin in njihove nadaljnje metateze precej zahtevna, morda celo nekoliko selektivna, glede na želeno vrsto aniona. Za natančnejše analize in bolj temeljit vpogled v sestavo sintetiziranih ionskih tekočin pa bi morali poleg NMR spektroskopije uporabiti še druge analizne metode.

Z nadaljnjimi raziskavami v smer okolju neškodljivih, vendar pa hkrati učinkovitih sončnih celic, bi bilo pod drobnogled smiselno vzeti tudi preučevane ionske tekočine kot nekakšne dodatke elektrolitu. Seveda pa je predhodno potrebno poskrbeti za zadostitev mnogih drugih kriterijev.

7 LITERATURA

7.1 VSEBINSKI VIRI

- [1] Sigma-Aldrich, *ChemFiles* Vol.5 No.6. [online] Dostopno na: https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Aldrich/Brochure/al_chemfile_v5_n6.pdf [Dostopno dne: 13.12.2017]
- [2] Hunt, I., *Ch 13 – NMR Chemical Shift*. [online] Dostopno na : <http://www.chem.ucalgary.ca/courses/350/Carey5th/Ch13/ch13-nmr-2.html>, 23.12.2017
- [3] Hunt, I., *Ch 13 – H-NMR Chemical shifts*. [online] Dostopno na: <http://www.chem.ucalgary.ca/courses/350/Carey5th/Ch13/ch13-nmr-3b.html> [Dostopno dne: 23.12.2017]
- [4] *The Nyquist Stability Criterion* [online]. Dostopno na: <https://www.calvin.edu/~pribeiro/courses/engr332/Handouts/nyquist-margins.htm> [Dostopno dne: 11.12.2017]
- [5] Wikipedia, *Nyquist plot*. [online] Dostopno na: https://en.wikipedia.org/wiki/Nyquist_plot [Dostopno dne: 11.12.2017]
- [6] Wikipedija, *Električna prevodnost*. [online] Dostopno na: https://sl.wikipedia.org/wiki/Električna_prevodnost [Dostopno dne: 11.12.2017]
- [7] Ionic Liquids for Electrochemical Applications | Sigma-Aldrich, Aldrich ChemFiles 2005, 5.6, 10. (online) Dostopno na: <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/chemfiles/ionic-liquids-electrochemical.html>, 4.1.2018
- [8] Sigma-Aldrich, Desilvestro, H. in Hebling, Y. *Ruthenium-based dyes for Dye-sensitized Solar Cells*. [online] Dostopno na: <https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/organic-electronics/dye-solar-cells.html>, [Dostopno dne: 27.2.2018]
- [9] How equipment works, How Magnetic Resonance Imaging works explained simply., (online). Dostopno na naslovu: https://www.howequipmentworks.com/mri_basics/, 23.12.2017
- [10] Wikipedia. *Ionic liquids*. [online] Dostopno na : https://en.wikipedia.org/wiki/Ionic_liquid [Dostopno dne: 13.12.2017]
- [11] Clayden, J., et al., 2012. *Organic Chemistry*, Oxford, Oxford University Press.

- [12] Sigma-Aldrich. [online] Dostopno na naslovu: <https://www.sigmaaldrich.com/united-kingdom.html> [Dostopno dne: 26. 10. 2017 – 4. 1. 2018]
- [13] Royal Society of Chemistry, 7. 10. 2016. *Ionic liquids revisited*. [online] Dostopno na: <https://www.chemistryworld.com/feature/ionic-liquids-revisited/1017383.article> [Dostopno dne: 21.2.2018]
- [14] Kirchner, B., et al., 2010. *Ionic Liquids. Topics in Current Chemistry*, Springer Berlin Heidelberg.
- [15] Vraneš, M., et al., 2016. Toxicity reduction of imidazolium-based ionic liquids by the oxygenation of the alkyl substituent. *RSC Advances*, 6(98), 96289–96295.

7.2 VIRI SLIK

Slika 1 (osebni arhiv)

Slika 2: <https://goo.gl/uDbhAU> [Dostopno dne: 2.3.2018]

Slika 3: <https://goo.gl/images/zAzdJB> [Dostopno dne: 22.2.2018]

Slika 4 (vir [1])

Slika 5 (vir [14])

Slika 6 (vir [14])

Slika 7 (vir [14])

Slika 8: <https://goo.gl/BzdSfk> [Dostopno dne: 1.2.2018]

Slika 9 (vir [9])

Slika 10 (vir [9])

Slika 11 (vir [9])

Slika 12 (vir [9])

Slika 13 (vir [9])

Slika 14 (vir [3])

Slika 15 (osebni arhiv)

Slika 16 (vir [8])

Slika 17 (vir [8])

Slika 18 (osebni arhiv)

Slika 19 (osebni arhiv)

Slika 20 (osebni arhiv)

Slika 21 (osebni arhiv)

Slika 22 (osebni arhiv)

Slika 23 (osebni arhiv)

Slika 24 (osebni arhiv)

Slika 25 (osebni arhiv)

Slika 26 (osebni arhiv)

Slika 27 (osebni arhiv)

Slika 28 (osebni arhiv)

Slika 29 (osebni arhiv)