



TALLINNA TEHNIKAÜLIKOOL
INSENERITEADUSKOND
Energiatehnoloogia instituut

IOONSED VEDELIKUD, NENDE OMADUSED JA MÕJU KESKKONNALE

IONIC LIQUIDS, THEIR PROPERTIES AND IMPACT ON THE ENVIRONMENT

BAKALAUREUSETÖÖ

Üliõpilane: Nele Kund

Üliõpilaskood 206467EACB

Juhendajad: Inna Kamenev, vanemlektor
Liisa-Maria Kaljusmaa, doktorant

Tallinn 2023

(Tiitellehe pöördel)

AUTORIDEKLARATSIOON

Olen koostanud lõputöö iseseisvalt.

Lõputöö alusel ei ole varem kutse- või teaduskraadi või inseneridiplomit taotletud.

Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud.

“30” mai 2023

Autor: Nele Kund

/ allkirjastatud digitaalselt /

Töö vastab bakalaureusetöö/magistritööle esitatud nõuetele

“30”mai 2023

Juhendajad: Inna Kamenev

Liisa-Maria Kaljusmaa

/ allkirjastatud digitaalselt /

Kaitsmisele lubatud

“.....”202... .

Kaitsmiskomisjoni esimees Oliver Järvik

/ allkirjastatud digitaalselt /

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks¹

Mina, Nele Kund

1. Annan Tallinna Tehnikaülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose
Ioonsed vedelikud, nende omadused ja mõju keskkonnale,
mille juhendajad on Inna Kamenev ja Liisa-Maria Kaljusmaa

1.1 reprodutseerimiseks lõputöö säilitamise ja elektroonse avaldamise eesmärgil, sh
Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogusse lisamise eesmärgil kuni
autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tallinna Tehnikaülikooli veebikeskkonna
kaudu, sealhulgas Tallinna Tehnikaülikooli raamatukogu digikogu kaudu kuni
autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. Olen teadlik, et käesoleva lihtlitsentsi punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka
autorile.

3. Kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega
isikuandmete kaitse seadusest ning muudest õigusaktidest tulenevaid õigusi.

¹*Lihtlitsents ei kehti juurdepääsupiirangu kehtivuse ajal, välja arvatud ülikooli õigus lõputööd reprodutseerida üksnes säilitamise eesmärgil.*

/ allkirjastatud digitaalselt /

LÕPUTÖÖ ÜLESANNE

Üliõpilane: Nele Kund

Õppekava, peeriala: EACB, Keskkonna-, energia- ja keemiatehnoloogia

Juhendaja(d): Inna Kamenev, vanemlektor

Liisa-Maria Kaljusmaa, doktorant

Lõputöö teema:

Ioonsed vedelikud, nende omadused ja mõju keskkonnale

Ionic Liquids, their Properties and Impact on the Environment

Lõputöö põhieesmärgid:

1. Tutvuda kirjanduse põhjal ionsete vedelike keemilise ehituse ning omadustega ja keskkonnamõjudega
2. Koostada kirjanduse põhjal ülevaade ionsete vedelike omadustest, kasutamisest ning keskkonnamõjudest

Lõputöö etapid ja ajakava:

Nr	Ülesande kirjeldus	Tähtaeg
1.	Tutvumine kirjandusega prootiliste ja aprootiliste ionsete vedelike ning nende omaduste kohta	03.04.23
2.	Kirjandusülevaate koostamine prootiliste ja aprootiliste ionsete vedelike ja nende võimalike keskkonnamõjude kohta	02.05.23
3.	Analüüsida võimalikke keskkonnamõjusid ionsete vedelike kasutamise tehnoloogias	18.05.23
4.	Lõputöö vormistamine	28.05.23

Töö keel: eesti

Lõputöö esitamise tähtaeg: "31." mai 2023.a

Üliõpilane: Nele Kund ".....".....202....a

/ allkirjastatud digitaalselt /

Juhendaja: Inna Kamenev ".....".....202....a

/ allkirjastatud digitaalselt /

Konsultant: Liisa-Maria Kaljusmaa ".....".....202....a

/ allkirjastatud digitaalselt /

Programmijuht: Oliver Järvik ".....".....202....a

/ allkirjastatud digitaalselt /

SISUKORD

LÜHENIDTE JA TÄHISTE LOETELU	6
SISSEJUHATUS	7
1. IOONSETE VEDELIKE ÜLDINE ISELOOMUSTUS	8
1.1 Ajaloost	8
1.2 Ioonsete vedelike keemiline ehitus	9
1.2.1 Katioonid ioonsetes vedelike struktuuris	10
1.2.2 Anioonid ioonsete vedelike struktuuris	12
1.3 Ioonsete vedelike liigid	13
1.3.1 Prootilised ioonsed vedelikud	13
1.3.2 Aprootilised ioonsed vedelikud	14
1.3.3 Erinevad ioonsete vedelike põlvkonnad	15
2. IOONSETE VEDELIKE OMADUSED	17
2.1 Ioonsete vedelike sulamistemperatuur	17
2.2 Ioonsete vedelike lenduvus	19
2.3 Ioonsete vedelike tihedus	21
2.4 Ioonsete vedelike viskoossus	23
2.5 Ioonsete vedelike termiline stabiilsus	24
3. IOONSETE VEDELIKE KASUTAMINE	27
3.1 Ioonsed vedelike kasutamine lahustitena	27
3.2 Ioonsete vedelike kasutamine aseotroopsete segude lahutamiseks	28
3.3 Ioonsete vedelike kasutamine energiatehnoloogias	29
3.4 Ioonsete vedelike kasutamine plastide ringlussevõtul	32
3.5 Ioonsete vedelike kasutamine tselluloosi lahustamiseks	33
4. IOONSETE VEDELIKE MÕJU KESKKONNALE	35
4.1 Ioonsete vedelike käitumine keskkonda sattumisel	35
4.2 Ioonsete vedelike elutsükkel	38
4.3 Ioonsed vedelikud roheline keemia seisukohast	42
4.3.1 Ioonsete vedelike sünteesi probleemid	42
4.3.2 Ioonsete vedelike ringlussevõtu võimalused	43
4.3.3 Ioonsete vedelike biolagundatavus	43
JÄRELDUSED	44
KOKKUVÕTE	46
SUMMARY	47
KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU	48
LISAD	52

LÜHENIDTE JA TÄHISTE LOETELU

CTUe – vesikeskkonna ökotoksilisuse mõju võrdlev toksilisuse ühik

DSC – diferentsiaalne skanneeriv kalorimeetria (*Differential scanning calorimetry*)

LCA – elutsükli analüüs (*Life Cycle Assessment*)

PCM – faasimuutusmaterjalid (*Phase change materials*)

ppm – miljondikosa (*parts per million*)

TES – soojusenergia salvestamine (*Thermal energy storage*)

TGA – termogravimeetiline analüüs (*Thermal gravimetric analysis*)

SISSEJUHATUS

Orgaaniliste ja anorgaaniliste ainete sünteesi- ja ekstraheerimisprotsessides on oluline roll lahustitel. Traditsioonilistele orgaanilistele lahustitele keskkonnasõbralikumate alternatiivide otsimine on toonud kaasa uute lahustite avastamise ning üha suurema tähelepanu osaliseks on saanud erinevad ioonised vedelikud. Juba 2003. aastal nimetati ioonseid vedelikke „tuleviku lahustiteks“ ning nähti nende võimalikku potentsiaali asendamaks toksilisi, süttivaid ning lenduvaid orgaanilisi ühendeid sisaldavaid lahusteid. [1], [2]

Ioonsete vedelike kasutamise keskkonnasõbralikkust on põhjendatud väitega, et tegemist on mittelenduvate ühenditega. Käesoleval ajal kasvab pidevalt nende vedelike funktsioone ja rakendusi käsitlevate artiklite arv, kuid artikleid, mis käsitleksid ioonsete vedelike kasutamise mõju keskkonnale, on oluliselt vähem. Seega on vähe informatsiooni selle kohta, millised keskkonnamõjud on protsessidel, mis on seotud ioonsete vedelike sünteesi, taaskasutamise ja ringlussevõtuga ning nende võimaliku biolagundatavusega. [3]

Seetõttu on käesoleval bakalaureusetööl on 2 eesmärki. Esimene eesmärk on tutvuda kirjanduse põhjal ioonsete vedelike keemilise ehituse, omaduste ja keskkonnamõjudega. Edasine ülesanne on koostada kirjanduse põhjal ülevaade ioonsete vedelike omadustest, kasutamisest ning keskkonnamõjudest, et selgitada välja, kas ioonsete vedelike eelistamine teistele orgaanilistele lahustitele on põhjendatud.

Lõputöö koosneb neljast suuremast peatükist, mis jaotuvad omakorda alapeatükkideks ja punktideks. Esimene peatükk on ioonsete vedelike üldisest iseloomustusest, teises peatükis on kirjeldatud erinevate ioonsete vedelike keemilisi ja füüsikalisi omadusi. Kolmas peatükk annab ülevaate sellest, kus ioonseid vedelikke hetkel kasutatakse ning kus on neid veel võimalik rakendada. Neljandas ehk viimases peatükis on välja toodud ioonsete vedelike mõju keskkonnale, võttes arvesse mõnede ioonsete vedelike elutsükli hindamise.

1. IOONSETE VEDELIKE ÜLDINE ISELOOMUSTUS

Peatükk annab ülevaate ionsete vedelike ajaloost, struktuurist ja nende võrdlusest teiste sooladega. Lisaks on välja toodud erinevad võimalused, kuidas saab ionseid vedelikke liigitada.

1.1 Ajaloost

Erinevate ionsete vedelike avastamine ja uurimine ulatub 20. sajandi algusesse. Üks esimesi neist oli Paul Waldeni poolt 1914. aastal sünteesitud etüülammooniumnitraat ($[\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3]\text{NO}_3$), mis saadi etüülamiini reaktsioonil kontsentreeritud lämmastikhappega. Tegemist oli soolaga, mis esines toatemperatuuril vedelas olekus ja mille sulamistemperatuur oli 12°C . Walden soovis uurida seost vedela soola molekulide suuruse ja elektrijuhtivuse vahel. Tema avastus jäi siiski üsna pikaks ajaks erilise tähelepanuta. [4], [5]

Mitmed teised teadlased hakkasid ionsete vedelike vastu suuremat huvi tundma 1980. aastatel, kui leiti, et etüülammooniumnitraati saab kasutada mittevesilahustina biokeemia valdkonnas ning vesiniksidemete võrk ioonsetes vedelikus mõjutab oluliselt lahusti omadusi. Lisaks pöörati rohkem tähelepanu kloroaluminaatsooladele, nende struktuurile ja füüsikalistele omadustele ning ionsete vedelike kasutamisele elektrokeemias. Samas osutus kloroaluminaatsoolade töötlemine keeruliseks, sest nad olid vee suhtes väga tundlikud ja vajasisid spetsiaalseid seadmeid ja keskkonda. Seetõttu nimetati AlCl_3 sisaldavaid ionseid vedelikke nende tüübilt esimese põlvkonna ionseteks vedelikeks. Valdonna edasi arenemist soodustas ionsete vedelike kaubandusliku kättesaamise parandamine 1999. aastal. Samal aastal katsetati veel ionsete vedelike kombineerimist ülekritilise süsinikdioksiidiga ning selle eesmärk oli tekitada kahefaasiline süsteem faaside separeerimiseks. Järgnesid täiendavad uuringud CO_2 ja teiste gaaside lahustuvuse kohta ionsetes vedelikes ning viimaste võimalikku rakendamist CO_2 püüdmiseks. [4], [5]

Üha enam hakati märkama ionsete vedelike tähtsust jätkusuutlikus keemias. Seda põhjendati asjaoluga, et selliste vedelike aururõhk oli väga väike. Tegelikult tehti sellise väite põhjal palju üldistusi ning vaid üksikute ionsete vedelike omadusi uurides eeldati, et kõikidel ionsetel vedelikel on ühesugused tunnused. Hiljem selgus, et see

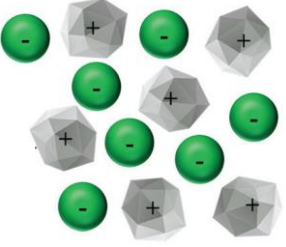
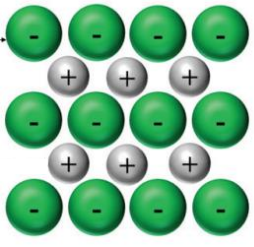
ei vasta tõele ning tekkis uus küsimus, kas ioonseid vedelikke saab üldse käsitleda lahustitena, mis toetavad roheline keemia põhimõtteid. [5]

Ka tänapäeval jätkuvad mitmesugused uuringud ja valdkonna arenemine on kiire. Ioonsete vedelike kohta on palju veel avastamata ning esile kerkivad uued probleemid. Teadlaste puhul on märgatud seda, et nad ei ole eksperdid kogu valdkonna ulatuses, vaid keskenduvad sageli vaid ühele või mitmele ioonsete vedelike rakendusele. [5]

1.2 Ioonsete vedelike keemiline ehitus

Sarnaselt teiste sooladega kuuluvad ioonsete vedelike koostisesse positiivselt laetud katioonid ja negatiivse laenguga anioonid. Teistest sooladest eristab ioonseid vedelikke väiksem kalduvus kristalliseeruda. See on seotud katioonide suuremate mõõtmete ja asümmeetrilise ehitusega. [4] Tabel 1.1 näitab ioonsete vedelike ja teiste sulasoolade võrdlust.

Tabel 1.1 Ioonsete vedelike ja teiste sulasoolade struktuuri võrdlus [6], [7]

IOONSED VEDELIKUD	TEISED SULASOOLAD
 <ul style="list-style-type: none"> • Katioon on asümmeetrilise ehitusega • Hõredamalt pakitud kristallivõre • Vedelal kujul <100°C 	 <ul style="list-style-type: none"> • Ioonid on sümmeetrilise ehitusega • Tihedalt pakitud kristallivõre • Kõrge sulamistemperatuur

Ioonsetes vedelikes on katioon orgaaniline ning anioon on anorgaaniline või orgaaniline ja oma mahult väiksem. Nende ionide suuruse erinevuse tõttu on nende vahel tekkiv side nõrk ja see omakorda tagab vedela oleku madalamatel

temperatuuridel. Seetõttu defineeritakse ioonseid vedelikke kui sooli, mis on temperatuuril alla 100°C või vahel ka toatemperatuuril vedelas olekus. Ioonsetes vedelikes saab kationide ja anioonide kombinatsiooni muuta ning seeläbi kontrollida vedeliku füüsikalisi ja keemilisi omadusi. Anioonid määravad ioonse vedeliku õhu- ja veetundlikkuse, kationidest sõltub sulamistemperatuur ja orgaaniline lahustuvus. Seega on võimalus valida konkreetseks kasutusotstarbeks vajalike omadustega ioonne vedelik. [4], [8]

1.2.1 Katioonid ioonsetes vedelike struktuuris


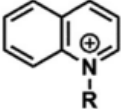
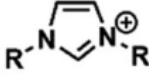
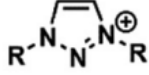
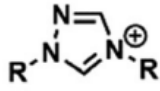

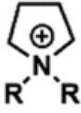
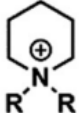


Ioonse vedeliku katioonid on suuremõtmelised ja orgaanilised ioonid [4]. Suur osa ioonseid vedelikke põhinevad N-heterotsükliiliste aromaatsete kationide nagu imidasooliumi, püridiiniumi, tiasooliumi ja triasooliumi ning kvaternaarse ammooniumi kationide, näiteks pürrolidiiniumi, ammooniumi ja fosfooniumi kasutamisel. [3]

Imidasooliumil ($C_3H_2N_4^+$) põhinevaid ioonseid vedelikke on laialdaselt uuritud. Sellisel katioonil on heterotsükliis kaks lämmastiku aatomit, mis on omavahel seotud metüleenrühmaga. [9] Imidasooliumi katiooni sisaldavate ioonsete vedelike omadused sõltuvad heterotsükli küljes olevatest alküülrühmade ahelate pikkusest. Kui ahel on lühike, on vedelfaas praktiliselt homogeenne. Alküülahela pikenedes toimub ahelate omavaheline agregeerumine ning hüdrofoobsete heterogeensete struktuuride saamine. Imidasooliumi sisaldavaid ioonseid vedelikke, millel on alküülahelaid rohkem kui neli, peetakse sageli amfifiilseteks ja nad käituvad vesilahustes kationsete pindaktiivsete ainetena. See viitab asjalolule, et mitmed ioonsete vedelikud omavad nii eraldiseisvaid kui ka pindaktiivsete ainete kombineeritud omadusi. [10]

Palju on proovitud hinnata ka ioonse vedeliku sulamistemperatuuri sõltuvust kationide struktuurist. Ioonse vedeliku, mis moodustub 1-alküül-3-metüülimidiasooliumi $[C_n\text{mim}]^+$ katioonist, sulamistemperatuur alküülahelate pikenedes väheneb kuni saavutatakse minimaalne väärtus. Edasine ahelate pikenedes põhjustab sulamistemperatuuri järkjärgulist kasvumist. Siiski on ainuüksi kationide struktuuri tundmaõppimist kasutades ioonsete vedelike sulamistemperatuuri hindamine keeruline, sest eksperimendid teadusuuringutes käsitlevad vaid üksikuid ioonseid vedelikke ja kindlat süsiniku aatomite arvu alküülahelates. Seda arvesse võttes ei saa katsetulemusi omistada kõikidele ioonsetele vedelikele. [11]

Veidi vähem on uuritud tiasooliumi katioone ($C_3H_4NS^+$) [12], mis on sarnased imidasooliumi katioonidega, kuid tiasooliumil on heterotsükklis kahe lämmastiku aatomi asemel üks lämmastiku ja üks väävli aatom [13]. Viimaste kombinatsioon annab ionsele vedelikule ainulaadsed omadused nagu gaaside separeerimise ja määrdeainetena kasutamise võimaldamise. Katioonidele väävliosa lisamine on aidanud vähendada ionsete vedelike sulamistemperatuuri. Tiasooliumil põhinevatel ionsetel vedelikel on võrreldes imidasooliumil põhinevatega madalam termiline stabiilsus ja keerulisem lagunemisprotsess. [12] Tabel 1.2 toob välja levinumad katioonid ionsete vedelike struktuuris.

Tabel 1.2 Mõned katioonid ionsete vedelike struktuuris [3]

Katioon	Nimetus	Katioon	Nimetus
	püridiinium		kinoliinium
	imidasoolium		1,2,3-triasoolium
	1,2,4-triasoolium		tiasoolium
	pürrolidiinium		piperidiinium
	ammoonium		fosfoonium

1.2.2 Anioonid ionsete vedelike struktuuris

Ionsete vedelike anioonid saab jagada kolme rühma [3]:

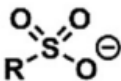
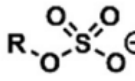
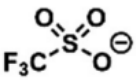
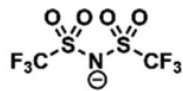
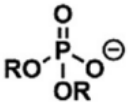
- haliidioonid, näiteks fluoriidioon (F^-), kloriidioon (Cl^-), bromiidioon (Br^-), jodiidioon (I^-);
- orgaanilised happed, näiteks trifluoroatsetaat ($C_2F_3O_2^-$), karboksülaat ($RCOO^-$);
- fluoritud anioonid, näiteks tetrafluoroboraat (BF_4^-), heksafluorofosfaat (PF_6^-), bis(trifluorometaansulfonüül)imiid (NTf_2^-)

Sarnaselt kationidele osutuvad ka anioonid määravaks ionsete vedelike paljude füüsikaliste omaduste kujunemisel. Näitena saab tuua fluoritud anioonide mõju. 1-butüül-3-metüülimidiasooliumikatiooni koos heksafluorofosfaataniooniga vees ei segune. Sama kation ja tetrafluoroboraatanioon aga moodustavad vees lahustuva ühendi. [4]

Haliidioonid vähendavad ionsete vedelike termilist stabiilsust, nende lagunemine algab vähemalt $100^\circ C$ madalamal võrreldes teiste mittehaliidioone sisaldavate ionsete vedelikega. Termilise stabiilsuse järjekorda väljendatakse järgmiselt: $PF_6^- > Tf_2N^- \sim BF_4^- >$ haliidid. Seega on haliidid kõige vähem termiliselt stabiilsed anioonid ja heksafluorofosfaatioonid termiliselt kõige stabiilsemad. [14]

Sobivate anioonide valikul võib olla mitmeid takistusi. Ioonset vedelikud, mis sisaldavad anioonina bis(trifluorometaansulfonüül)imiid on hinna poolest kallid. Lisaks pole nad ka biolagundatavad. Anorgaaniliste anioonide biolagundatavuse paremusjärjestus on järgmine: $PF_6^- > BF_4^- > Br^- > Cl^-$. Orgaanilise struktuuriga anioonide, näiteks alküülsulfaatide ja atsetaatide biolagundatavus on võrreldes anorgaaniliste anioonidega parem ning lisaks on nende üheks eeliseks ka odavam hind. [1], [4] Tabel 1.3 toob välja levinumad anioonid ionsete vedelike struktuuris.

Tabel 1.3 Mõned anioonid ionsete vedelike struktuuris [3]

Anioon	Nimetus	Anioon	Nimetus
	sulfonaat		sulfaat
	triflaat		bis(trifluorometaansulfonüül)- imiid
	fosfaat	$\ominus_{\text{F}} \ominus_{\text{Cl}} \ominus_{\text{Br}} \ominus_{\text{I}}$	haliidioonid (fluoriid, kloriid, bromiid, jodiid)
\ominus_{BF_4}	tetrafluoro- boraat	\ominus_{PF_6}	heksafluorofosfaat

1.3 Ionsete vedelike liigid

Ionsete vedelike liigitamisviise võib olla erinevaid. Antud töös on käsitletud nende liigitust prootilisteks ja aprootilisteks ning liigitust ionsete vedelike põlvkondade järgi.

1.3.1 Prootilised ioonsed vedelikud

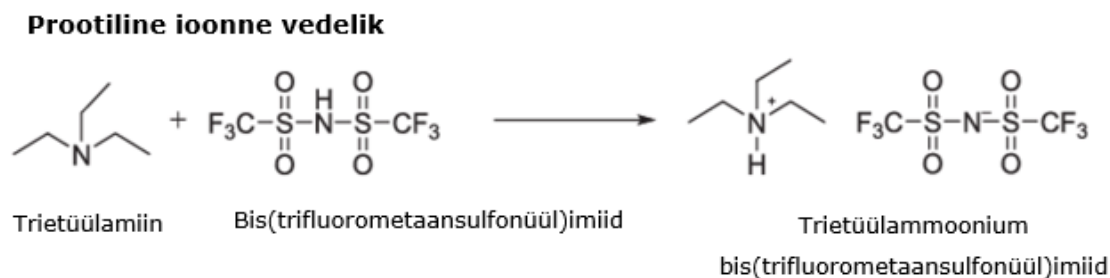
Populaarseim ionsete vedelike liigitamisviis on nende jagamine prootilisteks ja aprootilisteks. Prootilised ioonsed vedelikud moodustuvad Brønsted'i happe ja Brønsted'i aluse vahelise neutralisatsioonireaktsiooni tulemusena, kus toimub prootoni ülekande happelt alusele. Tüüpiline happe ja aluse vaheline neutralisatsioonireaktsioon on järgmine:



kus AH – hape, B – alus, A^- – konjugeeritud alus, BH^+ – konjugeeritud hape.

Olenevalt kasutatud happe ja aluse tugevusest on ka saadud prootilised ioonsed vedelikud oma koostises esinevate ionide tõttu erinevad. Näiteks kui kasutusel on

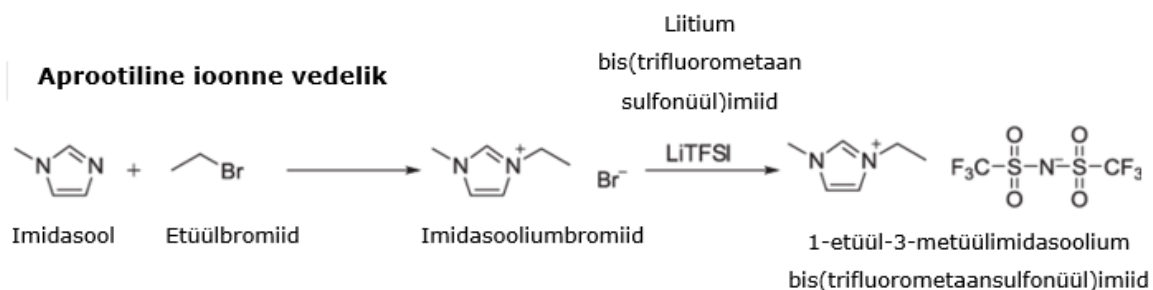
tugev hape ja tugev alus, siis saadud ioonne vedelik koosneb peamiselt laenguga ionidest, sest tugev termodünaamiline liikumapanev jõud nihutab reaktsiooni produkti tekke suunas. Kui tegemist on nõrga happe ja nõrga alusega, tekivad ionsesse vedelikku ka elektriliselt neutraalsed osakesed. [15] Sel juhul on prootoni ülekande nõrgem ja sageli kasutatakse selliste ionsete vedelike puhul nime „pseudoprootiline“. [16] Joonis 1.1 kujutab näidet prootilise ioonne vedeliku sünteesist.



Joonis 1.1 Prootilise ioonne vedeliku süntees [17]

1.3.2 Aprootilised ioonsed vedelikud

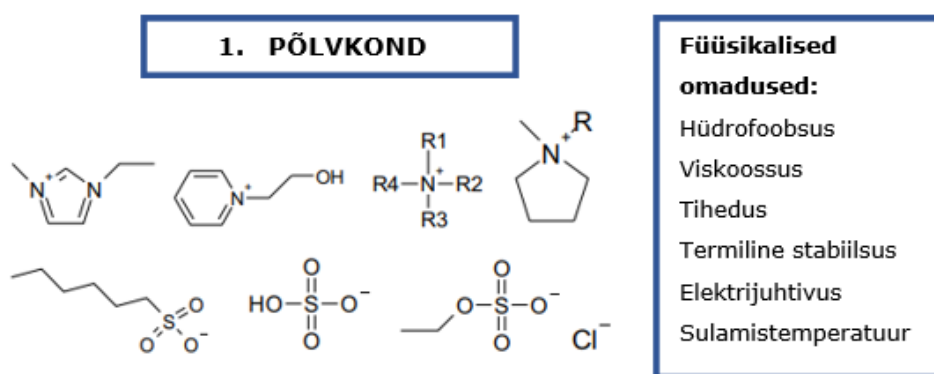
Aprootilised ioonsed vedelikud happelist prootonit ei sisalda [7]. Nad moodustavad ühe suurima ionsete vedelike grupi. Näitena kuuluvad sinna alla mitmed imidasooliumil põhinevad soolad. Aprootilisi ioonseid vedelikke sünteesitakse kahes etapis: alküülimine katiooni saamiseks ja metatees soovitud aniooni saamiseks metalli või anorgaanilise soola lisamise teel. [18] Joonis 1.2 kujutab näidet aprootilise ioonne vedeliku sünteesist.



Joonis 1.2 Aprootilise ioonne vedeliku süntees [17]

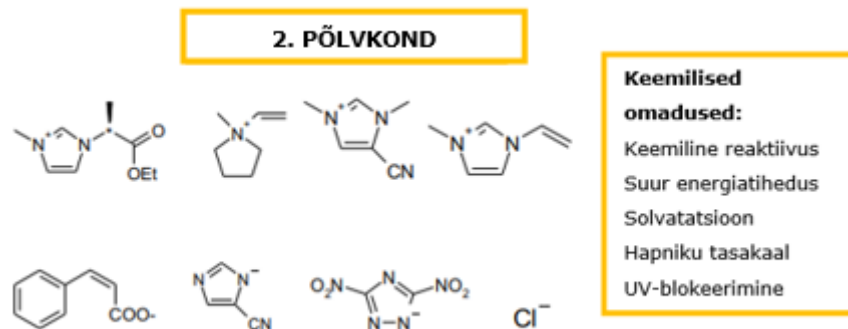
1.3.3 Erinevad ionsete vedelike põlvkonnad

Ionseid vedelikke saab liigitada ka põlvkondade alusel. Esimese põlvkonna ionsete vedelike kujunemise ja tööstusesse jõudmise alguseks peetakse 1960ndate algust. Neid iseloomustavad eelkõige kujundatavad füüsikalised omadused nagu lenduvus, termiline stabiilsus, viskoossus ja tihedus. Esimese põlvkonna ionsete vedelike koostisesse liigitusid kationidena dialküülimidasoolium ja alküülpüridiinium ning anioonidena kloroalumiinaadid ja teised metallhaliidid. Selliste ionsete vedelike suurimaks puuduseks oli õhu- ja veetundlikkus, eriti alumiiniumkloriidi hügrooskoopsus. Seetõttu sai neid kasutada vaid inertgaasi keskkonnas, mis piiras oluliselt potentsiaalseid kasutamise võimalusi. [19], [20] Joonis 1.3 näitab mõningaid esimese põlvkonna ionsete vedelike struktuurivalemeid ning välja on toodud omadused, millele nende uurimisel tähelepanu pöörati.



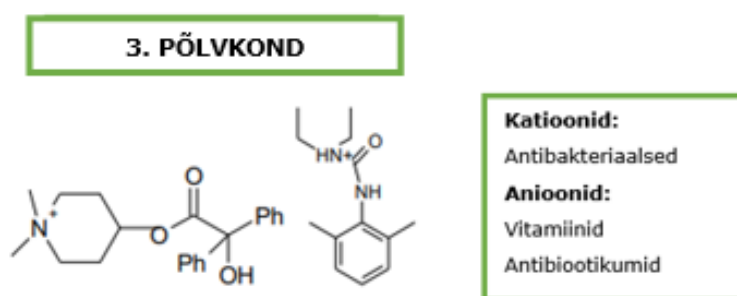
Joonis 1.3 Näited esimese põlvkonna ionsetest vedelikest [19]

Teise põlvkonna ionsed vedelikud ilmusid 1990.aastatel. Õhu- ja veetundlikud anioonid asendati haliididega, näiteks Cl^- , I^- , ja Br^- ning teiste anioonidega nagu BF_4^- ja PF_6^- , mis tagasid selles osas stabiilsuse. Esimesest põlvkonnast eristab neid võimalus muuta ka ionse vedeliku keemilisi omadusi, näiteks reaktiivsus, kemikaali hapnikusisaldus ja energiatihedus. Teise põlvkonna ionse vedeliku kation sisaldab ühte või mitut funktsionaalrühma, millel on oluline roll vedelike kasutusotstarbe määramisel. Sellised ionsed vedelikud leidsid kasutust määrdeainetena ja olid osaks energeetiliste materjalide tootmisel. Nende ionsete vedelike miinuseks on eelkõige kõrge hind ja toksilisus. [19], [20] Joonis 1.4 toob välja mõned teise põlvkonna ionsed vedelikud, nende struktuurivaleimid keemilised omadused.



Joonis 1.4 Näited teise põlvkonna ionsetest vedelikest [19]

Kolmanda, kõige kaasaegsema ionsete vedelike põlvkonna moodustavad nii füüsikokeemiliste kui ka unikaalsete bioloogiliste omadustega soolad. Kohaldatavad bioloogilised omadused on antibakteriaalsus ja lokaalanesteetiline toime. Uusima põlvkonna ionsed vedelikud põhinevad hüdrofoobsetel ja veelgi stabiilsematel anioonidel nagu amino- ja orgaanilised happed, alküülfosfaadid ja -sulfaadid ning kationidel nagu koliin. Selliseid vedelikke kasutatakse tihti farmatseutilistel ja meditsiinilistel eesmärkidel. Populaarne on nende rakendamine ravimite tootmisel. Eelised võrreldes kahe eelneva põlvkonnaga on kationide ja anioonide biolagundatavus, lihtne kättesaadavus ja madalam toksilisus. [19], [20] Joonis 1.5 näitab mõnede kolmandasse põlvkonda kuuluvate ionsete vedelike struktuurvalemeid ning kationide ja anioonide kasulikke omadusi.



Joonis 1.5 Näited kolmanda põlvkonna ionsetest vedelikest [19]

2. IOONSETE VEDELIKE OMADUSED

Mõned olulisemad ionsete vedelike füüsikalised ja keemilised omadused on sulamistemperatuur, lenduvus, tihedus, viskoossus ja termiline stabiilsus, sest nende omadustega on oluline arvestada mingi kindla tööstusliku protsessi kujundamisel ning erinevate seadmete valikul.

Käesolevas peatükis esitatakse lühiülevaade ionsete vedelike omadustest ning sellest, kuidas ionsete vedelike struktuur neid omadusi mõjutab.

2.1 Ionsete vedelike sulamistemperatuur

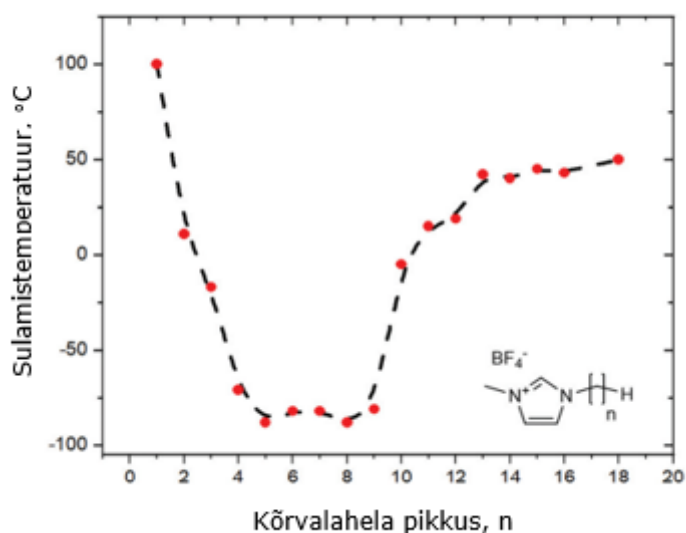
Ionsete vedelike omaduste hindamise üheks põhialuseks on sulamistemperatuur, mis on struktuuriliste iseärasuste tõttu madal. Kuigi definitsiooni järgi jääb ionsete vedelike sulamistemperatuur alla 100°C, tuleb andmete kogumisel säilitada teatavat kriitilisust nende andmete korrektsuse osas. [4]

Tuntuim meetod ionsete vedelike sulamistemperatuuri mõõtmiseks on diferentsiaalset skanneeriv kalorimeetria (DSC), mille puhul nii proovi kui ka referentsproovi hoitakse samal temperatuuril ning soojusülekanne proovi ja referentsproovi vahel registreeritakse temperatuuri suhtes. DSC referentsprooviks on materjal, millel laias temperatuurivahemikus faasimuutust ei esine. Selleks võib olla alumiiniumoksiid (Al_2O_3) või ränikarbiid (SiC). Saadud graafiku telgedel kujutatakse soojusvoog ja temperatuur ning faasimuutust näitab DSC lähtejoone kõrvalekalle. [21]

Ionsete vedelike sulamistemperatuuri eksperimentaalne määramine on mitmetel põhjustel keeruline. See nõuab vedelike ülejähutamist ning faasimuutuse temperatuur võib oluliselt erineda, olenevalt sellest, kas proovi jahutatakse või kuumutatakse. Kuna nende soolade tahkumise kineetika on aeglane, põhjustab madalate temperatuurideni jahutamine klaasiiret. Mõnedel juhtudel takistavad sulamistemperatuuri eksperimentaalset määramist ka polümorfset muutused ehk rohkem kui ühe kristallilise struktuuri esinemised. Samuti mõjutab tulemusi ionsete vedelike puhtus, neis võimalike lisandite esinemine, ionide laengujaotus, võime moodustada vesiniksidemeid, ionide sümmeetria ja van der Waalsi vastastikmõju. [4], [22]

Madala sulamistemperatuuri tagavad ionsete vedelike koostises olevad katioonid ja anioonid. Anioonide suuruse kasv viib sulamistemperatuuri langemiseni, näiteks kui 1-etüül-3-metüülimidasooliumil põhineva ioonse vedeliku aniooniks on BF_4^- , on sulamistemperatuur 15°C . Kui aga jätta kation samaks ja anioon asendada Tf_2N^- -ga, saadakse palju madalam sulamistemperatuur, mis on umbes -3°C . Näite ionide sümmeetria mõjust sulamistemperatuurile saab tuua kloorisoolade katioonidest. Kõrge sulamistemperatuur on iseloomulik leelismetallkloriididele, kuid kui kation on asümmeetriline, orgaaniline ja hea laengujaotusega, jääb sellise ioonse vedeliku sulamistemperatuur alla 150°C . Näiteks 1,3-dimetüülimidasooliumkloriidi $[\text{Mmim}][\text{Cl}]$ sulamistemperatuuri on 125°C , kuid sama aniooni sisaldavate 1-etüül-3-metüülimidasooliumkloriidi $[\text{Emim}][\text{Cl}]$ ja 1-butüül-3-metüülimidasooliumkloriidi $[\text{Bmim}][\text{Cl}]$ sulamistemperatuurid on vastavalt 87°C ja 65°C . [4], [23]

Veel üks sulamistemperatuuri mõjutav tegur on ioonse vedeliku katiooni kõrvalahelate arv. Näitena saab tuua ioonse vedeliku, kus kationiks on 1-etüül-3-metüülimidasooliumi ja aniooniks BF_4^- . Alküülahela pikenemine vähendab osakestevahelisi kulonilisi jõude, mistõttu sulamistemperatuur väheneb. Alküülahela pikenemise jätkumine tõstab aga van der Waalsi jõude ning toimub sulamistemperatuuri kasvamine. [24]



Joonis 2.1 Alküülahela pikenemise mõju 1-etüül-3-metüülimidasoolium tetrafluoroboraadi sulamistemperatuurile [24]

Välja on pakutud ka viise usaldusväärsemate andmete saamiseks sulamistemperatuuride kohta. Kõige efektiivsemaks faasimuutuse temperatuuride mõõtmise viisiks on kasutada DSC-d. Korratavate tulemuste võimaldamiseks tuleb andmeid koguda kuumutamise režiimis. Väikesemahulised proovid, mis võimaldavad kiiret jahutamist, aitavad saavutada pikema tasakaaluoleku aja ning vältida mittetasakaalseid olekuid süsteemis. [22]

2.2 Ioonsete vedelike lenduvus

Keemias näitab lenduvus seda, kui kiiresti aine aurustub. Lenduv on selline aine, mis aurustub kergesti. Rõhku, mida vedelfaasiga tasakaalus olev aur teatud temperatuuril suletud anumal avaldab, nimetatakse aururõhuks. Tugevad molekulidevahelised jõud tekitavad olukorra, kus moodustunud gaasimolekulide liikumine vedelfaasi on nende jõudude mõjul raskendatud ning seetõttu on aururõhk madal. Lisaks mõjutab aururõhku temperatuur. Temperatuuri tõustes suureneb molekulide kineetiline energia ja molekulidevaheliste jõudude nõrgenemise tõttu on soodustatud osakeste liikumine gaasifaasi. Sel juhul on aururõhk kõrgem. [25], [26]

Ioonsetele vedelikele iseloomulik tunnus, mis toetab nende jätkusuutlikku põhimõtet, on väga madal lenduvus. Väide, et ionsete vedelike aururõhk on võrreldes teiste orgaaniliste lahustitega märkimisväärselt madalam, on üldiselt aktsepteeritav, kuid samas ei ole kõik üksmeelel arusaamaga, et ionsete vedelike lenduvuse saab võrdsustada nulliga. [27]

Ionsete vedelike keemistemperatuuri on keeruline määrata, sest selliste soolade lagunemine toimub madalamal temperatuuril. Siiski on ionsete vedelike aururõhku võimalik mõõta alandatud rõhul. Nende soolade vaba aurustumisprotsessi sõltuvalt temperatuurist saab määrata kasutades termogravimeetrist analüüsi (TGA) või kalorimeetriat. TGA eelised on lihtsus, usaldusväärsus, väikese koguse proovi kasutamise ning laia temperatuurivahemiku kasutamise võimaldamine kontrollitavates tingimustes. [4], [27]

Ravula et al. [27] uurisid kolmekümmet madala lenduvusega vedelikku TGA meetodil [27]. Nende seas olid ka mõned populaarsemad ioonsete vedelikud. Isotermilisteks vedelike aururõhkude mõõtmiseks valiti neli erinevat temperatuuri, mis olid madalamad kui ionsete vedelike lagunemistemperatuur. Tulemuste põhjal analüüsiti

erinevaid struktuurilisi iseärasusi, mis aururõhku mõjutavad. Näited mõnede ionsete vedelike aururõhkudest erinevatel temperatuuridel kuni 10% määramatusega on toodud töö lisas Tabel L.1.

Tulemustest on näha, et kõrgemal temperatuuril on ionsete vedelike aururõhud kõrgemad, seoses nõrgenenud molekulivaheliste jõududega. Aururõhk oleneb ka konkreetsest anioonist ja katioonist. Ioonne vedelik, mille aniooniks on $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ (bis(trifluorometaansulfonüül)imiid), aurustub kergemini kui $[\text{TfO}^-]$ (trifluorometaansulfonaat) aniooniga ionne vedelik. Põhjuseks on $[\text{TfO}^-]$ sisaldava ioonse vedeliku kõrgem viskoossus, mis aeglustab difusiooniprotsessi. Selle eksperimendi puhul selgus, et kui kasutada ühte katiooni, milleks antud juhul oli $[\text{C}_4\text{mIm}^+]$ (1-n-butüül-3-metüülimidasoolium), ja kombineerida seda erinevate ainioonidega, siis aururõhu kahanemise järjekord on järgmine: $\text{Br}^- > [\text{BF}_4^-] > [\text{Tf}_2\text{N}^-] > [\text{PF}_6^-] > [\text{TfO}^-]$. Katioonide valikul mõjutab aururõhku ühendi aromaatsus. Lenduvamad on sellised ioonised vedelikud, mis koosnevad aromaatselt katioonist. Võrreldes kahte ioonvedelikku – imidasooliumil $[\text{Im}^+]$ ja pürrolidiiniumil $[\text{Py}^+]$ põhinevat, on imidasooliumil põhineva ioonse vedeliku aururõhk suurem, sest imidasoolium on aromaatselt katioon. Alküülahela pikkusel on samuti teatav mõju aururõhu väärtusele. Katiooni küljes oleva alküülahela pikendamine vähendab ioonse vedeliku aururõhku, sest sel juhul on tegemist tihedamalt pakitud alküülahelaga, mis suurendab molekulidevahelisi interaktsioone. Samas kui võrrelda kahte prootilist ioonset vedelikku – etüülammooniumnitraati (EAN) ja propüülammooniumnitraati (PAN), siis alküülahela pikenev põhjustab hoopis aururõhu kasvumist, sest pikem alküülahel suurendab keskmist ioonidevahelist kaugust ja seetõttu nõrgenevad vesiniksidemed, mis üldjuhul tagaksid tugevad molekulidevahelised jõud ning madalama aururõhu. [27]

Töö lisas toodud Tabel L.1 näitab, et madalamatel temperatuuridel on paljude ionsete vedelike aururõhk nullilähedane. Siiski on nendel ionsetel vedelikel nii kõrgematel kui madalamatel temperatuuridel teatud aururõhu väärtus olemas ja seda nulliga võrdsustada ei saa.

2.3 Ioonsete vedelike tihedus

Ioonsete vedelike tiheduse andmed on kasulikud erinevate olekuvõrrandite täiendamiseks ning faasitasakaalu ennustamiseks kahe- või enamakomponentsetes segudes. Võrreldes teiste orgaaniliste lahustitega ja veega on ioonsete vedelike tihedus suurem ning jääb vahemikku 1 – 1,6 g/cm³. Nende vedelike tihedus sõltub soolade koostises olevate katioonide ja anioonide suurusest ja kujust. Lisaks mõjutab tiheduse väärtust veel ioonse vedeliku puhtus ja veesisaldus. [4], [28]

Santos et al. uurisid nii prootiliste kui aprootiliste ioonsete vedelike tihedusi. Tiheduste mõõtmisel tuleb arvestada asjaolu, et paljud prootilised ioonised vedelikud on hügrokoopseid, mistõttu on neil kokkupuutel õhuga niiskust imav toime. Proovi ettevalmistamine võtab aega, sest paljud ioonised vedelikud on suure viskoossusega ning kuna sellel ajal on ioonised vedelikud kontaktis õhuga, peab enne tiheduse mõõtmist olema teada ka proovi võimalik veesisaldus, mida saab määrata Karl Fischeri tiitrimisega. Ioonsete vedelike tihedusi mõõdeti atmosfäärirõhul ja erinevatel temperatuuridel Anton Paari tihedusemõõtjaga. [28]

Tabel 2.1 Uuritud prootiliste ja aprootiliste ioonsete vedelike veesisaldus ja puhtus [28]

Ioonne vedelik	Nimetus	Veesisaldus, ppm	Puhtus, %
[C ₄ mim][Tf ₂ N]	1-butüül-3-metüülimidiasoolium bis(trifluorometüülsulfonüül)imiid	459,6	99,0
[C ₈ mim][Tf ₂ N]	1-oktüül-3-metüülimidiasoolium bis(trifluorometüülsulfonüül)imiid	267,2	99,0
[C ₁₂ mim][Tf ₂ N]	1-dodeküül-3-metüülimidiasoolium bis(trifluorometüülsulfonüül)imiid	298,7	98,0
[C ₈ mim][TfO]	1-oktüül-3-metüülimidiasoolium trifluorometaansulfonaat	1788,9	99,0
[C ₄ Py][Tf ₂ N]	1-butüülpüridiinium bis(trifluorometüülsulfonüül)imiid	522,6	98,0
m-2HEAA	N-metüül-2-hüdrosüetüülammooniumatsetaat	740,8	>98
m-2HEAPr	N-metüül-2-hüdrosüetüülammooniumpropionaat	952,5	>98
m-2HEAB	N-metüül-2-hüdrosüetüülammooniumbutanoaat	906,5	>98

Valitud prootiliste ja aprootiliste ioonsete vedelike tihedus temperatuuri tõustes väheneb, sest molekulide kineetilise energia suurenemine kõrgemal temperatuuril soodustab nende kiiremat liikumist ja nii tekib molekulide vahel rohkem vaba ruumi [28].

Eksperimentaalsed tulemused võimaldavad luua seoseid ka tiheduse väärtuse ning anioonide valiku vahel. Mida suurema molaarmassiga anioon, seda suurema tihedusega on ioonne vedelik. Tabel 2.2 on samast katioonist $[C_8mIm^+]$ ja erinevatest anioonidest $[TfO^-]$ ja $[Tf_2N^-]$ koosnevad 2 ioonset vedelikku. Erinevate temperatuuride juures on $[TfO^-]$ sisaldava ioonse vedeliku tihedus väiksem, sest selle aniooni molaarmass on väiksem võrreldes $[Tf_2N^-]$ -ga. Samas võib aniooni mahu suurus hoopis vastupidiseid tulemusi näidata. 1-butüül-3-metüülimidiasooliumi katioonist koosneva ioonse vedeliku tihedus on väiksem kui aniooni maht on suurem. Seda on põhjendatud väitega, et positiivse ja negatiivse laenguga ioonid saavutavad ühtlasema ja sarnasema suuruse ning kompaktsema kristallivõre pakituse. Aprootiliste ioonsete vedelike alküülahelate pikenemine põhjustab tiheduse vähenemist, sest pika alküülahela tõttu ei suuda ioonid säilitada korrapärast ja tihedat kristallivõre struktuuri. [29] Ka teostatud eksperiment näitab, et ioonse vedeliku koostises oleva katiooni 1-alküül-3-metüülimidiasooliumi süsinikahela suurenemine tagab vedeliku väiksema tiheduse. Temperatuuril 293,15 K on $[Tf_2N^-]$ aniooni sisaldavate aprootiliste ioonsete vedelike tiheduse kahanemise järjekord järgmine: $[C_4mIm][Tf_2N] > [C_8mIm][Tf_2N] > [C_{12}mIm][Tf_2N]$.

Aprootiliste vedelike tihedus on suurem võrreldes prootiliste ioonsete vedelikega. Seda võib seostada mõnevõrra tugevamate molekulivaheliste vastasmõjudega, mis suurendavad kristallivõre pakketihedust. [28]

Tabel 2.2 Aprootiliste ioonsete vedelike tihedused erinevatel temperatuuridel määramatusega $\pm 0,002$ [28]

Temperatuur ,K	Ioonse vedeliku tihedus, g/cm ³				
	$[C_4Py][Tf_2N]$	$[C_8mim][TfO]$	$[C_4mim][Tf_2N]$	$[C_8mim][Tf_2N]$	$[C_{12}mim][Tf_2N]$
293,15	1,45297	1,19712	1,43193	1,32499	1,23445
303,15	1,4436	1,18964	1,42951	1,31608	1,22593
313,15	1,43425	1,18217	1,41998	1,30723	1,21748
323,15	1,425	1,17472	1,4105	1,29845	1,20909
333,15	1,41582	1,16734	1,40109	1,28973	1,2008
343,15	1,40674	1,15999	1,39174	1,28105	1,19254
353,15	1,39761	1,15268	1,38243	1,27241	1,18433

Tabel 2.3 Prootiliste ionsete vedelike tihedused erinevatel temperatuuridel määramatusega $\pm 0,002$ [28]

Temperatuur, K	Ioonse vedeliku tihedus, g/cm ³		
	m-2HEAA	m-2HEAPr	m-2HEAB
293,15	1,0996	1,06813	1,03803
303,15	1,093	1,06116	1,03104
313,15	1,0864	1,05419	1,02403
323,15	1,0797	1,04712	1,0169
333,15	1,0729	1,03996	1,00968
343,15	1,0661	1,03271	1,00238
353,15	1,0591	1,02534	0,99497

2.4 Ioonsete vedelike viskoossus

Viskoossus iseloomustab vedeliku sisehõõrdumisest tingitud takistust voolamisele. See on üheks olulisemaks füüsikaliseks omaduseks, mida tuleb arvesse võtta mitmete tööstuslike protsesside nagu segamine ja separeerimine kujundamisel ning erinevate seadmete valikul. [30], [31]

Ioonsete vedelike viskoossust mõjutavad molekulaarsed vastasmõjud, sealhulgas van der Waalsi vastasmõjud, elektrostaatilisid jõud ja vesiniksidemed. Üldjuhul on ioonsetel vedelikel väga kõrge viskoossus võrreldes vee ja paljude orgaaniliste lahustitega, mis muudab nende vedelike rakendamise võimalusi keerukamaks. Madalama viskoossuse saamiseks võidakse ioonseid vedelikke segada vee või alkoholidega, kuid see võib põhjustada uute vesiniksidemete tekkimist ioonse vedeliku ja lisatud ühendi vahel ning sõltuvalt nende sidemete tugevusest saadakse teistsuguste omadustega vedelik. Mõnikord on ioonsete vedelike kõrge viskoossus eelistatud, näiteks määrdeainetena kasutamisel. [31]

Boli et al. [31] eksperimentaalselt määratud hüdroksüetüülammooniumi sisaldavate prootiliste ionsete vedelike viskoossused jäävad erinevatel temperatuuridel vahemikku 15 mPa·s – 5032 mPa·s. Leiti, et uuritud prootilised ioonsed vedelikud käituvad njuutonivedelikenä, mille viskoossus ei sõltu neile rakendatavast nihkepingest. Lisaks sõltub ioonsete vedelike viskoossus eksponentsiaalselt temperatuurist. Kui võrrelda kirjanduse andmeid erinevate ioonsete vedelike viskoossuste kohta, ei ole need sarnased, sest sünteesitud vedelikud sisaldavad teatavaid ebapuhtusi ning samuti on kasutatavad viskoossuse mõõtmise viisid erinevad. [31]

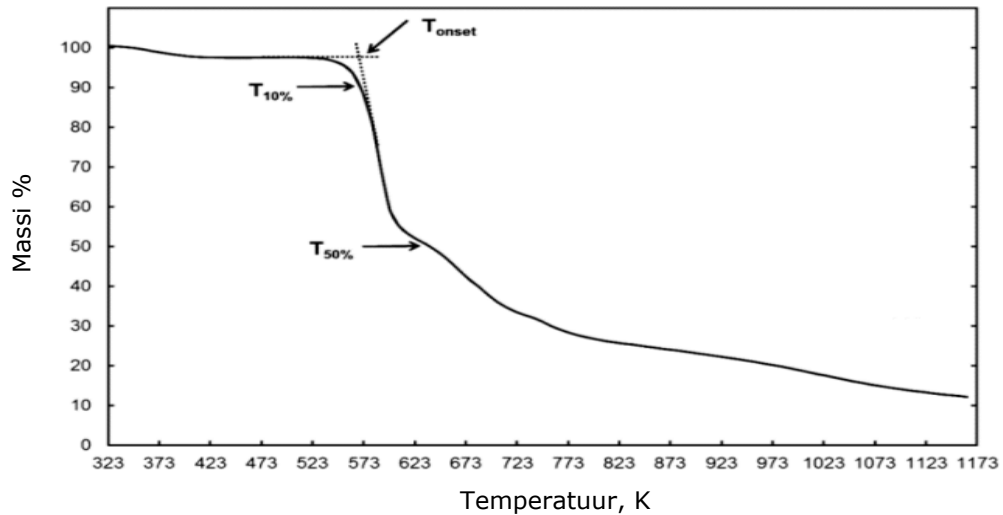
Tabel 2.4. Prootiliste ionsete vedelike dünaamilise viskoossuse (mPa·s) eksperimentaalsed väärtused temperatuuri kasvades. 2HEAF – 2-hüdroksüetüülammooniumformaat, 2HEAA – 2-hüdroksüetüülammooniumatsetaat, 2HEAB – 2-hüdroksüetüülammooniumbutüraat, 2HEAH – 2-hüdroksüetüülammooniumheksanoaat [31]

Temperatuur, K	2HEAF	2HEAA	2HEAB	2HEAH
293,15	268,87	5032,00	3077,20	2570,80
303,15	149,53	2044,40	1434,00	1239,10
313,15	91,00	947,70	733,47	645,80
323,15	58,64	477,47	397,82	358,50
333,15	39,46	259,90	222,69	210,90
343,15	27,59	151,83	139,30	128,80
353,15	20,31	94,20	88,82	83,10

2.5 Ionsete vedelike termiline stabiilsus

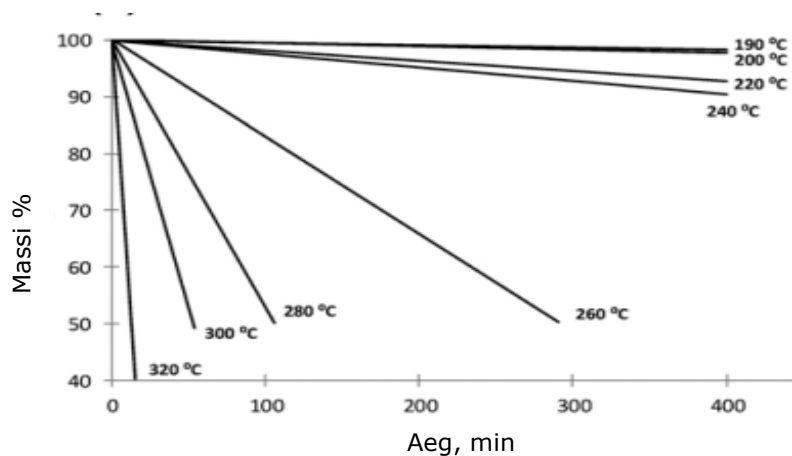
Ionsete vedelike lahustina kasutamise eeliseks on see, et paljud neist pole süttivad ning on termiliselt stabiilsed. [32]

Kvantitatiivselt saab nende vedelike termilise lagunemise protsessi ja kineetikat hinnata TGA abil, mis võimaldab määrata nii lühi- kui pikaajalist termilist stabiilsust. TGA meetodiga leitakse ionse vedeliku lagunemise algtemperatuur T_{onset} ning temperatuur $T_{z/y}$, kus z näitab lagunemisastet ja y aega, millal selline lagunemisaste saavutatakse. Näiteks $T_{0,01/10h}$ on temperatuur, mille juures ionse vedeliku lagunemisaste on 1% 10 tunni möödudes. Lühiajalise termilise stabiilsuse mõõtmiseks sobib TGA, kus toimub temperatuuri järkjärguline kasvamine ning lagunemisastme registreerimine. Tavaliseks kuumutuskiiruseks on 10°/min. T_{onset} leitakse spetsiaalse termilise analüüsi tarkvara abil ning see on lõikepunkt, kus ühtivad lähtejoon, mil massikadu on 0%, ja massikao ning temperatuuri kõvera puutuja. Selle meetodi üheks miinuseks on asjaolu, et proovi tegelik lagunemise algtemperatuur madalam kui T_{onset} ning mida suurem on kuumutamiskiirus, seda rohkem kipub TGA lagunemise algtemperatuuri ülehindama. [32] Ionsete vedelike lagunemisprotsessi TGA kõver on näidatud Joonis 2.2.



Joonis 2.2 Ioonsete vedelike lagunemisprotsessi TGA kõver [32]

Võrreldes lühiajalise ioonsete vedelike termilise stabiilsuse määramisega sobib tööstuslikeks rakendusteks pikaajaline ja isothermiline TGA paremini, sest reaalses elus on kuumutuskiirused palju suuremad. Selle meetodi puhul kuumutatakse ioonset vedelikku teatud aja jooksul kindlal temperatuuril ning määratakse $T_{z,y}$. Isothermilisel TGA-l uuritakse termilist stabiilsust vähemalt kolmel temperatuuril. TGA keskkonnana eelistatakse lämmastikku. On leitud, et vesinik kiirendab lagunemisprotsessi ja hapnik on lämmastikuga võrreldes termilist stabiilsust vähendava toimega. [32]



Joonis 2.3 1-butüül-4-metüül-1,2,3-triasoolium [Tf_2N] massi muutumine kuumutamisel N_2 keskkonnas erinevatel temperatuuridel [32]

Prootilised ioonised vedelikud, millel on suur prootoni ülekandeenergia, lagunevad enne keemistemperatuuri saavutamist. Nende ioonsete vedelike lagunemistemperatuur jääb vahemikku 100-360°C. [21]

Sarnaselt teistele füüsikalistele ja keemilistele omadustele mõjutab ionsete vedelike termilist stabiilsust veel vedelike struktuur ja lisandite olemasolu. Mõnede prootiliste ja aprootiliste ionsete vedelike lagunemistemperatuuri võib alandada vee-, anorgaaniliste soolade ja metallioksiidide sisaldus. Näiteks vask(II)oksiidi (CuO) sisaldav 1-etüül-3-metüülimidasooliumatsetaat [C₂mIm][Ac] laguneb kiiremini, sest CuO lagundab esterühendeid. [32]

Ionsete vedelike termiline stabiilsus sõltub ka alküülahelatest ja nende pikkusest. Kui varasemalt aitas alküülahela pikendamine teatud väärtuseni vähendada ionsete vedelike sulamistemperatuuri, aururõhku ja tihedust, siis termilist stabiilsust hinnates on leitud, et pikem alküülahel põhjustab mitmete ionsete vedelike lagunemist madalamal temperatuuril. Seda on selgitatud järgmiselt: alküülahela pikkuse muutumisel muutuvad ka osakestevahelised elektrostaatilisid interaktsioonid, mis põhjustavad muutusi ionsete vedelike aktivatsioonienergia väärtustes. Alküülahela pikenemine vähendab ionsete vedelike aktivatsioonienergiat, mis soodustab lagunemisprotsessi. [33] Anioonidest tagavad kõige suurema termilise stabiilsuse [Tf₂N⁻], [PF₆⁻] ja [BF₄⁻] ning kationidest imidasoolium, pürrolidiinium ja püridiinium. [32]

3. IOONSETE VEDELIKE KASUTAMINE

Ioonsete vedelike mittesüttivuse ja -lenduvuse ning kõrge keemilise ja termilise stabiilsuse tõttu nähakse potentsiaali nende kasutamiseks väga paljudes erinevates valdkondades. Peatükis käsitletakse olulisi ioonsete vedelike kasutamise võimalusi ning eeliseid ja puudusi võrreldes teiste orgaaniliste lahustitega.

3.1 Ioonsete vedelike kasutamine lahustitena

Paljud ioonsete vedelike omadused on veel uurimisel ja avastamisel, kuid hetkeseisuga saab juba välja tuua mõned nende eelised võrreldes orgaaniliste lahustite kasutamisega tööstuslikes protsessides.

Sõltuvalt sellest, milliste omadustega ioonset vedelikku soovitakse, saab selle ka valmistada ning erinevaid kombinatsioone väga palju. Tuntud „disainerlahustitena“ saab ioonseid vedelikke kasutada konkreetse reaktsiooni optimeerimiseks ja maksimaalse saagikuse saamiseks. Võimalik lahustite arv, mida ioonset vedelikud pakuvad, on kordades suurem kui orgaaniliste lahustite arv.

Ioonsetel vedelikel on väga madal aururõhk ja lenduvus, samas kui mitmed orgaanilised lahustid on lenduvad ning see ei toeta viimaste keskkonnasõbralikkust. Kuid tuleb arvestada, et mittelenduvus ei ole piisav ioonset vedeliku liigitamiseks keskkonnasõbraliku lahusti alla. On ka võimalik see, et ioonset vedelik on toksiline ja mittebiolagundatav, näiteks $[\text{Tf}_2\text{N}^-]$ aniooni sisaldavad ioonset vedelikud. Toatemperatuuril on paljud ioonset vedelikud kõrge viskoossusega, mis aeglustavad keemilisi reaktsioone, tekitades barjääri difusiooniprotsessidele. Lisaks piirab ioonsete vedelike kasutamist hind. Võrreldes orgaaniliste lahustitega on nad kallimad ning kulukuse põhjuseks ei ole alati sünteesi keerukus, vaid vedelike puhastamine mitmesugustest lisanditest. [34], [35] Tabel 3.1 võrdleb ioonsete vedelike ja teiste orgaaniliste lahustite peamisi tunnuseid.

Tabel 3.1 Ioonsete vedelike ja teiste orgaaniliste lahustite võrdlus [2], [34]

Omadus	Ioonised vedelikud	Teised orgaanilised lahustid
Lahustite arv	>1 000 000	>1000
Kohaldatavus	Multifunktsionaalsed	Üks funktsioon
Katalüütiline võime	Levinud	Harv
Aururõhk	Tavatingimustel nullilähedane	Möödetav, lenduvad
Süttivus	paljud mittesüttivad	enamik süttivad
Modifitseeritavus	"Disainerlahustid"	Limiteeritud kogus lahusteid
Viskoossus, mPa·s	20-97 000	0,2-100
Tihedus, g/cm ³	0,8-3,3	0,6-1,7
Maksumus	Kallimad	Odavamad

3.2 Ioonsete vedelike kasutamine aseptroopsete segude lahutamiseks

Ioonseid vedelikke kasutatakse laialdaselt mitmesugustes separatsiooniprotsessides. Üheks kasutusala on aseptroopsete segude destillatsioon. Aseptroopsed segud on sellised segud, millel on teatud koostise korral konstantne keemistemperatuur, mille juures on vedeliku ja tasakaalse auru koostised võrdsed. Seetõttu ei saa neid segusid destillatsiooniga lahutada.

Näiteks isopropanool on populaarne keemiatööstuses lahustina kasutatav aine. Ta moodustab veega atmosfäärirõhul aseptroopse segu ~80°C keemistemperatuuri juures. Seetõttu ei saa puhta isopropanooli saamiseks kasutada tavapärasest destillatsioonist. Ioonsete vedelike kaasamine aseptroopsete segude eraldamiseks on tekitanud huvi eelkõige nende vedelike väga madala lenduvuse, mittesüttivuse, termilise stabiilsuse, madala toksilisuse ning hea kohaldatavuse tõttu kindla protsessi jaoks. Uuritud ja ka edukalt katsetatud on nii prootiliste kui aprotiiliste ioonsete vedelike lisamist erinevatesse vee ja alkoholi segudesse. Kuna paljud ioonised vedelikud on hügrooskoopsed, hõlbustavad nad aseptroobi „lõhkumist“, sest vee lisamine tagab teise komponendi efektiivsema lahutamise. [2]

Aseptroopsete segude lahutamiseks on katsetatud prootilisi ioonseid vedelikke, näiteks järgmisi hüdroksüülammooniumipõhiseid: 2-hüdroksüetüülammooniumformaat (2HEAF), 2-hüdroksüetüülammooniumatsetaat ja 2-

hüdrosüetüülammooniumbutüraat (2HEAB). Isopropanool-vesi segude lahutamist katsetati prootiliste ionsete vedelike kolme erineva massiprotsendiga segus. Mittelenduva ühendi lisamine segusse põhjustab tasakaalutemperatuuri ehk keemistemperatuuri tõusu. Mida suurem on lisatava ionse vedeliku massiprotsent segus, seda suurem suhteline lenduvus saadakse ning aseotroopne punkt nihutatakse kõrgematele isopropanooli kontsentratsioonidele. Suhteline lenduvus väheneb ionse vedeliku aniooni alküülahela pikenemisel, seega uuritud anioonidest tagab kõige suurema suhtelise lenduvuse 2HEAF. [36]

3.3 Ionsete vedelike kasutamine energiatehnoloogias

Soojusenergia salvestamise tehnoloogia TES (*Thermal energy storage*) põhineb salvestusmeediumi näiteks vee, liiva või sulasoolade varustamisel soojusenergiaga kuumutamise või jahutamise teel, et hiljem saaks salvestatud energiat kasutada erinevates kütte- ja jahutusrakendustes ning elektri tootmisel. [37]

Eriti oluliseks on TES muutunud elektri salvestamisel päikeseenergia abil, mis tagab salvestatud energia kasutamise võimaldamise päikesevalguse puudumise korral. TES-i kasutamine energiasüsteemis parandab süsteemi efektiivsust ja töökindlust, vähendab jooksvaid kulusid ja CO₂ heitmeid. Lisaks on selle tehnoloogia eeliseks ka see, et salvestamise mehhanismi puhul ei pea teisendama energiat erinevate vormide vahel, näiteks soojust elektriks. Praegu on TES tehnoloogias leidnud rakendust sulasoolad, mille abil toimub soojusenergia salvestamine faasimuutust esilekutsumata. Süsteemi tuntuim rakendus on päikeseelektrijaamades. Kasutatavad sulasoolad on tavaliselt segud nitraadi, kloriidi, karbonaadi või fluoriidi leelissooladest, näiteks NaNO₃ ja KNO₃. Selliseid soolasid ei saa kõrge sulamistemperatuuri tõttu kasutada olukorras, kui TES tehnoloogia nõuab madalamaid temperatuure. Kui eesmärk on soojusenergia salvestamine ilma faasimuutuseta ning keskendudes salvestusmeediumi soojusmahtuvusele, on sulasoolade kasutamisel oht, et nende võimalik tahkumine madalamal temperatuuril kahjustab seadmeid. Madalate töötemperatuuride puhul on salvestusmeediumi alternatiiviks vesi, mille puuduseks on kitsam töötemperatuurivahemik. [37], [38]

TES-i tootlikkust parandab soojusenergiat salvestavas materjalis töötemperatuuril toimuv faasimuutus, mis võimaldab lisaenergia salvestamist, kasutades sulamissoojust. Viimase puhul on tegemist energiaga, mis neeldub faasimuutuse

käigus materjali sisse ja mis vabaneb vastupidise faasimuutuse korral. [38] Selliseid materjale nimetatakse faasimuutusmaterjalideks (*Phase change material*) ehk PCM-ideks. TES süsteemid, mis põhinevad sulamissoojuse kasutamisel, pakuvad kõrget energia salvestamise tihedust. Näite saab tuua veest, millel on kõrge sulamisentalpia (333 J/g). Kui jahutada vett 1°C võrra, on jahtumisest tingitud tahkumisel vabanev energia ligi 80 korda suurem võrreldes vee jahutamisega 1°C võrra ning ilma faasimuutuseta. [38]

PCM-idenä on kasutatud nii parafiine, metallisoolade hüdraate kui ka polümeere, kuid nende potentsiaali piiravad süttivus, söövitavus ning teatav ebastabiilse oleku tekkimine faasimuutuse ajal. Näiteks mõnede metallisoolade hüdraatide sulamine on ebahühtlane protsess, mis võib viia materjali koostises olevate faaside eraldumiseni ning see omakorda takistab materjali tsüklilise kasutamise võimaldamist. Seetõttu otsitakse soojusenergia salvestamiseks uusi materjale, mis oleksid keskkonnale ohutud, ökonoomsed, heade termiliste omaduste ja stabiilsusega. Ioonsete vedelikud on nende eesmärkide osas suurt huvi tekitanud. Lisaks on ioonsetel vedelikel suur tihedus, mis võimaldab ka suuremat energia salvestamismahtu. [38]

Et hinnata, kas ioonsete vedelike kasutamine PCM-idenä on põhjendatud, on vaja mõista molekulivahelisi vastasmõjusid, mis osutuvad määravaks ioonsete vedelike füüsikaliste ja keemiliste omaduste kujunemisel. Soojusenergia salvestamisel PCM kasutamise seisukohast on olulisteks parameetriteks sulamisentalpia ja -temperatuur ning molekulivaheliste vastasmõjude muutumise uurimine faasimuutuse järgselt. Põhiliselt domineerivad ioonsetes vedelikes elektrostaatilisest vastasmõjudest, kuid oluline roll on ka vesiniksidemetel ning van der Waalsi vastasmõjul. Elektrostaatilisest vastasmõjudest on tugevad ja vähenevad laengu tsentrite vahelise kauguse suurenemisel ning ioonsete vedeliku sulamisel ei pruugi need oluliselt muutuda. Van der Waalsi vastasmõjudest ja vesiniksidemetel on ioonsete vedeliku faasimuutusele tundlikumad ning vedeliku sulamisel vähenevad. Ioonsete vedelike molekulivahelisi vastasmõjusid aitab määrata molekulaardünaamiline simulatsioon, kuid selle puhul peab eelnevalt teada olema ioonsete vedeliku kristalne struktuur selle võimalikul esinemisel. [38]

Kui ioonsete vedelike üldises definitsioonis on märgitud, et nende vedelike sulamistemperatuur jääb alla 100°C, siis PCM-ide, mis uute materjalidenä pakuvad soojusenergia salvestamise võimalust, sulamistemperatuur peaks ideaalis jääma 100-220°C vahele. Seega on oluline mainida, kui tegemist on veidi kõrgemal temperatuuril sulava soolaga, ei takista aine liigitamist ioonsete vedeliku alla, sest definitsiooni mõte

eristada ioonseid vedelikke kõrgetel temperatuuridel (>800°C) sulavatest sooladest. [2], [38]

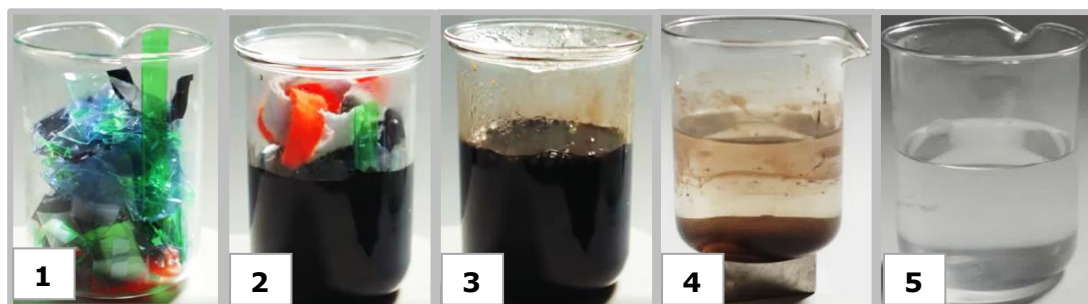
Prootiliste ionsete vedelike rakendamisel PCM-idenä on proovitud hinnata pürasooliumi katioonist koosnevat ionset vedelikku. On leitud et selle kombineerimisel metaan-sulfonaataniooniga saadakse kõige kõrgeima sulamisentalpiaga (160 J/g) ioonne vedelik, mille sulamistemperatuur on 168°C. Materjali omadused ei muutunud peale 130 kuumutus- ja jahutustsükli, mis on lahenduseks varasemalt PCM-idega seotud probleemidele nende stabiilsuse osas. [38] Aprootilistest ionsetest vedelikest on kõige rohkem uuritud neid, mis sisaldavad imidasooliumi katiooni erinevate aniooni variatsioonidega, et saavutada sobilikke soojuslike omadusi. Näiteks on aprootilise ioonse vedeliku, [C₁₆mim][Br], sulamisentalpia 153 J/g ning sulamistemperatuur 64°C. On täheldatud, et alküülimidasooliumbromiidide puhul mõjutab sulamisentalpiat ka alküülahela pikkus, mille kasvamisega sulamisentalpia samuti kasvab. Veel mõjutavad imidasooliumil põhinevate ionsete vedelike sulamisentalpiat vesiniksidemed. Katiooni C2 positsioonil oleva süsiniku metüülimine langetab sulamisentalpiat, sest C2 positsioonil oleva prootoniga ei moodustata vesiniksidemeid. Erinevus metüülitud ja mittemetüülitud imidasooliumi ioonse vedeliku sulamisentalpiate vahel on ligi 79%. 1-karboksüül-3-metüülimidasooliumbromiidi [C₂H₃O₂mim][Br] ning [C₂H₃O₂mmim][Br] võrdlemisel on sulamisentalpiad vastavalt 104 J/g ja 58 J/g. [38]

Kõrgest sulamisentalpiast ainuüksi ei piisa, et käsitleda ioonseid vedelikke PCM-idenä, kui sulamisentalpia väärtust ei saa säilitada ka läbi mitmete kuumutus- ja jahutustsükli. Varasemas kirjanduses puuduvad andmed erinevate ionsete vedelike tsüklilise kasutamise osas ning see osutub piiravaks ionsete vedelike potentsiaali hindamisel PCM-idenä. Ka see, et ioonseid vedelikke käsitletakse üldiselt kõrge keemilise ja termilise stabiilsusega ühenditena, ei tähenda, et see kõikide nende ionsete vedelike puhul ka realselt kehtib, sest stabiilsus, mis on seotud muude omadustega, näiteks süttivus, sõltub suuresti ionsete vedelike struktuurist. [38]

3.4 Ioonsete vedelike kasutamine plastide ringlussevõtul

Ioonsed vedelikud on aidanud lahendada probleemi seoses plasti ringlussevõtiga, mis on tekitanud palju väljakutseid. Mõningate plastide puhul on tegemist komposiitmaterjalidega ning erinevatest komponentidest, nagu pigmentidest ja plastifikaatoritest, koosnevate materjalidega. Ringlussevõtu võimaldamisel mängib olulist rolli plastide keemiline struktuur. [2]

Lihtsam on selline keemiline ringlussevõtt, kus polümeerid lagundatakse tagasi monomeerideks, et need siis ümber töödelda. Näite saab tuua polüetüleentereftalaadist (PET), mida kasutatakse laialdaselt toiduainete pakendamisel ning on tõestatud, et mõned ionsed vedelikud aitavad seda materjali lagundada. Ioniqa, mis on Hollandis asuva Eindhoveni Tehnikaülikooli kõrvalfirma, töötab välja patenteeritud protsessi kvaliteetse plasti tootmiseks PET jäätmetest, eesmärgiga võtta ringlusse 10 000 tonni plastijäätmeid aastas. Ioniqa nimi viitab sellele, et protsessis kasutatakse ionset keskkonda, milleks on nõrk orgaaniline hape, mis koosneb $[C_2mim]^+$ või $[C_4mim]^+$ katioonidest ning $[FeCl_4]^-$ või haliidi anioonidest. Ioonne vedelik on katalüütiliselt aktiivne polümeeride lagundamisel monomeerideks või oligomeerideks ning selles moodustuvad suure tihedusega magnetilised nanoosakesed. Katalüsaatori eraldamist töödeldud plastist saab teostada magnetsepareerimisega ja lisaks saab depolümerisatsioonil osalenud ionset vedelikku taaskasutada. Protsess võimaldab plastijäätmetest kõrvaldada pigmendid ja täiteained kui lisandid. Ioniqa arendab sellist depolümerisatsiooniprotsessi koos teiste ettevõtetega, näiteks Unileveri ja Coca-Colaga, et arendada depolümerisatsioonil saadavate monomeeride tootmist maailmas. [2] Joonis 3.1 kujutab depolümerisatsiooniprotsessi, kasutades ionseid vedelikke.



Joonis 3.1 Ioniqa protsess plastijäätmete keemilisel ringlussevõtul [39] 1 – PET jäätmed; 2 – magnetiliste omadustega ionse vedeliku $[C_4mim][FeCl_4]$ lisamine; 3 – depolümerisatsiooniprotsessi vedeliku kuumutamisel; 4 – värvainete eemaldamine magnetseparatsiooniga; 5 – toormaterjali saamine pakendite taastootmiseks

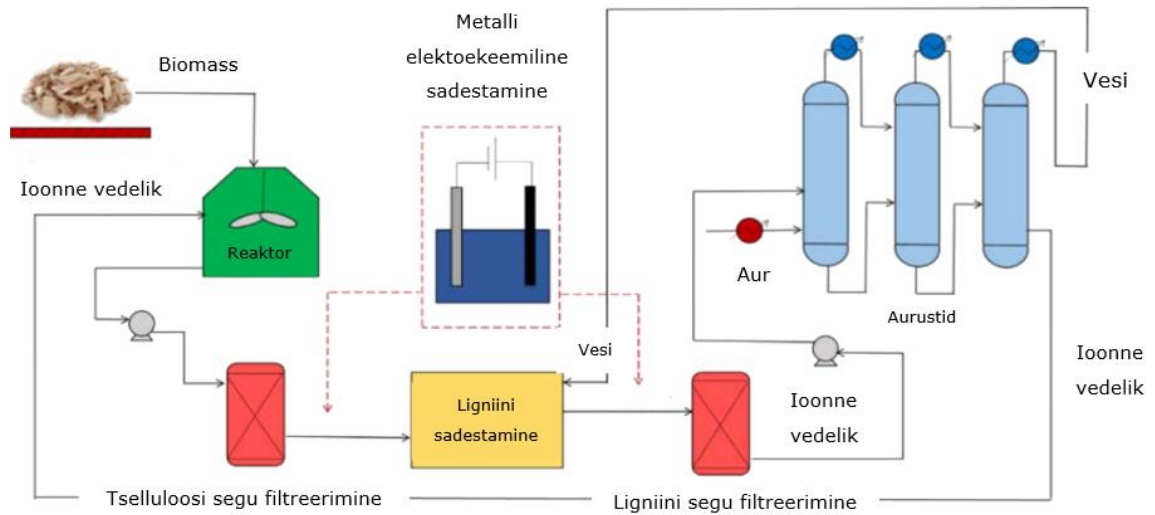
3.5 Ioonsete vedelike kasutamine tselluloosi lahustamiseks

Ioonsete vedelike kohaldatavate omaduste tõttu on nad ka sobilikud sellistes rakendustes, mis hõlmavad selektiivset lahustamist materjalide puhul, mis ei lahustu vees ega teistes laboratoorselt kasutusel olevates ja levinud lahustites. Taimede rakukestades leiduvat tselluloosi saab lahustada ning ümbertöödelda kiududeks. Varasemalt lahustina kasutatav N-metüülmorfoliin-N-oksiid on madala termilise stabiilsusega ning viskooskiudude saamise protsessis kasutusel olev süsinikdisulfiidi sisaldav lahusti on toksiliste omadustega. Seega tekkis vajadus kõrgema termilise stabiilsuse ja keskkonda säästvate lahustite järele. [2]

Tselluloosi lahustamist ioonsete vedelike abil uuriti esmakordselt juba 2002. aastal imidasooliumi katiooni kombineerimisel erinevate anioonidega ning avastati, et $[C_4mim][Cl]$ võib kuumutamisel lahustada kuni 25 massiprotsenti tselluloosi. Leiti, et ioonsete vedelike koostises olevate tugevamate vesiniksidemete aktseptorina käituvad anioonid on tõhusamad, parandades tselluloosi lahustumisvõimet vesiniksidemete moodustamisel hüdroksiidrühmadega. Ioonse vedeliku ja tselluloosi segu ekstrusioon vette põhjustas tselluloosi väljasadenemise ja võimaldas selle järgnevat töötlemist kiududeks, mida kasutada polümeeri-, membraani- või paberitööstustes. 2005. aastal patenteeriti selline tehnoloogia BASF poolt, kes kasutas ioonse vedelikuna $[C_2mim][AcO]$. Hiljem selgus, et kloriidioonil põhinevad ioonsed vedelikud põhjustavad kõrge veesisalduse korral tselluloosi lagunemist, kuid seda sai kontrollida temperatuuri hoidmisega üle 100°C juures. Sellised eelnevad avastused kasvatasid huvi ioonsete vedelike edaspidiseks kasutamiseks biomassi lahustamisel. [2]

Lignotselluloosse biomassi eeltöötlusel, et eraldada tselluloos hemitselluloosist ja ligniinist, on kasutatud prootilisi ioonseid vedelikke ning IonoSolv protsessi, mis arendati *London Imperial College* i poolt. Seni osutus selle tehnoloogia laialdasemaks rakendamiseks takistuseks ioonsete vedelike kõrge hind, kuid leitud on ka odavamaid alternatiive, näiteks trietüülammoonium vesiniksulfaadi $[N_{2220}][HSO_4]$ kasutamine, mille hinnaks on ligikaudu 1,42 USD/kg. Protsessi eeliseks on selle suurem veetaluvus. IonoSolv protsessis toimub biomassist tselluloosi selektiivne ekstraheerimine, lahustades kuumutamisel hemitselluloosi ja ligniini ioonse vedeliku vesilahuses. Kui hemitselluloosi saab eelnevalt lahusest ekstraheerida ja eraldada, siis ligniin sadestub välja lahusele vee edasisel lisamisel. Selline ligniini eelsepareerimisprotsess vähendab glükoosi eeltöötlusega kaasnevaid kulutusi ligi 30% võrra. Lisaks on sellel teatav

paindlikkus lähteainete osas, näiteks on võimalik töödelda erinevat tüüpi biomassi nagu erinevad puidu- ja põllumajandusjätmed. Protsessil on ka kõrge raskmetallide, näiteks vask, kroom ja arseen, taluvus ning need metallid ionsest vedelikust taastada elektrokeemilise sadestamise teel. (vt Joonis 3.2) [2]



Joonis 3.2 IonoSolv protsess ionsete vedelike rakendamisel tselluloosi tootmiseks [40]

4. IOONSETE VEDELIKE MÕJU KESKKONNALE

Viimase 20 aasta jooksul tehtud uuringud ionsete vedelike kohta viitavad sellele, et rohkem keskendutakse nende võimalikele rakendustele ning vähem toksilisusele ja piirangutele nende kasutamisel. Artikleid ionsete vedelike edasise arengu ja rakenduste kohta on ligikaudu 1600, kuid need, mis käsitlevad ionsete vedelike keskkonnaohutust ja mõju inimese tervisele, moodustavad artiklitest vaid 2%. Seega on nende eelistamisel teistele orgaanilistele lahustitele oluline hinnata, kuidas nad keskkonnas käituvad ning kui oluline roll on seejuures ionsete vedelike struktuuril. [3]

4.1 Ionsete vedelike käitumine keskkonda sattumisel

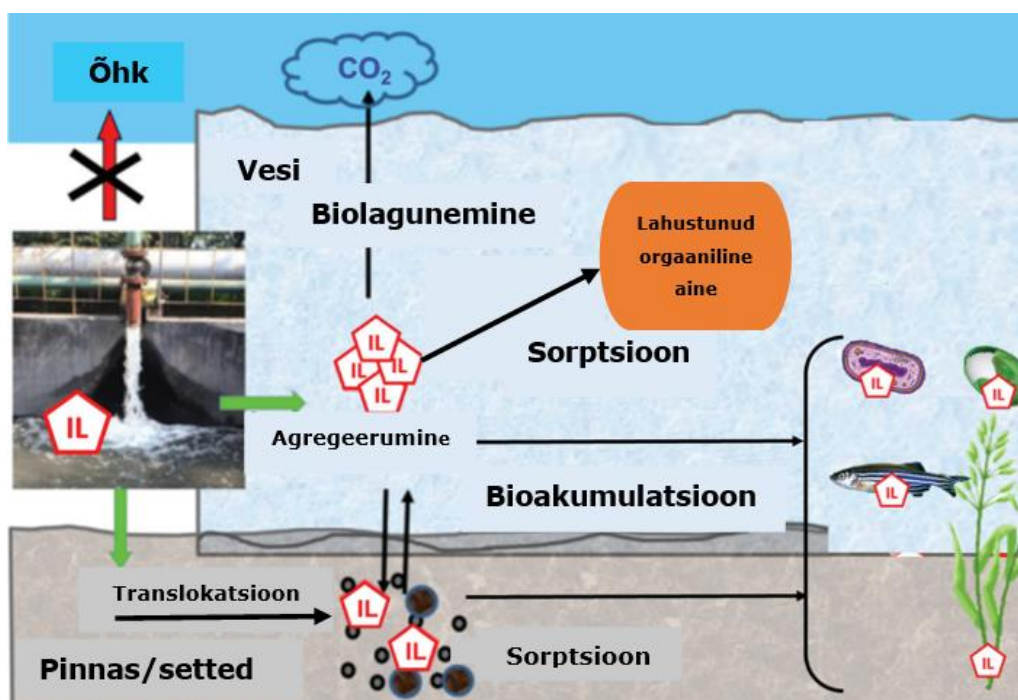
Ionsete vedelike kiiresti kasvav tootmine ja kasutamine põhjustab paratamatult nende erinevatel viisidel keskkonda sattumise. Selleks võivad olla nii juhuslike lekete kui ka reovee ärajuhtimissüsteemide kaudu keskkonda pääsemine. Enamik iooniseid vedelikke segunevad veega, seega nende omavaheliste interaktsioonide mõistmine on tähtis. Vesikeskkonnas agregeerumise ulatus on tihedalt seotud ionsete vedelike struktuuriga. Näiteks vedelike koostises oleva amfifiilse alküülimidiasooliumi katiooni alküülahel on hüdrofoobne, kuid imidasooliumiosa hüdrofiilne. Lühikese alküülahelaga, kation, näiteks $[C_4mim]^+$ moodustab polüdispersseid sfäärilisi agregate ning pikema alküülahelaga kation, näiteks $[C_8mim]^+$ põhjustab sfääriliste mitsellide tekke. [3]

Eelnevalt töös käsitletud ionsete vedelike omaduste uurimisel selgus, et mõned vedelikud sarnanevad pindaktiivsete ainetega. Lisaks struktuurile mõjutavad ionsete vedelike pindaktiivsust muud keskkonnategurid, näiteks temperatuur, pH ja valgus. Orgaanilised happeanioonid, mis koosnevad hüdrofoobsetest alküülahelatest ja hüdrofiilsetest karboksüülrühmadest, eelistavad interaktsioonidele elusorganismidega agregeeruda vesikeskkonnas kõrgetel kontsentratsioonidel (üle $400 \mu g/ ml$) ning seetõttu avaldatakse vesikeskkonnale vähem toksilist ja tsütotoksilist mõju. [3]

Kuna paljude ionsete vedelike stabiilsuse tõttu on nende looduslik lagunemisprotsess väike, muutuvad nad omastatavaks elusorganismidele. Näiteks adsorbeeruvad hüdrofoobsed ioonised vedelikud taimejuurtesse lipiidide kaudu ning sisenevad koos vee ja teiste toitainetega juurkudedesse. Edasi paiknevad nad ümber erinevatesse

taimeosadesse nagu lehed ja varred. Kuigi võib tegemist olla üsna väikeste ionsete vedelike kogustega, põhjustab selline taimede saastunud oleku tekkimine siiski teatavat ohtu. [3]

Ökosüsteemis on taimede ja vetikate ülesandeks muuta anorgaanilisi aineid orgaanilisteks ning fotosünteesi kaudu säilitada atmosfääri süsiniku ja hapniku tasakaalu. Ionsete vedelike tsütotoksilisust on uuritud erinevate vetikaliikide ja mõnede põllukultuuride osas. Nende vedelike peamine toksiline mõju avaldub taimede biomassi ja seemnete kasvu pärssimises. Lisaks on leitud, et ionsete vedelike sisaldus taimedes vähendab nende fotosünteesivõimet, sest taimedes toimub klorofüllisisalduse kahanemine seoses kloroplastide lagundamisega toksiliste ionsete vedelike poolt. Vetikate ja teiste taimede membraanstruktuure kahjustavad enim hüdrofoobsed pikkade alküülahelatega ioonised vedelikud ning nende vedelike koostises olevad aromaatsed katioonid nagu püridiinium ja imidasoolium. Samas on oluline tähelepanek see, et kui alküülahela pikkus on suurem kui C₁₀, siis hakkab ionsete vedelike toksilisus kahanema, sest sellised ioonised vedelikud eelistavad kõrgetel kontsentratsioonidel agregeeruda ning seetõttu väheneb nende biosaadavus keskkonnas. [3]



Joonis 4.1 Ionsete vedelike levi, bioakumuleerumine ja lagunemine keskkonnas. [3] IL – ioonne vedelik

Keskkonda sattunud ioonised vedelikud on muutumas potentsiaalseteks vee- ja pinnase saasteaineteks. Vette sattumisel toimub nende agregeerumine ja levi (Joonis 4.1), kus nad võivad adsorbeeruda mitte lahustunud orgaanilisele ainele, pinnasele ning setetele. Ioonsete vedelike kättesaadavus erinevatele elusorganismidele mõjub negatiivselt ökosüsteemile, samas vähendab võimalike õhuemissioonide teket asjaolu, et ioonsete vedelike lenduvus on nullilähedane. [3]

Ioonised vedelikud akumulereuvad keskkonda sattudes ka pinnasesse ja setetesse, kus peamised interaktsioonid hõlmavad van der Waalsi, elektrostaatilisi ning hüdrofoobseid interaktsioone ja katioonvahetust. Kõik need molekulaarsed interaktsioonid mõjutavad ioonsete vedelike sorptsiooniprotsessi pinnasesse ja setetesse. Hüdrofoobsetel katioonidel on ioonsete vedelike adsorptsioonil pinnasesse olulisem roll kui anioonidel. Hüdrofoobsemad ioonised vedelikud seotakse pinnase ja setetega tugevamini, samas kui hüdrofiilsematel ioonsetel vedelikel on pinnasesse sattudes kõrgem mobiilsus. Seega sõltub ioonsete vedelike põhjustatav pinnase- ja veesaaste nende ühendite hüdrofoobsusest. Lisaks suureneb ioonsete vedelike adsorptsioon pinnasesse katioonvahetuse, pH ning pinnases orgaanilise aine sisalduse suurenemisel. [3]

Mõned ioonised vedelikud omavad kõrget antimikroobset toimet, mis väljendub võimes lõhkuda rakumembraanide struktuuri. See võimaldab nende kasutamist antiseptikuna, biotsiididena või muude desinfitseerimisvahenditena. Selliste vedelike pinnasesse sattumisel on aga negatiivne mõju, sest nad kontakteeruvad mikroorganismidega ning toksilise toime tõttu häirivad muldade mikrobikooslust ja mitmekesisust, viies tasakaalust välja muldade tervisliku seisundi. Väiksemat tsütotoksilist mõju mikroorganismidele väljendavad ioonsete vedelike koostises olevad katioonid, mis on hüdrofiilsed, näiteks 3-hüdroksüpropüül ja 2-metoksüetüül on madalama toksilisusega kui $[C_4mim][Cl]$. Anioonide puhul kasvab toksilisus fluoriidi aatomite sisaldusega järgmises järjekorras: $[NTf_2]^- > [PF_6]^- > [BF_4]^- > [CF_3COO]^-$. [3] Vähemtoksilised on aminohapetel põhinevad anioonid. Lisaks on keskkonnasõbralikumad anioonid fosfori- ja väävlivabad taimeõlidest saadud rasvhapped nagu palmitaat. [3]

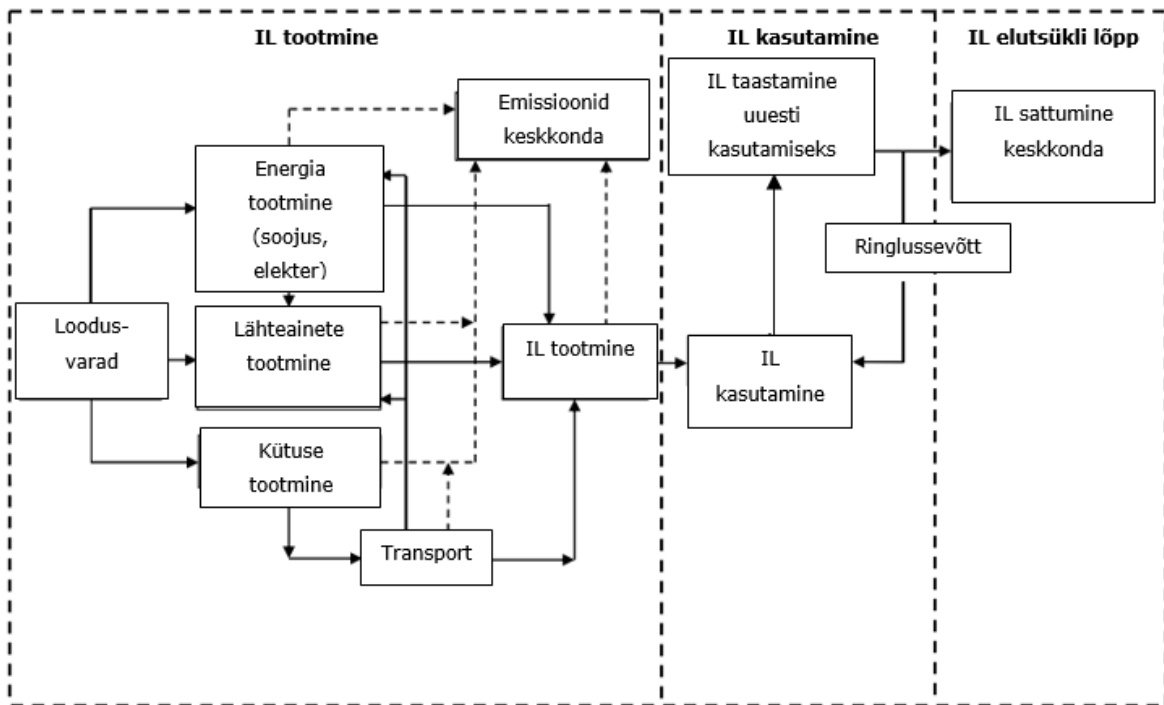
Ioonsete vedelike kasutamise suurenemine erinevates valdkondades tõstatab uusi probleemküsimusi seoses nende võimaliku toksilisuse ja ohtikkusega keskkonnale. Kajastatud on ka mõningaid mõjusid, mis tekivad ioonsete vedelike vabanemisel keskkonda. Tegemist on suhteliselt stabiilsete kemikaalidega, mille füüsikokeemilised omadused määravad ioonsete vedelike võimaliku leviku ulatuse. Hüdrofiilsed ioonised

vedelikud on keskkonda sattumisel mobiilse iseloomuga ja hüdrofoobsed ioonsed vedelikud adsorbeeruvad paremini pinnasesse, setetesse ning akumulereuvad efektiivsemalt erinevatesse elusorganismidesse. Vähemtoksilise keskkonnamõjuga on ionsete vedelike mitteamomaatsed katioonid, näiteks fosfoonium. [3]

4.2 Ionsete vedelike elutsükkel

Ühest küljest vaatleb varasem kirjandus ioonseid vedelikke keskkonnaaspektist jätkusuutlikutena seoses nende mittelenduvuse ja ringlussevõtu võimalustega, kuid teisest küljest nähakse paljusid neist jällegi vesikeskkonnale toksiliste ühenditena. Ionsete vedelike kohta on tehtud ka elutsükli analüüse (LCA). Eelnevalt tehtud LCA-l põhinevate uuringute peamiseks piiranguks on olnud see, et sageli ei ole arvestatud nende võimalike mõjudega, mis tekivad ionsete vedelike otsesel keskkonda sattumisel, sest paljud LCA hindamisvahendid, näiteks TRACI (*Tool for the Reduction and Assessment of Chemical and Other Environmental Impacts*) ei käsitle kõiki ionsete vedelike võimalikku toksilisust iseloomustavaid tegureid. [41]

Mehrkesch et al. [41] võrdlesid levinuimate ionsete vedelike keskkonnamõju erinevates elutsükli etappides nagu tootmine ja kasutamine. Funktsionaalse ühikuna kasutati 1 kg ionset vedelikku ning uuritud ioonsed vedelikud olid 1-butüül-3-metüülimidiasooliumbromiid [Bmim][Br], 1-butüül-3-metüülimidiasooliumkloriid [Bmim][Cl], 1-butüül-3-metüülimidiasooliumtetrafluoroboraat [Bmim][BF₄], 1-butüül-3-metüülimidiasooliumheksafluorofosfaat [Bmim][PF₆] ja 1-butüülpüridiiniumkloriid [BPy][Cl]. [41]



Joonis 4.2 Ioonsete vedelike LCA käsitusala [41] IL – ioonne vedelik

Ioonsete vedelike tootmisetapid sisaldavad toormaterjali kasutamist sisendina, emissioone, mis on seotud lähteainete, energia ja ioonsete vedelike tootmisega (Joonis 4.2). Andmed soojuse, elektri, transpordi ja kemikaalide tootmise kohta saadakse kasutades Ecoinvent andmebaasi või LCA jaoks mõeldud SimaPro tarkvara. Kõigis elutsükli etappides on tehtud eeldus, et ioonseid vedelikke kasutatakse USA-s. Ioonsete vedelike võimaliku toksilise keskkonnamõju hindamisel oli abiks USEtox mudel. [41]

Ioonsete vedelikud satuvad vesikeskkonda peamiselt reovee või juhuslike lekete kaudu. Oleks mõistlik eeldada, et erinevad tööstusettevõtted, kes ioonsete vedelike rakendusi uurivad, kasutavad nende vedelike reoveest eemaldamiseks vastavaid puhastusprotsesse, sest tegemist on nii hinna poolest kallimate lahustitega kui ka vedelikega, mida on võimalik üsna lihtsasti uuesti kasutamiseks taastada. Lenduvate orgaaniliste lahustite puhul eeldatakse tavaliselt, et 10% lahustist läheb kaduma suuremas osas õhuheitmete kaudu ning väiksemas osas veesaaste kaudu (<1%). Ioonsete vedelike kasutamisel aga välistab mittelenduvus õhuemissioonide esinemise ning tähelepanu all on potentsiaalse veesaaste tekkimine. Ioonsete vedelike maksimaalne vesikeskkonda eraldumise protsent on hinnanguliselt 2%. Arvestada tuleb erinevaid puhastustehnoloogiad ioonsete vedelike ringlussevõtuks, näiteks adsorptsioon aktiivsõega või erinevate soolade kasutamine. Uuritavas artiklis kasutatakse ioonsete vedeliku ringlussevõtuks väljasoolamismeetodit alumiiniumsoolade

abil ning sellise protsessi rakendamisel on paljude ionsete vedelike taastamise efektiivsus ligikaudu 96-98%. [41]

Uuritud LCA näitas, et võrreldes valitud ionsete vedelike vesikeskkonda sattumisega nende kasutusfaasi ajal, on mõju vesikeskkonnale toksilisuse aspektist lähtudes pea 10 korda kõrgem ionsete vedelike tootmisfaasis. See viitab edaspidisele vajadusele uurida lisaks minimaalse toksilisusega ionsete vedelike kasutamisele ka nende vedelike tootmise keskkonnaprofiili parandamist. [41]

Järgnevalt võrreldi ionsete vedelike LCA tootmisfaasis tekkivat keskkonnamõju nii energiakasutuse kui kemikaalide võimaliku eraldumise (lähteainete jt reaktiivide tootmine) seisukohast. Leiti, et suuremat mõju avaldab ionsete vedelike tootmisprotsessis tekkivate kemikaalide eraldumine. (Tabel 4.1) Uuritud viie ioonse vedeliku korral moodustab keskmine energiakasutusest tulenev ökotoksilisus 17% ning kemikaalide eraldumisest tekkiv ökotoksilisus 83% kogu arvestavast keskkonnamõjust tootmisfaasis. [41]

Tabel 4.1 Energia ja kemikaalide kasutamisest tuleneva ökotoksilisuse osakaal ionsete vedelike tootmisprotsessis [41]

Ioonne vedelik	Energiakasutusega seotud keskkonnamõju %	Kemikaalide kasutamisega seotud keskkonnamõju %
[Bmim][Br]	8	92
[Bmim][Cl]	20	80
[Bmim][BF ₄]	27	73
[Bmim][PF ₆]	21	79
[BPy][Cl]	8	92

Kuna ioonsed vedelikud koosnevad katioonidest ja anioonidest, saab nende tootmisel tekkiva keskkonnamõju jagada kaheks: katioonidega seotud mõju ning anioonidega seotud mõju. Erinevate ionsete vedelike tootmisel tekkiva keskkonnamõju jaotus on toodud Tabel 4.2. [Bmim][Br] puhul moodustab katiooni saamisprotsess arvestatavast keskkonnamõjust 13% ning ülejäänud ehk 87% moodustab aniooni saamine. Katiooni puhul on see 13% seotud metalliosakeste tekkimisega. Aniooni korral on kõrgem toksiline keskkonnamõju tingitud 3 kemikaali (bromobenseen, benseen ja 1,2-dibromobenseen) emissioonist. Järelikult on ionsete vedelike lähteainete tootmisel vaja alternatiivseid meetodeid. [Bmim][Cl] puhul on nii katioonide kui anioonide tootmisel üsna võrdne keskkonnamõju osakaal, kuid näiteks [BPy][Cl] puhul on katiooni saamisel tekkiv mõju (76% kogu arvestatavast mõjust) võrreldes aniooni

saamisega oluliselt suurem, sest püridiini tootmisel eraldub toksiline klooramiin. [Bmim][Br] ja [Bmim][Cl] uurides pandi tähele asjaolu, et kuigi need ioonsed vedelikud sisaldavad ühesugust katiooni ja sarnast halogeeniooni ning mõlemate vedelike sünteesiprotsess on üsna identne, siis esineb teatav erinevus nende tootmisel tekkinud ökotoksilisuse osas. Seda võib põhjendada 1-bromobutaani tootmisel tekkivate bromobenseeni emissioonidega, millel on ökotoksilisuse osas kõrgem osakaal kui klorobenseeni emissioonidel 1-klorobutaani tootmiseks. Sellised tulemused näitavad, et ionsete vedelike tootmisprotsessis võib tekkiv keskkonnamõju oluliselt erineda, isegi kui kasutada sarnaseid katioone ja anioone. [41]

Tabel 4.2 Ioonsete vedelike tootmisel tekkiva keskkonnamõju jaotus [41]

Ioonne vedelik	Ökotoksilisus (CTUe)	Reagendid	Emissioonid	Ökotoksilisus (CTUe)
[Bmim][Br]	48,3	1-metüülimidasool	metallid	6,1
		1-bromobutaan	benseen	2
			bromobenseen	38,6
			1,2-dibromobenseen	0,8
[Bmim][Cl]	16,4	1-metüülimidasool	metallid	7,7
		1-klorobutaan	benseen	1,2
			klorobenseen	6,4
			1,2-diklorobenseen	0,5
[BPy][Cl]	53,2	püridiin	klooramiin	40,5
		1-klorobutaan	benseen	1,2
			klorobenseen	6,7
			1,2-diklorobenseen	0,5

HCl on kasutusel 1-klorobutaani tootmiseks, mida läheb vaja ionsete vedelike, [Bmim][Cl] ja [BPy][Cl] saamisel. Tavaliselt kasutatakse selleks benseeni kloorimist, millel on kõrgem keskkonnamõju kui mõnedel teistel alternatiivsetel protsessidel nagu propüleeni reaktsioon klooriga või H₂ reaktsioon Cl₂-ga. [41]

Tabel 4.3 HCl erinevad tootmisviisid ja nende keskkonnamõju [41]

Protsess	Ökotoksilisus (CTUe)
Benseeni kloorimine	8,22
Propüleeni reaktsioon klooriga	0,027
H ₂ reaktsioon Cl ₂ -ga	0,553

Tuleviku uuringud ionsete vedelike keskkonnamõjude leevendamiseks peaksid sisaldama selliste sünteesi- ja puhastusetappide väljatöötamist, mis jälgiksid roheline keemia põhimõtteid, et keskkonnamõjud oleksid LCA läbiviimisel väiksemad. Arvesse tuleb võtta nii reaktsiooni saagise parandamise ja sünteesiprotsesside efektiivsemaks muutmist, uurida alternatiivseid ionsete vedelike lähteainete tootmisvõimalusi ning ionsete vedelike taaskasutamisel põhinevaid protsesse. Kuna ionsete vedelike rakendamine tööstuslikes protsessides on alles algusfaasis, on siinkohal elutsükli hindamisel väga oluline roll aitamaks vältida tahtmatut negatiivset keskkonnamõju erinevates elutsükli etappides. Lisaks saab LCA-d arvestada ühe osana ionsete vedelike disainimisel, et suunata teadlasi kasutama keskkonnasõbralikumaid variante. [41]

4.3 Ioonsete vedelikud roheline keemia seisukohast

Levinud põhjus, miks ioonseid vedelikke peetakse teiste orgaaniliste lahustite võimalikeks asendajateks tulevikus, on kõrge keemiline ja termiline stabiilsus ning mittelenduvus. Varasemalt on küll tähelepanu juhitud mõnede ionsete vedelike toksilisusele ja biolagundatavusega seotud probleemidele, kuid tihti ei arvestata kitsamat teemat uurides laiemat keskkonnamõju, näiteks sellist, mis hõlmab ionsete vedelike saamist enne lahustina kasutamist. Samas on oluline ka eraldi analüüsida keskkonnaprobleeme, mis on seotud ionsete vedelike sünteesi, ringlussevõtu ning biolagundatavusega. [1]

4.3.1 Ioonsete vedelike sünteesi probleemid

Ioonsete vedelikud on keerulise struktuuriga vedelikud, mille süntees hõlmab mitmesuguste keemiliste ühendite kasutamist ning etappe, mida võib mõnikord olla kordades rohkem kui teiste orgaaniliste lahustite sünteesil. [Emim][Cl] saamine viiakse läbi 22 erinevas etapis, [Emim][Tf₂N] juba 31 etapis, samas kui orgaanilise lahustina kasutatava heksaani süntees vaid ühte ning tetrahüdrofuraani süntees 8 etappi. ning heksLisaks ionsete vedelike sünteesil nii inimesele kui keskkonnale toksilisi lähteained, näiteks dialküülimidasooliumi sooli saadakse 1-metüülimidasooliumist, mis on söövitava toimega, mürgine ja raskesti biolagundatav. Sarnase toimega on püridiiniumi saamiseks kasutatav püridiin ning ammoniumi katiooni sisaldava ioonse vedeliku saamiseks kasutatav ammonium. Võrreldes

ioonsete vedelike anioonidega on kationide süntees keerukam. Erinevaid sünteesiprotsesse on üritatud keskkonnasõbralikemaks muuta biomassist saadavate lähteainete kasutamisel, kuid sellega ei ole lõppenud toksiliste ühendite kasutus lõplike ionsete vedelike saamisel. [1], [3]

4.3.2 Ionsete vedelike ringlussevõtu võimalused

Arvestades ionsete vedelike kallimat hinda, on lahusti korduvkasutamisel peale tööstusliku protsessi läbiviimist väga oluline roll. Üldiselt on ionsete vedelike ringlussevõtt üsna lihtsasti teostatav ning selleks saab kasutada ka keskkonnasõbralikke meetodeid. Lenduvate lahustunud ainete eraldamiseks kasutatakse destillatsooni, võttes arvesse ionsete vedelike madalat sulamistemperatuuri ja mittelenduvust. Destillatsiooni võib läbi viia nii vaakumaurustites kui kolonnides. Ionsete vedelike ringlussevõtul saab kasutada ka membraanprotsesse, mille eeliseks on pikk kasutusiga. Mikrofiltratsioon, nanofiltratsioon ja pöördosmoos võimaldavad taastada ligikaudu 80% töölahustina kasutusel olevast ionsest vedelikust ning lahusti regenereerimine ultrafiltratsiooni ja sellele järgneva elektrodialüüsiga saab taastada umbes 96% lahustist. [1]

4.3.3 Ionsete vedelike biolagundatavus

Rohelise keemia 10. põhiprintsiip väljendab, et kemikaalid peavad olema loodud nii, et oleks võimaldatud nende lagunemine kahjututeks lagunemissaadusteks. Biolagunemine on protsess, mis hõlmab orgaaniliste molekulide lagunemist biomassiks või anorgaanilisteks ühenditeks protsessi saadused on süsihappegaas ja vesi. Paljud uuringud viitavad ionsete vedelike madalale biolagundatavusele või mittebiolagundatavusele ning peamiselt on see seotud kõrvalahelate pikkuse ja funktsionaalrühmadega. Ionsete vedelike biolagundatavust määratakse aeroobsetes tingimustes, kuid seda mehhanismi on väga vähe uuritud. [1]

On teada, et ionsete vedelike pikemad kõrvalahelad soodustavad biolagundatavust, kuid sellel väitel puudub lõpmatu kehtivus, sest teisest küljest tähendab pikem alküülahel ka vedeliku toksiliste omaduste suurenemist. Võrreldes aprotiiliste ionsete vedelikega on protiiliste ionsete vedelike biolagundatavus vees parem nende mõnevõrra lihtsama ehituse tõttu. Kergesti biolagundatavad on ioonsed vedelikud, mis põhinevad aminohapetel, alkoholidel, koliinil või orgaanilistel hapetel. [1]

JÄRELDUSED

Käesoleval bakalaureusetöö peamiseks eesmärgiks oli koostada kirjandusülevaade ionsete vedelike omadustest, kasutamisest ning keskkonnamõjudest.

Ionsed vedelikud on soolad, mis on temperatuuril alla 100°C vedelas olekus. Ionsed vedelikud jagunevad prootilisteks ja aprootilisteks. Prootilised ionsed vedelikud moodustuvad Brønsted'i happe ja Brønsted'i aluse vahelise neutralisatsioonireaktsiooni tulemusena, kus toimub prootoni ülekande happelt alusele. Aprootilised ionsed moodustavad ühe suurima ionsete vedelike grupi, need vedelikud happelist prootonit ei sisalda. Näitena kuuluvad sinna alla mitmed imidasooliumil põhinevad soolad.

Koostatud kirjandusülevaate põhjal saab teha järgmised järeldused:

- Ionsete vedelike iseloomulik tunnus, mis toetab nende jätkusuutlikku põhimõtet, on väga madal lenduvus. Madalamatel temperatuuridel on paljude ionsete vedelike aururõhk nullilähedane, kuid seda nulliga võrdsustada ei saa.
- Ionseid vedelikke iseloomustavad eelkõige kujundatavad füüsikalised omadused nagu madal lenduvus, kõrge termiline stabiilsus, viskoossus ja tihedus. Need omadused sõltuvad eelkõige ionse vedeliku struktuurist ning anioonidest ja katioonidest.
- Ionsetes vedelikes saab katioonide ja anioonide kombinatsiooni muuta ning seeläbi modifitseerida omadusi. Anioonid määravad ionse vedeliku õhu- ja veetundlikkuse, katioonidest sõltub sulamistemperatuur ja orgaaniline lahustuvus. Seega on võimalus valida konkreetseks kasutusotstarbeks vajalike omadustega ionse vedelik.
- Kõige kaasaegsemad ionsed vedelikud on unikaalsete bioloogiliste omadustega soolad. Kohaldatavad bioloogilised omadused on antibakteriaalsus ja lokaalanesteetiline toime. Uusima põlvkonna ionsed vedelikud põhinevad hüdrofoobsetel ja veelgi stabiilsematel anioonidel nagu amino- ja orgaanilised happed, alküülfosfaadid ja -sulfaadid ning katioonidel nagu koliin. Eelised võrreldes eelnevate põlvkondade ionsete vedelikega on katioonide ja anioonide biolagundatavus, lihtne kättesaadavus ja madalam toksilisus.
- Ionsete vedelike kasutamise suurenemine erinevates valdkondades tõstatab uusi probleemküsimusi seoses nende võimaliku toksilisuse ja ohtikkusega keskkonnale.
- On teada, et ionsete vedelike pikemad kõrvalahelad soodustavad biolagundatavust, kuid teisest küljest tähendab pikem alküülahel ka vedeliku

toksiliste omaduste suurenemist. Võrreldes aprootiliste ionsete vedelikega on prootiliste ionsete vedelike biolagundatavus vees parem nende mõnevõrra lihtsama ehituse tõttu. Kergesti biolagundatavad on ioonsed vedelikud, mis põhinevad aminohapetel, alkoholidel, koliinil või orgaanilistel hapetel.

- Keskkonda sattunud ioonsed vedelikud on muutumas potentsiaalseteks vee- ja pinnase saasteaineteks. Vette sattumisel toimub nende agregeerumine ja levi, vedelike kättesaadavus erinevatele elusorganismidele mõjub negatiivselt ökosüsteemile, samas vähendab võimalike õhuemissioonide teket asjaolu, et ionsete vedelike lenduvus on nullilähedane.
- Ionsete vedelike näol on tegemist suhteliselt stabiilsete kemikaalidega. Hüdrofiilsed ioonsed vedelikud on keskkonda sattumisel mobiilse iseloomuga ja hüdrofoobsed ioonsed vedelikud adsorbeeruvad paremini pinnasesse, setetesse ning akumulerevad efektiivsemalt erinevatesse elusorganismidesse. Vähemtoksilise keskkonnamõjuga on ionsete vedelike mittearomaatsed katioonid, näiteks fosfoonium.
- Aminohapetel põhinevad anioonidega ühendid on väiksema toksilisusega. Lisaks on keskkonnasõbralikumad anioonid ka fosfori- ja väävlivabad taimeõlidest saadud rasvhapped nagu palmitaat.
- Ioonsed vedelikud on keerulise struktuuriga vedelikud, mille süntees hõlmab erinevate keemiliste ühendite kasutamist ning etappe, mida võib olla kordades rohkem kui teiste orgaaniliste lahustite sünteesil. Võrreldes ionsete vedelike anioonidega on katioonide süntees keerukam. Erinevaid sünteesiprotsesse on üritatud keskkonnasõbralikemaks muuta biomassist saadavate lähteainete kasutamisel, kuid sellega ei ole lõppenud toksiliste ühendite kasutus lõplike ionsete vedelike saamisel.
- Ionsete vedelike keskkonnamõjude leevendamiseks tuleb välja töötada sellised sünteesi- ja puhastusprotsessid, mis jälgiksid roheline keemia põhimõtteid, et keskkonnamõjud oleksid väiksemad. Arvesse tuleb võtta nii reaktsiooni saagise parandamise ja sünteesiprotsesside efektiivsemaks muutmist, uurida alternatiivseid ionsete vedelike lähteaineid ning ionsete vedelike taaskasutamisel põhinevaid protsesse.
- Arvestades ionsete vedelike kõrget hinda, on nende korduvkasutamisel väga oluline roll. Üldiselt on ionsete vedelike ringlussevõtt üsna lihtsasti teostatav ning selleks saab kasutada ka keskkonnasõbralikke meetodeid.

KOKKUVÕTE

Käesoleva bakalaureusetöö eesmärk oli koostada kirjanduse põhjal ülevaade ionsete vedelike ehitusest, tähtsamatest omadustest, kasutamisest ning keskkonnamõjudest. Ionset vedelikke peetakse lahustiteks, mis oma kasulike omaduste tõttu võiksid asendada teisi toksilisi orgaanilisi lahusteid, kuid selleks, et neid võimaliku alternatiivina käsitleda, on keskkonnamõjude uurimine tähtis.

Ionsete vedelike puhul on tegemist kationidest ja anioonidest koosnevate sooladega mis on temperatuuril alla 100°C või vahel ka toatemperatuuril vedelas olekus. Nende eeliseks teiste orgaaniliste lahustite ees on võimalus kombineerida erinevaid katioone ja anioone vastavalt sellele, milliste omadustega ionset vedelikku soovitakse ning seega on ka võimalike lahustite arv suurem. Ionsetel vedelikel on väga madal aururõhk ja lenduvus. Paljud neist on ka kõrge termilise stabiilsusega, mistõttu on ionsed vedelikud oma omaduste tõttu kasutatud leidnud näiteks aseotroopsete segude lahutamisel, plastide ringlussevõtul tselluloosi lahustamisel ning erinevate ravimite tootmisel. Potentsiaali nähakse ka ionsete vedelike kasutamisel faasimuutusmaterjalidena soojusenergia salvestamisel.

Ionsete vedelike keskkonnamõju on vähe uuritud. Oluline märkida, et paljude ionsete vedelike puhul on tegemist toksiliste ühenditega ning nad võivad keskkonda sattuda peamiselt reovee kaudu. Ionsed vedelikud on stabiilsed kemikaalid, mille hüdrofiilne või hüdrofoobne struktuur soodustab vastavalt levi keskkonnas ning nende adsorbeerumist pinnasesse, setetesse ning akumulierumist elusorganismidesse. Ionsete vedelike elutsükli põhjalikum hindamine on alles välja kujunemas. Siiski annab käsitletud LCA märku sellest, et keskkonnamõjude minimeerimiseks on tarvis väljatöötada uusi ionsete vedelike sünteesimisvõimalusi, sest võrreldes teiste orgaaniliste lahustitega võib ionsete vedelike süntees mõnikord sisaldada kordades rohkem erinevaid etappe, mis sisaldavad toksiliste kemikaalide kasutamist. Ionsete vedelike kasutamist tööstuslikes protsessides soodustab ringlussevõtt, kuid negatiivse keskkonnamõjuga on jällegi paljude levinud soolade madal või mittebioloogilise lagunemise kiirus.

Ionsete vedelike edaspidised uuringud võiksid keskenduda sellele, kuidas toota nende kasutamiseks keskkonnasõbralikuimaid lähteaineid. Lisaks ei ole täpsemalt kajastatud ionsete vedelike mõju inimese tervisele ega põhjalikumaid probleeme seoses nende tekitatava veereostusega. Kvaliteetsemad ja täpsemad ionsete vedelike keskkonnamõjude hinnangud aitavad paremini mõista, kas tegemist on jätkusuutlike materjalidega, sest varasemalt tehtud uuringud seda kinnitanud ei ole.

SUMMARY

Ionic Liquids, their Properties and Impact on the Environment

The aim of this bachelor's thesis was to compile an overview of ionic liquids, their structure, properties and impact on the environment. Ionic liquids are often considered as solvents that could replace other toxic organic solvents due to some of their beneficial properties but in order to consider them as a possible alternative, environmental impact studies are of great importance.

Ionic liquids are liquid salts that are composed of ions. Ionic liquids usually remain in liquid state at temperatures below 100°C or even at room temperature. They are known as designer solvents which means there is a possibility to combine different cations and anions to get a desired solvent. Ionic liquids have low vapour pressure and they are therefore non-volatile. Most of them have high thermal stability which is why they are found useful in many applications such as catalytic processes, solvent chemistry and in thermal energy storage as phase change materials.

The understanding of the impact, that ionic liquids have on the environment, is currently lacking. It is important to note that many ionic liquids are toxic compounds that can mainly be released to the environment through wastewater discharge. More comprehensive life cycle assessments of ionic liquids are emerging. However, the discussed LCA indicates that it is necessary to develop new environmentally friendly ways of synthesizing ionic liquids in order to minimize the environmental impact. Ionic liquid synthesis often involves significant amount of different steps involving the use of toxic chemicals and their possible release to the environment. Although there are many ways of recycling ionic liquids, the low biodegradability of these salts remains a problem.

Future research on this topic should focus on producing more environmentally friendly starting materials used in the synthesis of ionic liquids. Higher-quality assessments of the environmental impacts of ionic liquids will contribute to a better understanding whether these materials are really sustainable.

KASUTATUD KIRJANDUSE LOETELU

- [1] S. S. de Jesus and R. Maciel Filho, "Are ionic liquids eco-friendly?," *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 157. Elsevier Ltd, Apr. 01, 2022. doi: 10.1016/j.rser.2021.112039.
- [2] A. J. Greer, J. Jacquemin, and C. Hardacre, "Industrial Applications of Ionic Liquids," *Molecules*, vol. 25, no. 21. MDPI, Nov. 01, 2020. doi: 10.3390/molecules25215207.
- [3] P. Wei *et al.*, "Emerging impacts of ionic liquids on eco-environmental safety and human health," *Chemical Society Reviews*, vol. 50, no. 24. Royal Society of Chemistry, pp. 13609–13627, Dec. 21, 2021. doi: 10.1039/d1cs00946j.
- [4] M. M. S. Dinari, "Ionic Liquids as Green Solvents: Progress and Prospects," in *Green Solvents II*, Iran: Springer Science+Business Media Dordrecht, 2012, p. 5.
- [5] T. Welton, "Ionic liquids: a brief history," *Biophysical Reviews*, vol. 10, no. 3. Springer Verlag, pp. 691–706, Jun. 01, 2018. doi: 10.1007/s12551-018-0419-2.
- [6] H. Mahdavi, S. J. D. Smith, X. Mulet, and M. R. Hill, "Practical considerations in the design and use of porous liquids," *Materials Horizons*, vol. 9, no. 6. Royal Society of Chemistry, pp. 1577–1601, Mar. 24, 2022. doi: 10.1039/d1mh01616d.
- [7] A. Vashchuk, A. M. Fainleib, O. Starostenko, and D. Grande, "Application of ionic liquids in thermosetting polymers: Epoxy and cyanate ester resins," *Express Polym Lett*, vol. 12, no. 10, pp. 898–917, Oct. 2018, doi: 10.3144/expresspolymlett.2018.77.
- [8] E. M. S. Kianfar, "Ionic Liquids: Properties, Application, and Synthesis," *Fine Chemical Engineering*, pp. 22–31, Dec. 2020, doi: 10.37256/fce.212021693.
- [9] N. A. Noorhisham *et al.*, "Characterisation techniques for analysis of imidazolium-based ionic liquids and application in polymer preparation: A review," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 326. Elsevier B.V., Mar. 15, 2021. doi: 10.1016/j.molliq.2021.115340.
- [10] Y. Zuo, J. Lv, N. Wei, X. Chen, and J. Tong, "Effect of anions and cations on the self-assembly of ionic liquid surfactants in aqueous solution," *J Mol Liq*, vol. 375, Apr. 2023, doi: 10.1016/j.molliq.2023.121342.
- [11] Y. Zhang and E. J. Maginn, "Molecular Dynamics Study of The Effect of Alkyl Chain Length on Melting Points of [C n M IM][P F 6] Ionic Liquids," 2014.

- [12] C. Castillo, E. Chenard, M. Zeller, N. Hatab, P. F. Fulvio, and P. C. Hillesheim, "Examining the structure and intermolecular forces of thiazolium-based ionic liquids," *J Mol Liq*, vol. 327, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2020.114800.
- [13] Q. Yan *et al.*, "Synthesis, characterization and catalytic application of novel ionic liquids based on thiazolium cation," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 204. Elsevier, pp. 156–161, 2015. doi: 10.1016/j.molliq.2015.01.016.
- [14] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, and R. D. Rogers, "Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation," *Green Chemistry*, pp. 156–164, 2001.
- [15] E. M. Morais, "Synthesis of protic ionic liquids Challenges and solutions for the synthesis of pure compounds," 2022.
- [16] T. L. Greaves and C. J. Drummond, "Protic Ionic Liquids: Evolving Structure-Property Relationships and Expanding Applications," *Chemical Reviews*, vol. 115, no. 20. American Chemical Society, pp. 11379–11448, Oct. 28, 2015. doi: 10.1021/acs.chemrev.5b00158.
- [17] T. Yasuda and M. Watanabe, "Protic ionic liquids: Fuel cell applications," *ResearchGate*, 2013.
- [18] H. Baaqel, J. P. Hallett, G. Guillén-Gosálbez, and B. Chachuat, "Sustainability Assessment of Alternative Synthesis Routes to Aprotic Ionic Liquids: The Case of 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate for Fuel Desulfurization," *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 10, no. 1, pp. 323–331, Jan. 2022, doi: 10.1021/acssuschemeng.1c06188.
- [19] B. Kudłak, K. Owczarek, and J. Namieśnik, "Selected issues related to the toxicity of ionic liquids and deep eutectic solvents—a review," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 22, no. 16, pp. 11975–11992, Aug. 2015, doi: 10.1007/s11356-015-4794-y.
- [20] J. Kadokawa, *Ionic Liquids - New Aspects for the Future*. 2013. [Online]. Available: <https://www.intechopen.com/books/3178>
- [21] K. Ghandi, "A Review of Ionic Liquids, Their Limits and Applications," *Green and Sustainable Chemistry*, vol. 04, no. 01, pp. 44–53, 2014, doi: 10.4236/gsc.2014.41008.
- [22] J. O. Valderrama and R. A. Campusano, "Melting properties of molten salts and ionic liquids. Chemical homology, correlation, and prediction," *Comptes Rendus Chimie*, vol. 19, no. 5, pp. 654–664, May 2016, doi: 10.1016/j.crci.2016.02.002.

- [23] P. Wassersheid and W. Keim, "Ionic Liquids - New 'Solutions' for Transition Metal Catalysis," 2000, [Online]. Available: https://library.uoh.edu.iq/admin/ebooks/89773-ionic_liquids_new_solutions.pdf
- [24] F. Philippi and T. Welton, "Targeted modifications in ionic liquids - From understanding to design," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 23, no. 12, pp. 6993–7021, Mar. 2021, doi: 10.1039/d1cp00216c.
- [25] A. M. Helmenstine, "What Is a Volatile Substance in Chemistry?," Jul. 03, 2019. <https://www.thoughtco.com/definition-of-volatile-604685> (accessed May 05, 2023).
- [26] P. Flowers, K. Theopold, R. Langley, and W. R. Robinson, "Phase transitions," in *Chemistry 2e*, 2019. [Online]. Available: <https://openstax.org/books/chemistry-2e/pages/10-3-phase-transitions>
- [27] S. Ravula, N. E. Larm, M. A. Mottaleb, M. P. Heitz, and G. A. Baker, "Vapor pressure mapping of ionic liquids and low-volatility fluids using graded isothermal thermogravimetric analysis," *ChemEngineering*, vol. 3, no. 2, pp. 1–12, Jun. 2019, doi: 10.3390/chemengineering3020042.
- [28] D. Santos, M. Santos, E. Franceschi, C. Dariva, A. Barison, and S. Mattedi, "Experimental Density of Ionic Liquids and Thermodynamic Modeling with Group Contribution Equation of State Based on the Lattice Fluid Theory," *J Chem Eng Data*, vol. 61, no. 1, pp. 348–353, Jan. 2016, doi: 10.1021/acs.jced.5b00592.
- [29] R. R. Hawker, R. S. Haines, and J. B. Harper, "VARIATION OF THE CATION OF IONIC LIQUIDS: THE EFFECTS ON THEIR PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES AND REACTION OUTCOME," 2016. Accessed: May 05, 2023. [Online]. Available: https://www.soc.chim.it/sites/default/files/ths/18/chapter_6.pdf
- [30] F. Yan, W. He, Q. Jia, Q. Wang, S. Xia, and P. Ma, "Prediction of ionic liquids viscosity at variable temperatures and pressures," *Chem Eng Sci*, vol. 184, pp. 134–140, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.ces.2018.03.044.
- [31] E. Boli, T. Katsavrias, and E. Voutsas, "Viscosities of pure protic ionic liquids and their binary and ternary mixtures with water and ethanol," *Fluid Phase Equilib*, vol. 520, Oct. 2020, doi: 10.1016/j.fluid.2020.112663.
- [32] C. Xu and Z. Cheng, "Thermal stability of ionic liquids: Current status and prospects for future development," *Processes*, vol. 9, no. 2. MDPI AG, pp. 1–36, Feb. 01, 2021. doi: 10.3390/pr9020337.
- [33] S. Brahma and R. L. Gardas, "Effect of alkyl chain length and temperature on volumetric, acoustic and apparent molar properties of pyrrolidinium based ionic liquids in acetonitrile," *J Mol Liq*, vol. 348, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.molliq.2021.118067.

- [34] N. V. Plechkova and K. R. Seddon, "Applications of ionic liquids in the chemical industry," *Chemical Society Reviews*, vol. 37, no. 1, pp. 123–150, 2008. doi: 10.1039/b006677j.
- [35] N. Nasirpour, M. Mohammadpourfard, and S. Zeinali Heris, "Ionic liquids: Promising compounds for sustainable chemical processes and applications," *Chemical Engineering Research and Design*, vol. 160. Institution of Chemical Engineers, pp. 264–300, Aug. 01, 2020. doi: 10.1016/j.cherd.2020.06.006.
- [36] E. Boli, E. Dimou, and E. Voutsas, "Separation of the isopropanol-water azeotropic mixture using ionic liquids," *Fluid Phase Equilib*, vol. 456, pp. 77–83, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.fluid.2017.10.003.
- [37] I. Sarbu and C. Sebarchievici, "A comprehensive review of thermal energy storage," *Sustainability (Switzerland)*, vol. 10, no. 1. MDPI, Jan. 14, 2018. doi: 10.3390/su10010191.
- [38] S. L. Piper, M. Kar, D. R. MacFarlane, K. Matuszek, and J. M. Pringle, "Ionic liquids for renewable thermal energy storage – a perspective," *Green Chemistry*, vol. 24, no. 1, pp. 102–117, Jan. 2022, doi: 10.1039/d1gc03420k.
- [39] Embassy of the Kingdom of the Netherlands in Switzerland, "Circular PET Recycling." 2015. [Online]. Available: <https://www.facebook.com/watch/?v=549306725223012>
- [40] A. R. Abouelela, S. Y. Tan, G. H. Kelsall, and J. P. Hallett, "Toward a Circular Economy: Decontamination and Valorization of Postconsumer Waste Wood Using the ionoSolv Process," *ACS Sustain Chem Eng*, vol. 8, no. 38, pp. 14441–14461, Sep. 2020, doi: 10.1021/acssuschemeng.0c04365.
- [41] A. Mehrkesh and A. T. Karunanithi, "Life-Cycle Perspectives on Aquatic Ecotoxicity of Common Ionic Liquids," *Environ Sci Technol*, vol. 50, no. 13, pp. 6814–6821, Jul. 2016, doi: 10.1021/acs.est.5b04721.

LISAD

Tabel L.1. Mõnede ioonsete vedelike aururõhud erinevatel temperatuuridel ning aururõhu sõltuvus alküülahela pikkusest [27]

Ioonne vedelik	Temperatuur (K)	Proovi maht, mg	Aururõhk, Pa
[C ₄ mIm][Br]	373,15	81,7	0,0837 ± 0,01
	393,15	81,2	0,1292 ± 0,02
	413,15	84,2	0,7746 ± 0,10
	433,15	83,1	4,0454 ± 0,40
[C ₄ mIm][BF ₄]	463,15	44,9	0,0837 ± 0,01
	483,15	43,9	0,4185 ± 0,06
	503,15	46,4	0,9310 ± 0,11
	523,15	45,1	3,1861 ± 0,33
[C ₄ mIm][PF ₆]	463,15	61,6	0,0837 ± 0,01
	483,15	55,4	0,1292 ± 0,02
	503,15	51,3	0,3689 ± 0,05
	523,15	49,0	0,7746 ± 0,10
[C ₄ mIm][TfO]	483,15	83,1	0,0399 ± 0,00
	503,15	82,6	0,1757 ± 0,02
	523,15	83,8	0,6202 ± 0,08
[C ₄ mIm][Tf ₂ N]	463,15	91,2	0,1497 ± 0,02
	483,15	91,0	0,2523 ± 0,04
	503,15	90,0	0,9834 ± 0,12
	523,15	89,4	2,0647 ± 0,23
[C ₆ mIm][Tf ₂ N]	463,15	83,5	0,0863 ± 0,01
	483,15	86,4	0,2109 ± 0,03
	503,15	88,5	0,4684 ± 0,06
	523,15	88,1	2,0647 ± 0,23
[C ₃ mPy][Tf ₂ N]	463,15	89,7	0,0045 ± 0,00
	483,15	89,7	0,0292 ± 0,00
	503,15	90,3	0,0821 ± 0,01
	523,15	89,3	0,2005 ± 0,03
[C ₄ mPy][Tf ₂ N]	473,15	21,7	0,0155 ± 0,00
	493,15	20,7	0,0837 ± 0,01
	513,15	21,7	0,0837 ± 0,01
	533,15	23,4	0,3198 ± 0,04
	553,15	24,9	0,8265 ± 0,11
[C ₆ mPy][Tf ₂ N]	463,15	83,7	0,0120 ± 0,00
	483,15	83,0	0,0224 ± 0,00
	503,15	83,8	0,0837 ± 0,01
	523,15	83,8	0,2712 ± 0,04