



ESCUELA DE DOCTORADO  
INTERNACIONAL DE LA USC

Tamara  
Teijeira Pernas

Tesis doctoral

Propiedades térmicas de  
líquidos iónicos para  
aplicaciones en ingeniería  
sostenible

Santiago de Compostela, 2024

TESIS DOCTORAL

**PROPIEDADES TÉRMICAS DE  
LÍQUIDOS IÓNICOS PARA  
APLICACIONES EN ENERGÍA  
SOSTENIBLE**

Autor

Tamara Teijeira Pernas

Directores: María Villanueva López

Juan José Parajó Vieito

Tutor/a: María Villanueva López

## AGRADECIMIENTOS

Quixera comezar dando o meu agradecemento a toda a xentiña que estivo comigo ó longo dos anos que estiven traballando na tese.

En primeiro lugar, e de xeito moi especial, ós meus titores María e Jujo por axudarme tanto e facer de compañeiros, apoio e amigos. Tamén me gustaría agradecer co mesmo agarimo a Pepi, por estar sempre aí.

Quero recordar a todos eses compañeiros e compañeiras cos que compartín o tempo que estiven no grupo de investigación (Pepa, Félix, Inés, Tere, Queta, María, Luis, Xurxo e José), e agradecerlles o seu traballo e o tempo que compartimos na facultade. Tamén a Jacobo por acollerme en Ourense. Sen estas persoas que gardo no recordo esta tese non sería posible.

Gustaríame tamén ter unhas palabras para os meus compañeiros, compañeiras, amigos e amigas do IES María Sarmiento, e en especial ó meu queridísimo departamento de automoción (ós de sempre, ós novos e ós que xa marcharon), xa que sen o seu apoio e comprensión non sería capaz de poder rematar este traballo.

Agradecerlles ás miñas pícaras Laura, Susana, Vanessa, Nilda e Olga, por ser as miñas amigas de toda a vida.

E sobre todo, agradecer á miña familia o seu apoio incondicional. A miña nai por todos os días que me regalou e me regala, e por ser sen dúbida a mellor nai do mundo. A miña madiña e meu padriño por ser moito mellor que uns pais para todas. A Naza e Bea por ser as mellores irmás, compañeiras e amigas que puiden ter. A Emilio e ós meus sobriños favoritos María e Manu, que sempre están aí para axudarme en todo. Gracias a todos e todas por soportarme e non tolear pola miña culpa (faltou pouco).

E como non, agradecerlles ás persoas que máis sofren e aguantan todas as liadas nas que me meto. Gracias a Eliot e Élan por entenderme e quererme como son. Sodes todo para min. Gracias a Yoni porque sen a túa axuda si que non sería posible nada. Gracias por seguir alucinando co que somos capaces de facer e conseguir. A estrela que os dous eliximos, vainos alumando ben o camiño... gracias por todos anos que pasamos e os que quedan por vir.

Finalmente, dedico esta tese a quen me acompañou sempre e seguirá comigo para sempre. Papá, vémonos no próximo soño.

## RESUMEN

Esta tesis se centra en la caracterización experimental de un amplio y variado conjunto de líquidos iónicos puros para su uso en el almacenamiento de energía térmica. La elección de los LIs tiene su origen en la necesidad de realizar un estudio sistemático que abarque distintos aspectos de su comportamiento y propiedades, proporcionando una visión integral sobre su viabilidad como PCMs o aditivos sostenibles. Para ello, se han seleccionado compuestos que permitieron analizar el efecto del catión y del anión en las propiedades finales de los líquidos, lo cual es crucial a la hora de la selección de un material para una aplicación concreta.

El objetivo principal de esta tesis ha sido evaluar el potencial de estos materiales como medios de almacenamiento térmico mediante la determinación de su rango líquido y capacidad calorífica. Para ello, se han empleado técnicas de análisis térmico, como la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis termogravimétrico (TGA), que han permitido obtener información clave sobre su estabilidad térmica, transiciones de fase y calor específico en un amplio rango de temperaturas. Los resultados obtenidos proporcionan una base sólida para el diseño de sistemas avanzados de almacenamiento térmico basados en líquidos iónicos, contribuyendo al desarrollo de tecnologías energéticas más eficientes y sostenibles.

## ÍNDICE

Agradecimientos	i
Resumen	ii
<b>1. INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>1.1. CONTEXTO</b>	<b>3</b>
<b>1.2. ACUMULACIÓN DE ENERGÍA TÉRMICA</b>	<b>5</b>
<b>1.3. LÍQUIDOS IÓNICOS</b>	<b>7</b>
<b>1.3.1. Clasificación</b>	<b>8</b>
<b>1.3.2. Aplicaciones</b>	<b>9</b>
<b>1.3.2.1. Transiciones de fase y aplicabilidad en sistemas TES</b>	<b>10</b>
<b>1.4. MARCO</b>	<b>11</b>
<b>2. OBJETIVOS</b>	<b>12</b>
<b>3. MATERIAL Y MÉTODOS</b>	<b>14</b>
<b>3.1. CONTEXTO</b>	<b>16</b>
<b>3.2. MATERIALES</b>	<b>16</b>
<b>3.3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES</b>	<b>22</b>
<b>3.3.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)</b>	<b>22</b>
<b>3.3.1.1. Procedimiento experimental. Determinación de las temperaturas de transición</b>	<b>22</b>
<b>3.3.2. Termogravimetría (TG)</b>	<b>23</b>
<b>3.3.2.1. Procedimiento experimental</b>	<b>27</b>
<b>3.3.2.2. Análisis cinético dinámico</b>	<b>29</b>
<b>3.3.2.2.1. Métodos de isoconversión</b>	<b>30</b>
<b>3.3.2.2.1.1. Método de Friedman</b>	<b>30</b>
<b>3.3.2.2.1.2. Método de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)</b>	<b>31</b>
<b>3.3.2.2.1.3. Método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO)</b>	<b>31</b>
<b>3.3.2.2.1.4. Método de Kissinger</b>	<b>31</b>
<b>3.3.2.3. Análisis cinético isoterma</b>	<b>32</b>
<b>3.3.3. Determinación de calores específicos y capacidades caloríficas molares</b>	<b>33</b>
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>36</b>
<b>4.1. DETERMINACIÓN DE TRANSICIONES DE FASE MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)</b>	<b>38</b>
<b>4.1.1. Familia de LIs de amonio con anión nitrato común</b>	<b>44</b>
<b>4.1.2. LIs con catión común EEA<sup>m</sup></b>	<b>46</b>
<b>4.1.3. Familia de LIs de piridinius con anión común TFSI</b>	<b>47</b>
<b>4.1.4. LIs con anión común OTf</b>	<b>47</b>
<b>4.1.5. LIs con catión común C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Im</b>	<b>48</b>
<b>4.1.6. LIs con catión común C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im</b>	<b>49</b>
<b>4.1.7. LIs con anión común TFSI e igual ramificación en el catión</b>	<b>49</b>

4.1.8. LIs con anión común FAP y distinto catión	50
4.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO	50
4.2.1. Efecto de la velocidad de calentamiento	58
4.2.2. Estabilidad térmica “a largo plazo”	59
4.2.3. Análisis cinético isoterma	63
4.2.4. Temperatura máxima de operación (MOT)	64
4.2.5. Análisis cinético dinámico	67
4.3. RANGO LÍQUIDO	76
4.4. DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD CALORÍFICA MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	78
4.4.1. LIs próticos	79
4.4.2. LIs apróticos	83
4.4.2.1.LIs basados en anión TFSI	84
4.4.2.2.LIs de la familia imidazolio	85
4.4.2.3.LIs basados en pirrolidinio y fosfonio	89
4.4.3. Capacidad calorífica volumétrica	92
4.4.4. Efecto de la absorción de agua atmosférica en la capacidad calorífica específica, molar y volumétrica	93
5. CONCLUSIONES	97
6. REFERENCIAS	101

# **1. INTRODUCCIÓN**


## 1. INTRODUCCIÓN

En este capítulo se recoge el análisis de los resultados obtenidos mediante estas tres técnicas. Todos ellos ya se han publicado en revistas del *Journal Citation Report*, todas ellas en el primer cuartil de su categoría en el año de la publicación:

1. J. J. Parajó<sup>1,2</sup>, P. Vallet<sup>1</sup>, M.J. Guimarey<sup>1,3</sup>, A. Santiago<sup>1</sup>, T. Teijeira<sup>1</sup>, A. Amigo<sup>4</sup>, L.M. Varela<sup>1</sup>, J. Salgado<sup>1</sup>, M. Villanueva<sup>1</sup>; Thermophysical properties of n-alkyl-ammonium nitrate ionic liquids (n = 2,3,4) pure and water saturated for energy applications. Ed. Springer. *J Therm Anal Cal.* **2023**, 148, 6699-6714. <https://doi.org/10.1007/s10973-023-12194-1>. Factor de impacto (2023): 3. Posición en la categoría Termodinámica (2023): 21/78.
  1. Grupo de Nanomateriais, Fotónica e Materia Branda, Departamentos de Física Aplicada y Física de Partículas, Universidade de Santiago de Compostela, Campus Vida S/N, 15782 Santiago de Compostela, Spain
  2. Departamento de Química e Bioquímica, CIQUP Centro de Investigación em Química da Universidade do Porto, Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre, 4169-007 Porto, Portugal
  3. Department of Design and Engineering, Faculty of Science and Technology, Bournemouth University, Poole, Dorset BH12 5BB, UK
  4. Grupo de Propiedades Termofísicas e Superficiais de Líquidos, Departamento de Física Aplicada, Universidade de Santiago de Compostela, Campus Vida S/N, 15782 Santiago de Compostela, Spain
2. M. Villanueva<sup>1</sup>, P. Vallet<sup>1</sup>, T. Teijeira<sup>1</sup>, A. Santiago-Alonso<sup>1</sup>, A. Amigo<sup>2</sup>, E. Tojo<sup>3</sup>, L. M. Varela<sup>1</sup>, J. J. Parajó<sup>1</sup>, J. Salgado<sup>1</sup>; Effect of alkyl chain length on the thermal properties and toxicity of n-alkyl-ammonium nitrate ionic liquids (n = 2, 3, 4, 5, 6, 8) for energy applications. Ed. Springer. *J Therm Anal Cal*, **2024**. <https://doi.org/10.1007/s10973-024-13333-y>. Factor de impacto (2023): 3. Posición en la categoría Termodinámica (2023): 21/78.
  1. Grupo de Nanomateriais, Fotónica e Materia Branda, Departamentos de Física Aplicada y Física de Partículas, Universidade de Santiago de Compostela, Campus Vida s/n, 15782 Santiago de Compostela, Spain
  2. Grupo de Propiedades Termofísicas e Superficiais de Líquidos, Departamento de Física Aplicada, Universidade de Santiago de Compostela, Campus Vida s/n, 15782 Santiago de Compostela, Spain
  3. Department of Organic Chemistry, Universidade de Vigo, Marcosende, Vigo, Spain

Contribución de la doctoranda a las publicaciones relacionadas: Metodología, adquisición y tratamiento de datos y escritura del borrador inicial.

Open access articles in Springer Nature journals are published under Creative Commons licences. These provide an industry-standard framework to support easy re-use of open access material. Under Creative Commons licences, authors retain copyright of their articles.

 Journal of Thermal Analysis and Calorimetry articles are published open access under a CC BY licence (Creative Commons Attribution 4.0 International licence). CC BY articles

may be shared and adapted for any purpose, including commercially, so long as the authors are credited.

## 1.1. CONTEXTO

Los cambios sociales que han tenido lugar en las últimas décadas del siglo XX no han tenido precedentes en la historia de la humanidad. Estos cambios están ligados sin duda al incremento de la disponibilidad y de la demanda de energía. Resulta cuanto menos curioso, como en menos de un siglo se ha pasado de una única fuente de energía, la biomasa tradicional, es decir quemar madera, al “mix” energético petróleo - gas natural – energía nuclear – biomasa- hidroeléctrica – eólica, etc. Esto ha implicado al mismo tiempo un aumento vida media de las personas y de su calidad de vida y por tanto un incremento de la población mundial (a pesar de que en Europa las tasas demográficas son diferentes) y por tanto de la demanda de energía a nivel global.

Sin embargo, la fuente de energía principal en el mundo sigue siendo el petróleo, seguida del carbón y del gas natural, cuyos consumos no han parado de crecer, a pesar de los múltiples intentos realizados para reducirlos debido a los bien conocidos efectos nocivos de la combustión de estos combustibles fósiles. La quema de petróleo, carbón y gas natural libera grandes cantidades de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) a la atmósfera, contribuyendo significativamente al cambio climático y al calentamiento global. Estos combustibles también emiten otros gases de efecto invernadero (GEI) que afectan a la calidad del aire y la salud humana, como el dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ), el óxido de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) y las  $\text{PM}_{2.5}$  (partículas finas de polvo suspendidas en el aire, con un diámetro menor de 2.5 micras) que, como se puede ver en la Figura 1.1, su emisión ha aumentado constantemente en los últimos años, con repercusiones significativas tanto en el medio ambiente, el cambio climático, y la salud pública, a través del aumento de enfermedades respiratorias y otros problemas derivados de la contaminación. Actualmente vivimos una crisis ambiental sin precedentes provocada por el cambio climático, a lo cual debemos sumar la desigual distribución geográfica de los recursos energéticos, lo que ha generado grandes tensiones geopolíticas que agravan la situación actual, creando incertidumbre en el acceso seguro y sostenible a la energía. Ante esta realidad, han surgido múltiples iniciativas y políticas desde locales a globales con el objetivo de promover una economía centrada en la transición hacia energías renovables y en la implementación de soluciones tecnológicas, en un intento por mitigar los efectos adversos del cambio climático y garantizar una distribución más equitativa y sostenible de los recursos energéticos en el futuro.

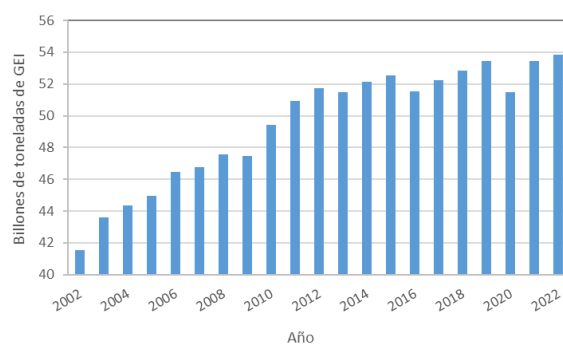


Figura 1.1. Emisiones de GEI en los últimos 20 años, se incluyen  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  y  $\text{NO}_x$ . Datos extraídos de Richie *et al.* [1].

Diversos acuerdos ambientales se han establecido en los últimos años, entre ellos destaca el acuerdo de París de 2015, que representa un esfuerzo global en el que se establecen medidas para la reducción de los GEI con el objetivo de controlar el lento, pero constante, aumento de la temperatura global, intentando que este sea menor de 2 °C, preferiblemente 1.5 °C, con respecto a niveles pre-industriales (Figura 1.2). En este acuerdo se consideró que una subida de más de 1.5 °C incrementaría significativamente los riesgos y efectos del cambio climático, como fenómenos climáticos extremos, pérdida de biodiversidad y alteración en los ecosistemas, pudiendo llegarse a un punto de no retorno. A nivel europeo, además del acuerdo de París se han implementado regulaciones que permitan alcanzar un futuro más sostenible. Iniciativas como *Fit for 55* se enfocan en reducir las emisiones GEI al menos un 55% para 2030, incluyendo entre sus objetivos el hacer de Europa el primer continente climáticamente neutro para 2050. Este paquete incluye medidas que afectan tanto al sector energético como a la industria y/o el transporte, fomentando la transición hacia prácticas y tecnologías más sostenibles. Con esta legislación, Europa pretende no solo reducir su propia huella de carbono, sino también liderar el cambio en otras regiones del mundo.

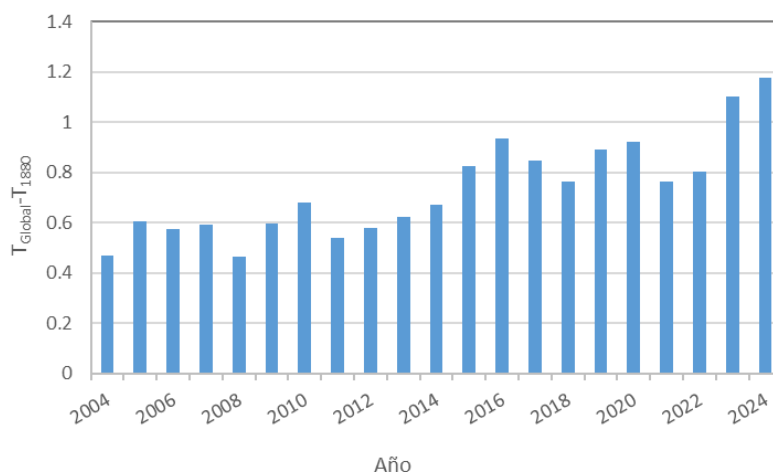


Figura 1.2. Incremento de la temperatura media global respecto a niveles preindustriales (1880). Datos extraídos de [https://data.giss.nasa.gov/gistemp/graphs\\_v4/](https://data.giss.nasa.gov/gistemp/graphs_v4/).

A su vez, la iniciativa *RePowerEU* trata de buscar soluciones a la urgencia de transformar el sistema energético europeo, y tratando de disminuir la dependencia de fuentes de energía externas, sobre todo las que proceden de países con tensiones geopolíticas, y fomentando la autosuficiencia a través del ahorro energético, la producción de energía limpia y la diversificación de los suministros energéticos. Este plan espera construir una infraestructura energética innovadora y resiliente, que permita a Europa enfrentar la crisis energética actual, además de sentar las bases para un futuro menos dependiente de los combustibles fósiles.

Ambas iniciativas manifiestan una visión de cambio que no solo pretende dar respuesta a las demandas socioeconómicas actuales, sino que además apuesta por la construcción de un modelo de desarrollo que respete y priorice el bienestar de las personas y del medio ambiente a largo plazo.

Para alcanzar estos objetivos es fundamental una transición energética que incorpore acciones concretas contra el cambio climático, con el fin de mitigar el calentamiento

global. Esto exige descarbonizar nuestros actuales sistemas energéticos profundamente ligados a los combustibles fósiles, y reemplazarlos con fuentes de energía que no generen emisiones o que tengan una huella de carbono mínima. Por tanto, es fundamental el desarrollo de las energías renovables, como la eólica, la hidroeléctrica, la solar, la geotérmica y la marina, incluyendo la innovadora energía undimotriz. Incluso la energía nuclear, siempre que sea segura, puede desempeñar un papel complementario en esta transición. Estas fuentes de energía no solo representan alternativas más limpias, sino que serán clave para construir un futuro donde nuestras necesidades energéticas queden satisfechas sin comprometer el equilibrio ambiental y el bienestar global.

El diseño de los sistemas energéticos ha evolucionado de forma notable a lo largo de la historia. Hasta los años 50, estos sistemas se basaban en una economía local, con cada país gestionando en gran medida sus propios recursos y necesidades energéticas. Sin embargo, con el progreso y la creciente interconexión de los mercados, estos sistemas nacionales comenzaron a fusionarse en grandes redes internacionales, dando lugar al modelo energético globalizado actual. Sin embargo, esta evolución trajo consigo una alta dependencia mutua y una gran vulnerabilidad en los mercados energéticos, ya que la distribución de los recursos naturales es sumamente desigual. Y las recientes tensiones geopolíticas han puesto en evidencia las debilidades de este sistema. La crisis energética mundial provocada por la invasión de Ucrania por Rusia en 2022 expuso la fragilidad de esta dependencia energética, al tiempo que indujo una transición urgente hacia fuentes de energía más sostenibles y seguras.

Como ya se ha comentado, en este nuevo escenario, las energías renovables jugarán un papel decisivo en el sistema energético futuro, aunque su despliegue, forzosamente, se llevará a cabo de manera gradual y convivirá temporalmente con los combustibles fósiles y sintéticos. Esta difícil transición debe abordarse de manera estratégica para no poner en riesgo la competitividad industrial, adoptando un enfoque integral. La Agencia Internacional de Energía ([IEA](#)), indica que no solo se trata de generar energía limpia o mejorar la eficiencia energética, puntos clave, sino de un cambio en la mentalidad social que transforme el modo en que se consume y demanda la energía. Este cambio hacia un modelo de vida más sostenible será tan trascendental como las innovaciones en la producción energética.

## 1.2. ACUMULACIÓN DE ENERGÍA TÉRMICA

La acumulación de energía térmica (también conocida como TES, por sus siglas del inglés, *Thermal Energy Storage*) es una tecnología clave en el desarrollo y mejora de sistemas de energía más sostenibles. Está basada en el almacenamiento de calor, o frío, para su utilización posterior. Esta tecnología resulta fundamental para poder gestionar la intermitencia de las energías renovables, lo que permitirá una mayor estabilidad en el suministro energético. La TES ha sido ampliamente estudiada y aplicada en diferentes sectores, tales como la generación de electricidad, los sistemas de calefacción y refrigeración, y el sector industrial, donde es esencial optimizar la eficiencia energética [2,3]. Así, la acumulación de energía térmica se puede clasificar en tres tipos principales:

1. Almacenamiento Sensible: En este tipo de almacenamiento aprovechamos el calor específico de materiales, como por ejemplo el agua, las sales fundidas o los sólidos, para la acumulación energética térmica. Mediante este tipo de acumulación, la energía se almacena al elevar la temperatura de un material sin que haya cambio de

fase. La capacidad calorífica del material y la diferencia de temperatura entre los puntos de carga y descarga determinarán la cantidad de energía que podemos almacenar. Por ejemplo, tanques de agua caliente para calefacción y almacenamiento mediante sales fundidas en plantas solares de concentración.

2. Almacenamiento Latente: En esta tecnología se utilizan materiales con cambio de fase, o PCMs (de sus siglas en inglés *Phase Change Materials*), los cuales almacenan energía mediante la absorción o liberación de calor durante el cambio de fase (de sólido a líquido y viceversa). Este sistema nos permite una elevada densidad de almacenamiento energético en un rango de temperatura constante, lo cual optimiza en gran medida la eficiencia del proceso. Entre los PCMs más comunes destacan las parafinas, las sales hidratadas y materiales eutécticos, cuya posible aplicación se encuentra en sistemas de climatización y aplicaciones industriales que requieran de un control térmico preciso.
3. Almacenamiento Químico: Mediante este sistema somos capaces de almacenar energía en forma de enlaces químicos a través de reacciones endotérmicas la cual se libera en reacciones exotérmicas inversas. Estos sistemas suelen incluir procesos de adsorción y desorción en materiales como las zeolitas, MOFs (de sus siglas en inglés *Metal-Organic Frameworks*) o el silicato de calcio. Su principal ventaja es que la energía puede almacenarse indefinidamente y recuperarse completamente en la reacción inversa.

Se trata de una tecnología crucial para la integración de energías renovables, especialmente en la energía solar térmica. La incorporación de sistemas de TES en plantas solares de concentración, las que utilizan espejos para concentrar la radiación solar en un receptor, produce energía de manera más constante pues los TES permiten almacenar el calor generado durante el día para usarlo en períodos sin sol. También nos permitiría mejorar la rentabilidad de las plantas de energía eólica, al ofrecer soluciones de calefacción y refrigeración en períodos sin viento. O incluso complementando a la tecnología solar fotovoltaica, ya que, aunque el almacenamiento térmico no se aplicaría directamente, podría emplearse de forma conjunta con sistemas de baterías para ofrecer servicios de climatización en edificios, al permitir aprovechar el exceso de energía solar de las horas pico para producir calor, o frío, y almacenar la energía para su uso posterior.

Cabe destacar la importancia de la integración de los sistemas de TES en las bombas de calor por su potencial para maximizar la eficiencia energética y minimizar el impacto ambiental. Las bombas de calor por adsorción y absorción, en particular, además de las mecánicas, ofrecen una ventaja distintiva al permitir el almacenamiento y uso eficiente de energía térmica proveniente de fuentes renovables, como la energía solar y geotérmica, y del aprovechamiento del calor residual de procesos industriales. Este enfoque no solo contribuye a la diversificación del uso energético, sino que también refuerza la sostenibilidad al optimizar la eficiencia energética primaria, un aspecto crítico en un contexto global de reducción de recursos convencionales y de lucha contra el cambio climático. La capacidad de estas bombas para almacenar energía térmica subraya su relevancia en el desarrollo de sistemas de calefacción y refrigeración que alinean rendimiento y responsabilidad ecológica, elementos esenciales en la transición hacia un modelo energético más limpio y resiliente [4].

Los materiales utilizados en los sistemas TES deben tener una alta capacidad de almacenamiento térmico, estabilidad a altas temperaturas, durabilidad, bajo coste y, ser amigables con el medioambiente. Algunos de los materiales más comunes son:

- Sales fundidas: especialmente las compuestas de mezclas de nitrato, cloruro y carbonato, las cuales son muy populares debido a su capacidad de almacenar grandes cantidades de calor. Estas sales son muy estables con la temperatura y se usan a menudo en sistemas de almacenamiento sensible, como en las plantas solares de concentración.
- Materiales de cambio de fase (PCMs): PCMs orgánicos como las parafinas, e inorgánicos como sales hidratadas, son altamente apreciados por su capacidad de almacenar y liberar grandes cantidades de energía a una temperatura constante. Estos materiales se incorporan en paredes y techos para regular la temperatura de los edificios de manera más eficiente en el sector de la construcción.
- Materiales compuestos: Uno de los grandes objetivos en la optimización de los PCMs es tratar de mejorar su conductividad térmica y su estabilidad mecánica combinando PCMs con otros materiales que posean alta conductividad térmica, como el grafito o el óxido de grafeno. Estos materiales ofrecen una mayor eficiencia y estabilidad en aplicaciones que requieren un ciclo constante de carga y descarga.

La acumulación de energía térmica es una estrategia clave para optimizar el uso de fuentes de energía renovables. En este contexto, los líquidos iónicos han surgido como materiales prometedores gracias a unas propiedades excelentes que los posicionan como una alternativa innovadora frente a los fluidos tradicionales, abriendo nuevas posibilidades en el diseño de sistemas de almacenamiento energético más eficientes y sostenibles.

### 1.3. LÍQUIDOS IÓNICOS

Los líquidos iónicos (LIs) son materiales compuestos por iones (de ahí que también se les llame sales orgánicas) que tienen un punto de fusión inferior a 100 °C (aunque suele ser inferior a 25 °C). Los LIs poseen propiedades muy interesantes [5,6] de entre las cuales cabe destacar: su **composición iónica**, al estar formados únicamente por iones no contienen moléculas neutras. Esta característica confiere a estos compuestos propiedades únicas, como por ejemplo su baja presión de vapor [6]; **bajo punto de fusión**, las sales convencionales suelen ser sólidas a temperatura ambiente, en cambio los LIs tienen puntos de fusión que les permiten ser líquidos a temperaturas más bajas incluso, en algunos casos, que la temperatura ambiente. Esto se puede explicar por la naturaleza de las interacciones entre los iones, las cuales son más débiles que las interacciones de las estructuras cristalinas presentes en las sales convencionales [7]; **alta estabilidad térmica y química**, los LIs son generalmente muy estables tanto térmica como químicamente, esta característica les permite resistir descomposición y degradación en condiciones extremas tanto de temperatura como químicas. Esta particularidad es crucial para su uso en aplicaciones industriales y de almacenamiento de energía [8]; **propiedades electroquímicas**, los LIs son adecuados para su uso como electrolitos en baterías, supercapacitores y celdas de combustible ya que poseen amplias ventanas electroquímicas y, además, poseen una alta conductividad iónica [9]; **versatilidad**, la amplia variedad de cationes y aniones que se pueden combinar para formar LIs, se estima del orden de  $10^{12}$  [10], permite un diseño prácticamente *ad-hoc* según la aplicación

deseada; **interacciones moleculares**, la principal razón de estas propiedades tan amplias se debe a las interacciones entre los iones presentes en los LIs, las cuales incluyen enlaces de hidrógeno, interacciones de Van der Waals y fuerzas electrostáticas. Estas interacciones determinarán el comportamiento físico y químico del LI, así como su capacidad para formar soluciones y mezclas [11].

Como se puede apreciar por las propiedades arriba citadas, los LIs ofrecen una combinación única de propiedades fisicoquímicas que los convierte en herramientas clave en investigación y en diversas aplicaciones industriales. Su capacidad para ser diseñados *ad-hoc* y su estabilidad los posicionan como una opción prometedora en el desarrollo de tecnologías sostenibles y eficientes.

### 1.3.1. Clasificación

La clasificación de cualquier compuesto es un aspecto fundamental para comprender sus propiedades y aplicaciones en diversos campos de la ciencia y la tecnología. Los LIs pueden clasificarse de diversas formas según el criterio a utilizar [11–13]. A continuación, se presenta una descripción detallada de las principales categorías de LIs, teniendo en cuenta factores como la naturaleza del LI, su temperatura de fusión y también según la estructura de los iones que conforman el LI.

- Según la naturaleza de sus cationes y aniones:
  - LIs próticos: Los LIs próticos son un subgrupo de LIs que se forman a partir de la combinación de un ácido de Brønsted y una base de Brønsted. Se caracterizan por la transferencia de un protón del ácido a la base, lo que resulta en la formación de un líquido que contiene tantos lugares donadores como aceptores de protones. La estructura de los LIs próticos incluye cationes y aniones que pueden participar en interacciones de enlace de hidrógeno, lo que les permite formar redes de hidrógeno. Esta peculiaridad influye en sus propiedades fisicoquímicas, como la viscosidad y la conductividad. Además, suelen tener puntos de fusión bajos y son líquidos a temperatura ambiente. También pueden exhibir alta solubilidad para una variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos. Algunos LIs próticos son reciclables y pueden reutilizarse en múltiples reacciones, lo que los convierte en una opción más sostenible en comparación con los disolventes orgánicos tradicionales [14,15].
  - LIs apróticos: Los LIs apróticos no contienen protones libres, lo que implica que no participan en la transferencia de protones como lo hacen los LIs próticos. Están compuestos por cationes y aniones generalmente más voluminosos que los LIs próticos. Además, los LIs apróticos tienen una mayor estabilidad térmica y química en comparación con los LIs próticos, lo que les permite ser utilizados en una amplia gama de aplicaciones a temperaturas elevadas. Al igual que los LIs próticos, suelen ser líquidos a temperatura ambiente y tienen puntos de fusión bajos. Son altamente viscosos y tienen alta capacidad de solvatación para compuestos orgánicos e inorgánicos. Pese a no contener protones libres, los LIs apróticos exhiben buena conductividad iónica, siendo unos buenos candidatos para ser usados como electrolitos en aplicaciones electroquímicas [16].

Según su estructura química:

- Efecto de la cadena alquílica: Los iones por los que está formado un LI pueden contener distintas longitudes de cadena alquílica, que se refiere a una cadena de átomos de carbono unidos entre sí por enlaces covalentes simples o dobles y de una longitud variable. La longitud de la cadena alquílica en el catión tiene gran influencia sobre factores críticos como la estabilidad térmica y el rango líquido del LI, lo que claramente afecta a su aplicabilidad [17–19].
- Influencia del ión: El estudio de la influencia del anión y del catión en las propiedades de los LIs es fundamental para optimizar su aplicación en diversos campos. La combinación de diferentes iones permite modular propiedades fisicoquímicas y de transporte claves como pueden ser la viscosidad, polaridad, densidad, estabilidad térmica y conductividad iónica. Esta versatilidad en sus propiedades es lo que ha convertido a los LIs en materiales en candidatos para diferentes aplicaciones energéticas e industriales. Comprender la influencia de la estructura y naturaleza de los iones que forman el LI sobre sus propiedades fisicoquímicas permite diseñar LIs *ad-hoc* para aplicaciones específicas, como electrolitos para baterías, catalizadores para reacciones químicas, solventes para procesos de separación, y fluidos para sistemas de almacenamiento térmico. La naturaleza del catión y del anión influye fuertemente en las propiedades de los líquidos iónicos y, por lo tanto, en el tipo de transiciones de fase que experimentan. Por ejemplo, el tamaño, la forma y la distribución de carga de los iones pueden afectar la movilidad iónica y la formación de agregados [20–23].

### 1.3.2. Aplicaciones

Sus extraordinarias características han impulsado su investigación en áreas como la energía [24–26], la extracción química [27,28], la química industrial y la biotecnología [29,30], entre otras. En aplicaciones electroquímicas, los LIs se utilizan como electrolitos en baterías de quinta generación, células de combustible, supercondensadores y células solares. Su alta conductividad iónica [31] y estabilidad térmica [32,33] los hace ideales para mejorar la eficiencia y seguridad en dispositivos de almacenamiento de energía. Además, se están investigando LIs específicos para mejorar el rendimiento de baterías de litio y sodio, gracias a su capacidad de crear más fácilmente la capa de pasivación SEI (de sus siglas en inglés *Solid Electrolyte Interface*), lo cual aumenta la vida útil de la batería y reduce los riesgos de incendio. En síntesis orgánica, los LIs se han usado con éxito como catalizadores y solventes [34,35], permitiendo una mayor selectividad y rendimiento en comparación con los catalizadores convencionales. En reacciones de alquilación, acilación y polimerización, los LIs pueden sustituir a catalizadores tradicionales, reduciendo los subproductos tóxicos y las condiciones de reacción extremas [35]. Además, su capacidad para ser recuperados y reutilizados añade valor en términos de sostenibilidad. En la extracción de biomasa, los LIs se emplean para disolver celulosa y lignina, componentes complejos de la biomasa vegetal, facilitando la producción de biocombustibles y bioproductos [36]. Los LIs también han demostrado ser efectivos en la extracción de flavonoides y carotenoides, compuestos de interés farmacológico y nutricional, gracias a su capacidad de formar sistemas bifásicos que maximizan el rendimiento del proceso [37]. En biotecnología y farmacéutica los LIs pueden interactuar con sistemas biológicos, lo que ha abierto nuevas posibilidades en la biocatálisis, liberación de fármacos y preservación de tejidos. Sus propiedades antibacterianas y

antifúngicas potencian su uso en la industria farmacéutica, especialmente en la formulación de nuevos medicamentos y recubrimientos protectores [20]. Los LIs también se investigan como medios para la encapsulación y estabilización de biomoléculas, mejorando su vida útil y su efectividad en aplicaciones terapéuticas [38]. Algunos LIs se utilizan para la captura de carbono [39] y el tratamiento de residuos nucleares [40] debido a su alta capacidad de absorción y estabilidad en condiciones extremas. Además, como alternativa a solventes volátiles y contaminantes, los LIs pueden reducir el impacto ambiental en diversas aplicaciones industriales, cumpliendo un papel importante en procesos de economía circular [41]. En resumen, la adaptabilidad de los LIs en términos de estructura y propiedades ha impulsado su uso en campos diversos. Aunque enfrentan desafíos para su aplicación a escala industrial, su potencial para sustituir solventes y catalizadores convencionales los posiciona como componentes clave en el desarrollo de tecnologías más sostenibles y eficientes.

### 1.3.2.1. Transiciones de fase y aplicabilidad en sistemas TES

Los LIs presentan un comportamiento en las transiciones de fase que los distingue de los líquidos convencionales. A diferencia de muchas sales inorgánicas con altos puntos de fusión, los LIs suelen presentar temperaturas de fusión muy bajas, incluso por debajo de la temperatura ambiente. Esto se debe a la asimetría de los iones y a las interacciones electrostáticas débiles entre ellos [10,42].

El estudio de las transiciones de fase de los LIs es importante para conocer sus propiedades termodinámicas, como la entropía, la entalpía y la capacidad calorífica específica. Los cambios de fase de los LIs también pueden proporcionar información sobre la estructura de sus moléculas y sobre su estabilidad bajo diferentes condiciones. Sin embargo, es importante tener en cuenta que estos cambios de fase pueden estar influenciados por diversos factores, como la temperatura, la presión y la composición, y deben ser estudiados cuidadosamente [43,44].

La capacidad de LIs como materiales para almacenar energía durante la transición de fase sólida-líquida o sólida-sólida, así como su bajo riesgo de volatilización, los convierte en ideales para aplicaciones como la gestión térmica en dispositivos electrónicos y sistemas de energía solar. Un parámetro clave en este contexto es la entalpía de fusión ( $\Delta_f H$ ), que determina cuánta energía puede almacenar el material en estado sólido cristalino. Los LIs, especialmente aquellos con bases imidazolio, pueden ajustarse para trabajar en un amplio rango de temperaturas, generalmente entre 0 y 200 °C. De esta forma, pueden emplearse en sistemas de calefacción y refrigeración, así como en el almacenamiento de energía para agua caliente solar [45–48].

Los LIs también ofrecen beneficios en baterías Carnot, donde la eficiencia de almacenamiento y recuperación de calor es crucial. En estos dispositivos, el calor almacenado en el PCM durante el ciclo de carga se convierte en electricidad en el ciclo de descarga mediante un motor de ciclo orgánico de Rankine. Este tipo de almacenamiento es especialmente útil en sistemas de energía renovable, ya que permite un almacenamiento de calor más efectivo que los PCMs convencionales, optimizando la eficiencia del ciclo de energía.

Otra ventaja es su aplicación en almacenamiento de energía a bajas temperaturas, debido a su actividad antimicrobiana intrínseca y su baja tendencia a “superenfriarse” [49,50], lo

que es esencial en sistemas de cadena de frío. En el ámbito del almacenamiento criogénico, la estabilidad y la capacidad de ajustar las propiedades del LI a bajas temperaturas permite un almacenamiento de energía efectivo en un rango térmico que abarca desde aplicaciones de confort térmico humano hasta el almacenamiento de energía solar térmica.

A pesar del gran potencial que presentan, el uso de LIs en almacenamiento térmico también enfrenta desafíos, principalmente debido a los costes. Sin embargo, los LIs próticos han mostrado ser económicamente viables en comparación con los solventes convencionales y cera de parafina[26]. La posibilidad de reciclar estos materiales también abre la puerta a una reducción de costes en su vida útil, haciendo que los LIs sean una alternativa atractiva para aplicaciones comerciales.

#### **1.4. MARCO**

Esta tesis doctoral se llevó a cabo en el contexto de diversos proyectos de investigación competitivos, tanto nacionales (GRC: ED431D 2017/06, ED431C 2020/10, ED431C 2024/06) como autonómicos (ED481D 2023/014), además de una red de investigación regional (ReGaLIs: ED431D 2017/06, ED431C 2020/10, ED431C 2024/06). El trabajo se desarrolló en el Laboratorio de Nanomateriales, Fotónica y Materia Blanda (NaFoMat), todos ellos con un enfoque en el estudio de las propiedades termofísicas y de transporte de compuestos iónicos, con vistas a su aplicación en dispositivos de almacenamiento energético.

## **2. OBJETIVOS**

## 2. OBJETIVOS

El objetivo principal de esta tesis doctoral es llevar a cabo una caracterización de las propiedades termofísicas de un conjunto de líquidos iónicos (LIs) para proponerlos como posibles sustitutos “verdes” en almacenamiento térmico de energía.

Los objetivos específicos de esta tesis doctoral son:

- Determinar las diferentes transiciones de estado que experimentan los LIs seleccionados durante los ciclos de calentamiento y enfriamiento realizados por calorimetría diferencial de barrido (DSC).
- Realizar una comparativa de las transiciones detectadas por DSC basándonos en diferentes criterios (anión común, catión común, longitud de cadena, próticos frente a apróticos...).
- Determinar la influencia de las condiciones experimentales (atmósfera y velocidad de calentamiento) en los resultados de temperatura de degradación obtenidos mediante la técnica de termogravimetría.
- Analizar la temperatura máxima de operación (MOT) de los LIs seleccionados.
- Determinar la energía de activación de la degradación térmica de los LIs seleccionados mediante estudios dinámicos e isoterms.
- Determinar los límites inferior y superior del rango líquido de los LIs seleccionados, mediante DSC y TGA, respectivamente.
- Determinar la capacidad calorífica específica, molar y volumétrica para algunos de los LIs seleccionados.

La elección de los LIs estudiados en esta tesis se basó en la necesidad de realizar un estudio sistemático que abarcara distintos aspectos de su comportamiento y propiedades, proporcionando una visión integral sobre su viabilidad como PCMs o aditivos sostenibles. Para ello, se seleccionaron compuestos que permitieran analizar el efecto del catión y del anión en las propiedades finales de los líquidos, lo cual es crucial para entender la influencia de cada ion en la estabilidad térmica, la capacidad calorífica y otras propiedades termofísicas.

Además, se consideraron LIs con distintas longitudes de cadena alquílica, también se incluyeron líquidos iónicos tanto próticos como apróticos, con el fin de comparar su estabilidad y capacidad para formar enlaces de hidrógeno, aspectos que pueden influir significativamente en su rendimiento. Por último, se incluyeron compuestos pertenecientes a distintas familias de LIs, lo que facilita la comparación de sus propiedades y permite evaluar su idoneidad en diversas aplicaciones industriales. Esta selección cuidadosa permite abordar de manera exhaustiva las diferencias en propiedades y rendimiento entre los diversos tipos de líquidos iónicos y contribuye a la identificación de aquellos con mayor potencial como alternativas ecológicas.

### **3. MATERIAL Y MÉTODOS**

### 3. MATERIAL Y MÉTODOS

En este capítulo se recoge el análisis de los resultados obtenidos mediante estas tres técnicas. Todos ellos ya se han publicado en revistas del *Journal Citation Report*, todas ellas en el primer cuartil de su categoría en el año de la publicación:

1. J. J. Parajó<sup>1,2</sup>, P. Vallet<sup>1</sup>, M.J. Guimarey<sup>1,3</sup>, A. Santiago<sup>1</sup>, T. Teijeira<sup>1</sup>, A. Amigo<sup>4</sup>, L.M. Varela<sup>1</sup>, J. Salgado<sup>1</sup>, M. Villanueva<sup>1</sup>; Thermophysical properties of n-alkyl-ammonium nitrate ionic liquids (n = 2,3,4) pure and water saturated for energy applications. Ed. Springer. *J Therm Anal Cal.* **2023**, 148, 6699-6714. <https://doi.org/10.1007/s10973-023-12194-1>. Factor de impacto (2023): 3. Posición en la categoría Termodinámica (2023): 21/78.
  1. Grupo de Nanomateriais, Fotónica e Materia Branda, Departamentos de Física Aplicada y Física de Partículas, Universidade de Santiago de Compostela, Campus Vida S/N, 15782 Santiago de Compostela, Spain
  2. Departamento de Química e Bioquímica, CIQUP Centro de Investigación em Química da Universidade do Porto, Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre, 4169-007 Porto, Portugal
  3. Department of Design and Engineering, Faculty of Science and Technology, Bournemouth University, Poole, Dorset BH12 5BB, UK
  4. Grupo de Propiedades Termofísicas e Superficiais de Líquidos, Departamento de Física Aplicada, Universidade de Santiago de Compostela, Campus Vida S/N, 15782 Santiago de Compostela, Spain
2. M. Villanueva<sup>1</sup>, P. Vallet<sup>1</sup>, T. Teijeira<sup>1</sup>, A. Santiago-Alonso<sup>1</sup>, A. Amigo<sup>2</sup>, E. Tojo<sup>3</sup>, L. M. Varela<sup>1</sup>, J. J. Parajó<sup>1</sup>, J. Salgado<sup>1</sup>; Effect of alkyl chain length on the thermal properties and toxicity of n-alkyl-ammonium nitrate ionic liquids (n = 2, 3, 4, 5, 6, 8) for energy applications. Ed. Springer. *J Therm Anal Cal*, **2024**. <https://doi.org/10.1007/s10973-024-13333-y>. Factor de impacto (2023): 3. Posición en la categoría Termodinámica (2023): 21/78.
  1. Grupo de Nanomateriais, Fotónica e Materia Branda, Departamentos de Física Aplicada y Física de Partículas, Universidade de Santiago de Compostela, Campus Vida s/n, 15782 Santiago de Compostela, Spain
  2. Grupo de Propiedades Termofísicas e Superficiais de Líquidos, Departamento de Física Aplicada, Universidade de Santiago de Compostela, Campus Vida s/n, 15782 Santiago de Compostela, Spain
  3. Department of Organic Chemistry, Universidade de Vigo, Marcosende, Vigo, Spain

Contribución de la doctoranda a las publicaciones relacionadas: Metodología, adquisición y tratamiento de datos y escritura del borrador inicial.

Open access articles in Springer Nature journals are published under Creative Commons licences. These provide an industry-standard framework to support easy re-use of open access material. Under Creative Commons licences, authors retain copyright of their articles.

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry articles are published open access under a CC BY licence (Creative Commons Attribution 4.0 International licence). CC BY articles

may be shared and adapted for any purpose, including commercially, so long as the authors are credited.

### 3.1. CONTEXTO

En este capítulo, se aporta información básica de los compuestos a estudiar y se lleva a cabo la descripción de las técnicas calorimétricas utilizadas para la caracterización de los líquidos iónicos objeto de estudio. Dichas técnicas son: la termogravimetría (TG) cuyo uso fundamental se centra en la caracterización de la estabilidad térmica y la calorimetría diferencial de barrido (DSC) utilizada para la determinación del rango líquido y de las capacidades caloríficas de los fluidos de interés.

### 3.2. MATERIALES

Se han seleccionado un total de veintiséis líquidos iónicos (LIs) para este estudio, cuyos nombres, número CAS, estructura, proveedor y pureza se presentan en la Tabla 3.1 La selección de estos compuestos ha sido cuidadosamente realizada teniendo en cuenta los siguientes criterios:

- **Estado líquido a temperatura ambiente:** Se ha priorizado la elección de LIs que sean líquidos en condiciones ambientales para facilitar su manipulación y caracterización.
- **Diversidad química:** Se incluyeron LIs tanto de naturaleza **prótica** como **aprótica**, con el objetivo de estudiar su comportamiento diferencial en las aplicaciones seleccionadas.
- **Variedad en hidrofobicidad:** Para observar el impacto de la hidrofobicidad en sus propiedades térmicas y electroquímicas, se seleccionaron líquidos con diferentes grados de afinidad al agua.
- **Iones comunes:** Se eligieron LIs con un ión común, ya sea el catión o el anión, pero variando el contraión, para evaluar cómo influye este en las propiedades finales del material.
- **Ramificaciones químicas:** Se seleccionaron LIs con distintas ramificaciones y estructuras moleculares, lo que permite analizar cómo estas alteraciones en la estructura afectan su estabilidad térmica y capacidad de almacenamiento energético.

Estos LIs forman parte de investigaciones relacionadas con varios proyectos competitivos, tales como, la **Rede Galega de Líquidos Iónicos (ReGaLIs)** (R2014/015, ED431D 2017/06), el **Grupo de Referencia Competitiva** (ED431D 2017/06, ED431C 2020/10, ED431C 2024/06), y las **Ayudas I2C postdoctorales de la Xunta de Galicia** (ED481D 2023/014). La selección responde también a su potencial aplicación en **sistemas de almacenamiento de energía**, especialmente en el ámbito del almacenamiento térmico y/o como fluidos térmicos en sistemas refrigerantes.

Tabla 3.1. Líquidos iónicos usados en este trabajo

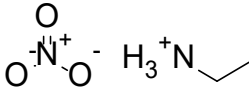
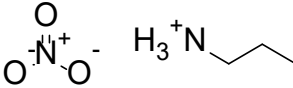
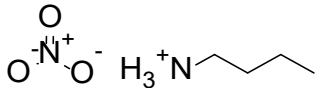
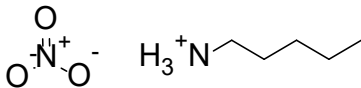
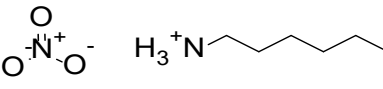
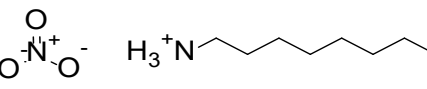
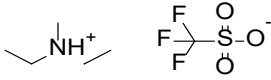
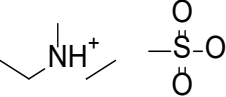
Nombre	Abreviatura Número CAS	Mm / g/mol	Estructura química	Proveedor Pureza / %
Nitrato de etilamonio	EAN 22113-86-6	108.09		Iolitec 97
Nitrato de propilamonio	PAN 22113-88-8	122.12		Iolitec 97
Nitrato de butilamonio	BAN 58888-50-9	136.15		Iolitec 97
Nitrato de pentilamonio	PEAN ---	140.15		Sintetizado 99
Nitrato de hexilamonio	HEAN ---	154.15		Sintetizado 99
Nitrato de octilamonio	OAN ---	182.15		Sintetizado 99
Trifluorometanosulfonato de Dietilmetilamonio	EEAm OTf 945715-39-9	237.24		Iolitec 98
Metanosulfonato de Dietilmetilamonio	EEAm MeSO3 945715-44-6	183.27		Iolitec 98

Tabla 3.1. Líquidos iónicos usados en este trabajo

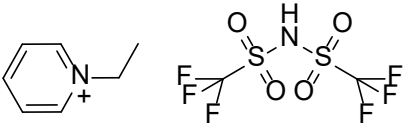
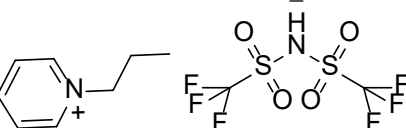
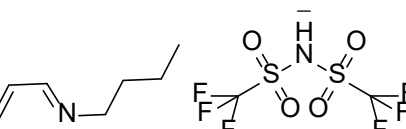
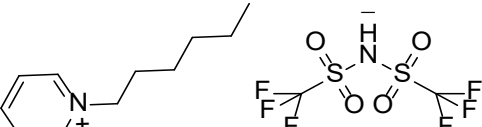
Nombre	Abreviatura Número CAS	Mm / g/mol	Estructura química	Proveedor Pureza / %
Bistrifluorometilsulfonilimida de Etilpiridinio	C <sub>2</sub> py TFSI 712354-97-7	388.31		Iolitec 99
Bistrifluorometilsulfonilimida de Propilpiridinio	C <sub>3</sub> py TFSI 1104525-90-7	402.31		Iolitec 99
Bistrifluorometilsulfonilimida de Butilpiridinio	C <sub>4</sub> py TFSI 187863-42-9	416.31		Iolitec 99
Bistrifluorometilsulfonilimida de Hexilpiridinio	C <sub>6</sub> py TFSI 460983-97-5	444.31		Iolitec 99

Tabla 3.1. Líquidos iónicos usados en este trabajo

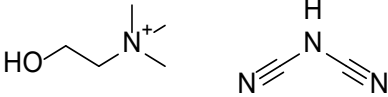
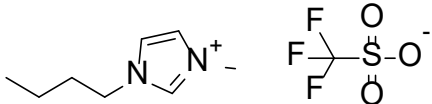
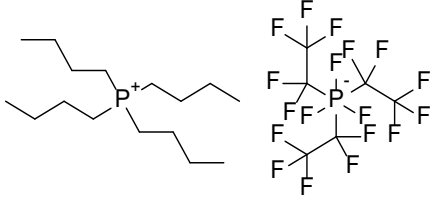
Nombre	Abreviatura Número CAS	Mm / g/mol	Estructura química	Proveedor Pureza / %
Dicianamida de Colina	Chol DCN ---	147.20		Iolitec 98
Trifluorometnosulfonato de 1-butil-3-metilimidazolio	C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im OTf 174899-66-2	288.29		Iolitec 99
Tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato de Tetrabutlfosfonio	P <sub>4,4,4,4</sub> FAP 482635-81-4	704.36		Merck KGaA 98

Tabla 3.1. Líquidos iónicos usados en este trabajo

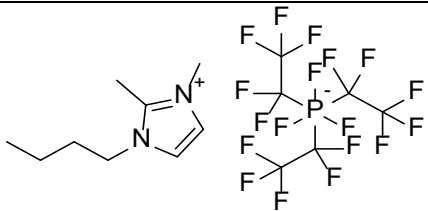
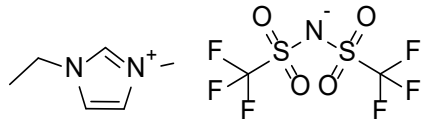
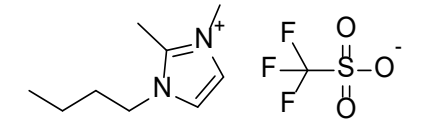
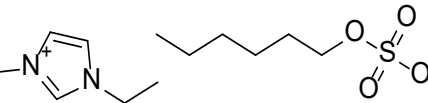
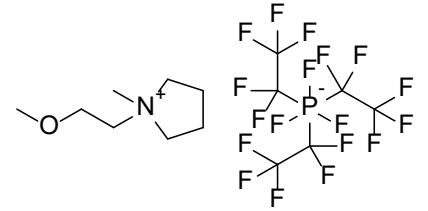
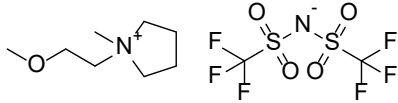
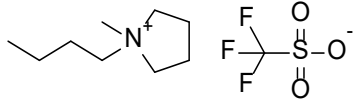
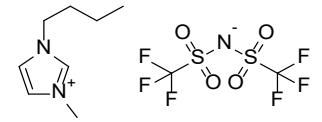
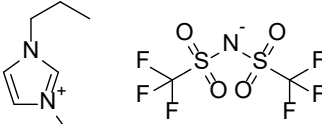
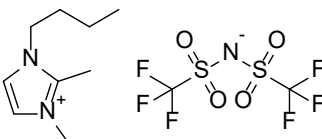
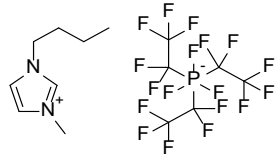
Nombre	Abreviatura Número CAS	Mm / g/mol	Estructura química	Proveedor Pureza / %
Tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato de 1-butil-2,3-Dimetilimidazolio	C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im FAP 1350559-92-0	598.16		Merck KGaA 98
bis(trifluorometilsulfonyl)imida de 1-etil-3-metilimidazolio	C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Im TFSI] 174899-82-2	391.31		Sigma Aldrich 98
Trifluorometnosulfonato de 1-butil-2,3-dimetilimidazolio	C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im OTf 765910-73-4	302.32		Merck KGaA 98
Hexilsulfato 1-etil-3-metilimidazolio	C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Im C <sub>6</sub> SO <sub>4</sub> 942916-86-1	292.39		Merck KGaA 98
Tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato de 1-(2-metoxietil)-1-metilpirrolidinio	C <sub>1</sub> OC <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Pyrr FAP 1195983-48-2	589.24		Merck KGaA 99

Tabla 3.1. Líquidos iónicos usados en este trabajo

Nombre	Abreviatura Número CAS	Mm / g/mol	Estructura química	Proveedor Pureza / %
Bis(trifluorometilsulfonyl)imida de 1-(2-metoxietil)-1-metilpirrolidinio	C <sub>1</sub> OC <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Pyrr TFSI 757240-24-7	424.38		Merck KGaA 99
Trifluorometanosulfonato de 1-butil-1-metilpirrolidinio	C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Pyrr OTf 367522-96-1	291.33		Merck KGaA 98
Bis(trifluorometilsulfonyl)imida de 1-butil-3-metilimidazolio	C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im TFSI 174899-83-3	419.36		Sigma Aldrich 99
Bis(trifluorometilsulfonyl)imida de 1-propil-3-metilimidazolio	C <sub>3</sub> C <sub>1</sub> Im TFSI 216299-72-8	405.34		Sigma Aldrich 99
Bis(trifluorometilsulfonyl)imida de 1-butil-2,3-dimetilimidazolio	C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im TFSI 350493-08-2	433.39		Sigma Aldrich 99
Tris(pentafluoroetil)trifluorofosfato de 1-butil-3-metilimidazolio	C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im FAP 917762-91-5	584.23		Sigma Aldrich 98

### 3.3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

#### 3.3.1. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica de análisis térmico que se utiliza para determinar las diferencias de energía entre una muestra y una referencia en función de la temperatura. En esta técnica, se mantienen ambas, muestra y referencia, a la misma temperatura, y el equipo ajusta de manera continua y automática la potencia aplicada para compensar cualquier variación de temperatura. Este ajuste da lugar a una señal eléctrica variable, que refleja el comportamiento térmico de la muestra durante el calentamiento o enfriamiento.

La técnica DSC es particularmente útil para estudiar transiciones de fase, como fusiones, cristalizaciones, transiciones vítreas y reacciones químicas que involucran cambios en la energía. A través de ella, se puede obtener información crucial sobre propiedades térmicas, como la temperatura de fusión, la capacidad calorífica y la entalpía de transición.

Entre las diversas aplicaciones de la calorimetría diferencial de barrido, podemos destacar [51]:

- ✓ Determinación de la estabilidad térmica de materiales
- ✓ Medidas de capacidad calorífica
- ✓ Caracterización de temperaturas de transformación o transición (cristalización, transición vítrea y ferro-paramagnética, cambios de estado, descomposición, etc.)

En muchos casos, para identificar el tipo de transformación que ocurre a una temperatura específica, es fundamental recurrir a técnicas complementarias que permitan corroborar las conclusiones derivadas de las curvas obtenidas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Estas técnicas adicionales, como la espectroscopia infrarroja, la difracción de rayos X o la microscopía electrónica, proporcionan información adicional sobre los cambios estructurales, la composición química y otros aspectos físicos de la muestra. Al combinar los resultados de DSC con estas metodologías, se puede obtener una visión más completa de los fenómenos térmicos, lo que contribuye a una mejor comprensión de los procesos involucrados y a la validación de las observaciones realizadas. Esto es especialmente relevante en el desarrollo y la caracterización de nuevos materiales, donde las propiedades térmicas son cruciales para su rendimiento en aplicaciones específicas.

##### 3.3.1.1. Procedimiento experimental. Determinación de las temperaturas de transición

Para la determinación de las temperaturas de transición, se utilizó un calorímetro diferencial de barrido (DSC) Q100 de TA Instruments (Fig. 3.1). Este equipo cuenta con cubetas de aluminio herméticamente selladas y utiliza nitrógeno líquido como fluido refrigerante. Antes de iniciar los experimentos, se llevó a cabo un riguroso proceso de calibración tanto de la temperatura como del calor del equipo. Para realizar esta calibración, se tomaron como referencia la temperatura y la entalpía del indio, utilizando las mismas condiciones experimentales que se aplicarían en los estudios posteriores. Este procedimiento garantiza la precisión y fiabilidad de los resultados obtenidos durante los análisis térmicos.



Figura 3.1 DSC Q100 TA-Instruments.

El límite inferior del rango líquido de los LIs se define en función de la temperatura de fusión para aquellos que presentan una estructura cristalina, o de la temperatura de transición vítrea para los que solo muestran fase amorfa. Para determinar estas transiciones de temperatura, se utilizaron muestras de entre 3 y 5 mg.

Estas muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico que consistió en llevar la muestra desde una temperatura inicial a otra final mediante cuatro rampas: dos de enfriamiento y dos de calentamiento, intercaladas con una etapa isotérmica. Este procedimiento se puede describir de la siguiente manera:

- a) Calentamiento de (25 a 100) °C a una velocidad de 10 °C · min<sup>-1</sup>
- b) Paso isotérmico a 125 °C durante 10 minutos para eliminar las impurezas volátiles y eliminar la historia térmica previa de la muestra
- c) Enfriamiento de (100 a - 80) °C a 5 °C · min<sup>-1</sup>
- d) Paso isoterma a - 80 durante 5 minutos
- e) Calentamiento de (-80 a 100) °C a 5 °C · min<sup>-1</sup>

Las temperaturas de transición se determinaron a partir de las curvas de DSC obtenidas en el calentamiento y enfriamiento correspondientes a los pasos c) y e) descritos. Estos análisis permitieron identificar con precisión las temperaturas críticas donde ocurren cambios en el estado físico de las muestras, como la fusión o la transición vítrea. [7,52,53]

### 3.3.2. Termogravimetría (TG)

La termogravimetría (TG) es una técnica que permite medir la variación de masa de una muestra mientras ésta se somete a una temperatura y atmósfera controladas. El cambio de masa observado puede ser provocado por diversos procesos, como reacciones químicas, descomposición, transiciones de Curie u oxidación [54]. Los resultados se representan mediante curvas termogravimétricas, en donde se refleja la relación entre el cambio de masa y la temperatura o el tiempo.

Con un barrido dinámico en un rango de temperatura, y con una velocidad de calentamiento controlada, es posible evaluar la estabilidad térmica de un material a partir de las temperaturas características obtenidas en la curva TG. Sin embargo, diversos

estudios señalan que este procedimiento tiende a sobreestimar la estabilidad térmica de los materiales [8,55,56].

Para la realización de estos experimentos, se emplearon dos equipos de análisis termogravimétrico, una TGA 7 de Perkin Elmer (Fig. 3.2).

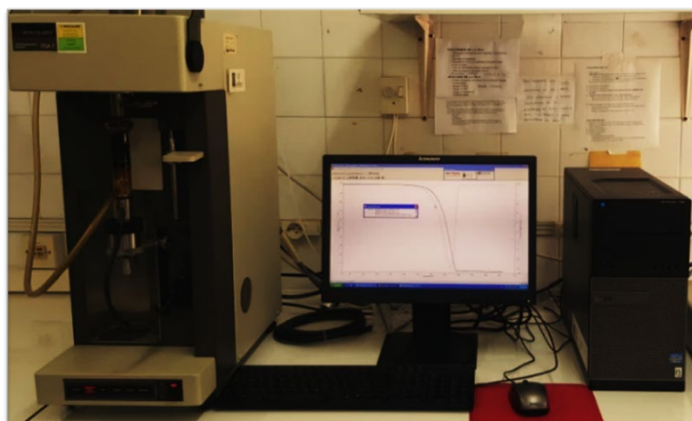


Figura 3.2. Equipo de análisis termogravimétrico Perkin Elmer TGA 7.

Este equipo consta de dos componentes principales: una microbalanza, con una precisión de  $0.1 \mu\text{g}$ , y un horno (Fig. 3.3) que opera en un rango de temperaturas desde la temperatura ambiente hasta  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . Las velocidades de calentamiento varían entre  $0.1 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$  y  $200 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ . [57]

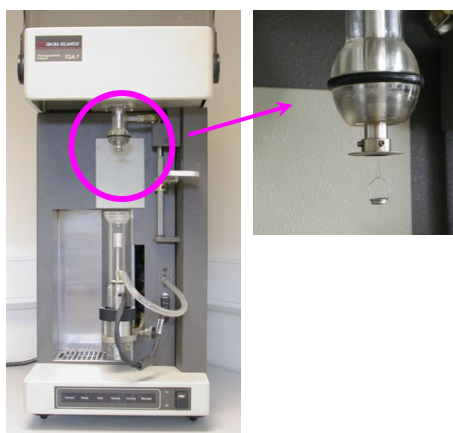


Figura 3.3. TGA 7 Componentes principales Perkin Elmer TGA 7.

El calibrado de la termobalanza se realizó siguiendo estrictamente las instrucciones proporcionadas por el proveedor, utilizando la rutina de "*Calibrations Program*". El proceso completo consta de tres calibraciones diferentes (Fig. 3.4), que garantizan la precisión y fiabilidad del equipo para los experimentos termogravimétricos. [57] El primer paso consiste en la calibración del horno, que ha de realizarse en los intervalos de temperatura en que se lleven a cabo los experimentos. En el siguiente paso realizaremos el calibrado de la temperatura, para ello usaremos los patrones de calibrado suministrados mediante los cuales se miden los puntos de Curie de varios metales y aleaciones, en este caso el proveedor recomienda Alumel, Níquel, Perkalloy y Hierro. Y

finalmente se realiza una calibración en peso mediante un patrón de 100 mg.

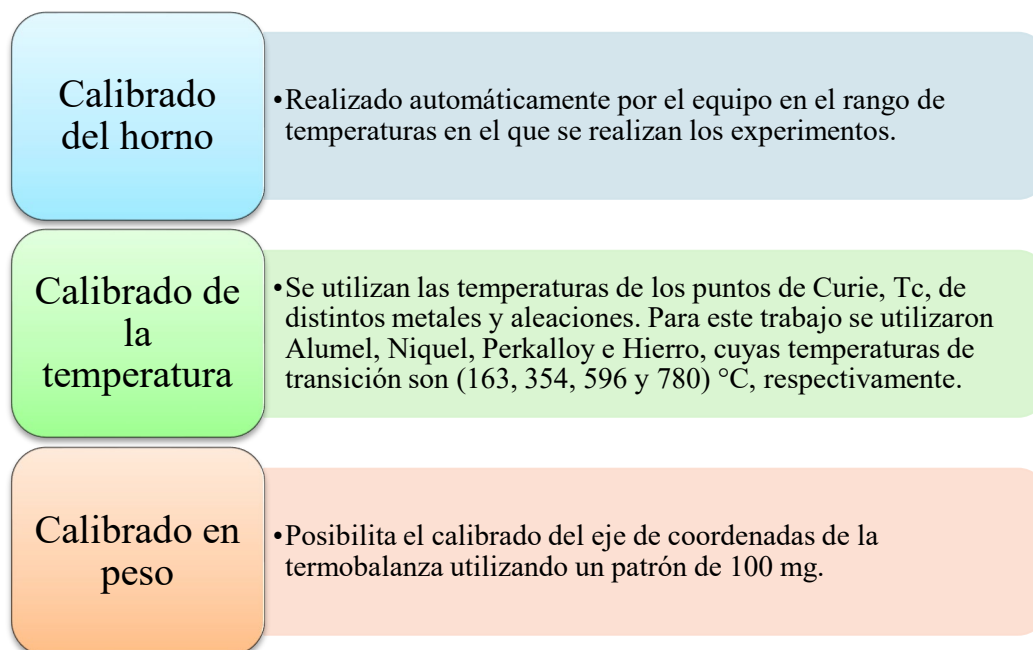


Figura 3.4. Pasos seguidos para el calibrado completo de la TGA 7.

La representación gráfica de este tipo de análisis se realiza a través de la curva termogravimétrica (Fig. 3.4), la cual muestra el cambio de masa que experimenta una muestra en función de la temperatura o el tiempo de exposición durante el ensayo, bajo condiciones previamente establecidas y controladas [8,54,57]. Este cambio de masa se refleja como una pérdida de peso de la muestra, originada por las reacciones químicas y transformaciones físicas que ocurren al modificar su temperatura.

Las reacciones generalmente observadas en este tipo de análisis incluyen la descomposición, la eliminación del agua libre y/o ligada, procesos de combustión y la reducción de óxidos metálicos.

En la curva termogravimétrica, se identifican dos temperaturas características fundamentales: la temperatura de descomposición procedimental,  $T_i$ , y la temperatura final de descomposición,  $T_f$  (Fig. 3.5), que proporcionan información crucial sobre la

estabilidad térmica del material y su comportamiento bajo diferentes condiciones de temperatura.

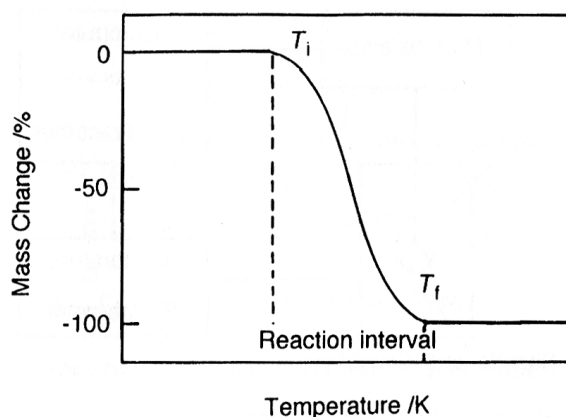


Figura 3.5. Curva TG con sus temperaturas características,  $T_i$  (temperatura de descomposición) y  $T_f$  (temperatura final) [54].

A partir de este tipo de representación, es posible calcular la pérdida porcentual total de masa ( $W_L$ ) utilizando los valores de masa inicial ( $m_i$ ), correspondiente a la temperatura de inicio de la termodegradación ( $T_i$ ), y la masa final ( $m_f$ ), registrada a la temperatura final de la degradación ( $T_f$ ). El cálculo se realiza mediante la siguiente ecuación:

$$W_L = \frac{m_i - m_f}{m_i} 100 \quad (1)$$

La ec. (1) permite determinar el porcentaje de masa perdida durante el proceso de degradación térmica, proporcionando información clave sobre la estabilidad y comportamiento del material bajo condiciones de calentamiento controlado.

La evaluación de la pérdida de masa porcentual en un instante determinado  $t$ , o a una cierta temperatura específica  $T$ ,  $W_{t/T}$  se lleva a cabo a partir de la siguiente expresión, en donde  $m_{t/T}$  se corresponde con la masa en el instante o temperatura de análisis:

$$W_{t/T} = \frac{m_i - m_{t/T}}{m_i} 100 \quad (2)$$

Esta fórmula permite calcular la pérdida de masa en cualquier punto intermedio del ensayo térmico, proporcionando información sobre la evolución del proceso de degradación.

En este tipo de estudios, también es habitual el uso de la variable  $\alpha$  (conversión), la cual se define como la fracción de pérdida de masa porcentual acumulada a lo largo del tiempo o en función de la temperatura durante el proceso de descomposición. Esta variable se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$\alpha_{t/T} = 100 - W_{t/T} \quad (3)$$

La variable  $\alpha$  permite cuantificar el progreso de la degradación en función de la pérdida de masa y es fundamental en la cinética de descomposición térmica, ya que permite comparar diferentes materiales o condiciones de degradación.

Para una correcta interpretación de la curva TG, es necesario complementarla con otras representaciones, como la curva de la primera derivada o DTG (Derivada Termogravimétrica). Esta curva refleja la velocidad de la variación de la masa respecto al tiempo o la temperatura, proporcionando información crucial sobre el momento en que el proceso de degradación es más rápido.

La curva DTG permite identificar uno o más picos, cuya área encerrada es proporcional al cambio de masa ocurrido durante el proceso. Si se observa un único pico, se interpreta que el proceso es simple, mientras que la presencia de varios picos sugiere que hay una superposición de varios procesos de descomposición. Esta información es fundamental para descomponer y analizar las diferentes etapas del proceso térmico y entender mejor la cinética de los materiales en estudio.

La determinación de las temperaturas inicial ( $T_i$ ) y final ( $T_f$ ) de degradación suele ser un proceso arbitrario. Por esta razón, es común emplear la temperatura onset ( $t_{onset}$ ) para evaluar la estabilidad térmica del líquido en estudio. La  $t_{onset}$  se define como la intersección entre la línea base y la tangente de la curva de degradación en el punto de inflexión, que corresponde al mínimo de la curva DTG (Fig. 3.6). Esta aproximación proporciona un valor más objetivo y reproducible de la estabilidad térmica, facilitando la comparación entre diferentes líquidos y condiciones experimentales.

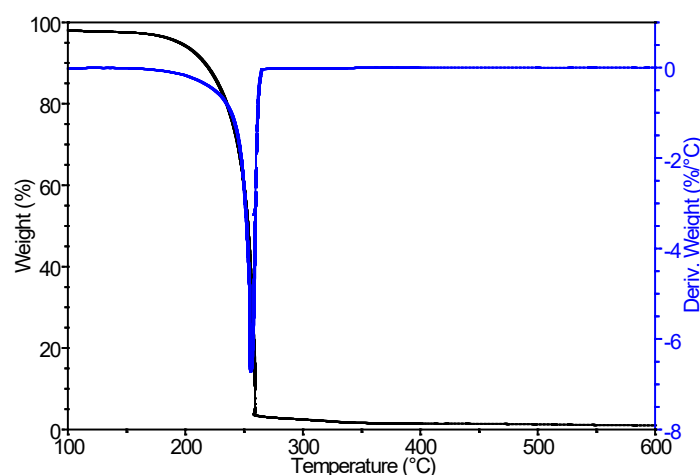


Figura 3.6. Curva termogravimétrica (TG) y su correspondiente derivada (DTG) correspondiente al LI EAN, a una velocidad de calentamiento de  $10\text{ °C min}^{-1}$  en atmósfera de nitrógeno.

### 3.3.2.1. Procedimiento experimental

El procedimiento experimental seguido para la elaboración de esta tesis doctoral se ha llevado a cabo de acuerdo con estudios previos documentados en la literatura [8,32,33,46,58–67]. A través de esta metodología, se ha evaluado la estabilidad térmica de diferentes líquidos iónicos (LIs), lo que permite un análisis comparativo y un mejor entendimiento de su comportamiento térmico. Esta aproximación sistemática y basada en precedentes literarios garantiza la validez y relevancia de los resultados obtenidos en el estudio.

La variación de las condiciones experimentales, como la atmósfera, la velocidad de calentamiento, la masa inicial y el contenido de agua, influye de manera significativa en los valores de estabilidad térmica, como se ha documentado en estudios previos [58].

Teniendo esto en cuenta, se han establecido unas condiciones experimentales específicas para los estudios dinámicos, fijando los siguientes parámetros:

- ✓ Rango de temperatura (100 – 800) °C
- ✓ Velocidad de calentamiento de 10 °C·min<sup>-1</sup>
- ✓ Masa de la muestra ± 5 mg
- ✓ Atmósfera de aire con un caudal de 20 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>

Para completar el estudio cinético, se han realizado barridos termogravimétricos dinámicos a diferentes velocidades de calentamiento de distintos LIs. Las velocidades de calentamiento empleadas fueron de 1, 3, 5, 10, 15 y 20 °C/min, en un intervalo de temperaturas que abarca desde 100 °C hasta 600 °C, bajo una atmósfera de aire seco con un flujo de 20 cm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>. A partir de las curvas TG/DTG (Fig. 3.7) obtenidas en estos ensayos dinámicos, se han determinado los siguientes parámetros:

- Temperatura onset,  $t_{\text{onset}}$ , temperatura en la que se intersecan la línea base y la tangente a la curva de pérdida de masa en su punto de inflexión, o mínimo de la DTG.
- Temperatura endset,  $t_{\text{endset}}$ , temperatura en la que se intersecan la línea base de la pérdida de masa total y la tangente a la curva de pérdida de masa en su punto de inflexión.
- $t_{1\text{st}}$ , temperatura a la que la DTG alcanza su mínimo, indicando el punto con la velocidad de degradación de masa más alta.
- $W_{\text{onset}}$ , porcentaje de masa restante a la  $T_{\text{onset}}$ .
- $t_{10\%}$ , temperatura a la que la muestra alcanza una pérdida de masa del 10%.

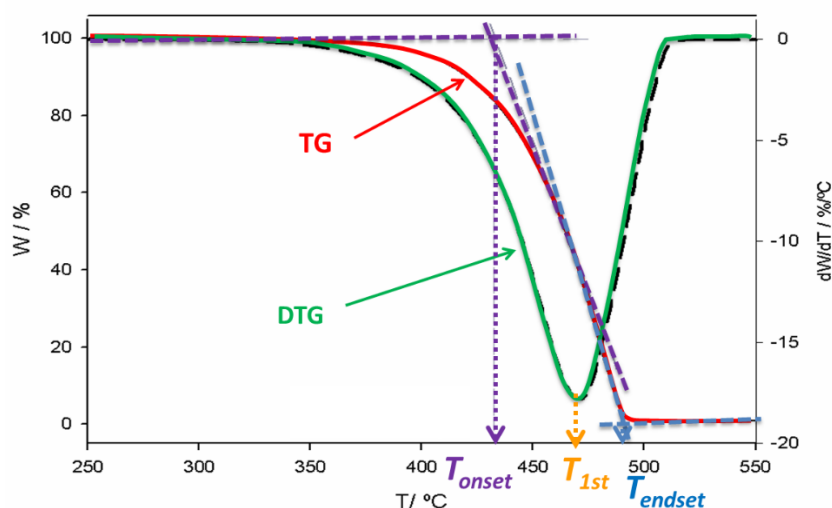


Figura 3.7. Temperaturas características obtenidas a partir de TG (línea continua) /DTG (línea discontinua) de las curvas de uno de los LIs estudiados.

También ha sido necesario la realización de estudios isotermos durante un tiempo determinado a temperaturas por debajo de la  $t_{onset}$ , con el fin de complementar los resultados obtenidos a partir de los análisis termogravimétricos dinámicos, cuyas temperaturas características suelen sobreestimar, por la propia naturaleza dinámica del experimento, la temperatura de estabilidad térmica del compuesto. La selección de las temperaturas de los ensayos isotermos es dependiente de la  $t_{onset}$  de cada compuesto, por lo que se especificará para cada LI en la sección de resultados.

Además de los ensayos isotermos, se han propuesto metodologías dinámicas para obtener estimaciones más precisas de la temperatura de trabajo de diversos compuestos, especialmente útiles en contextos de estabilidad térmica. Entre ellas, se ha seguido el método sugerido por Wooster y colaboradores [68], que destaca por introducir la temperatura  $T_{Wooster}$  como un indicador de estabilidad térmica y que corresponde a la temperatura absoluta en la que el compuesto sufre una degradación del 1% durante un periodo prolongado, en este caso 10 horas. El cálculo se fundamenta en la siguiente ecuación:

$$T_{Wooster} = 0.82 T_{(dW/dT \neq 0)} \quad (4)$$

siendo  $T_{(dW/dT \neq 0)}$  la temperatura más baja (en Kelvin) a la cual la primera derivada de la curva de pérdida de masa respecto a T es distinta de cero. Este valor proporciona una estimación de la temperatura mínima a la que se producen productos volátiles bajo las condiciones del experimento.

### 3.3.2.2. Análisis cinético dinámico

La información cinética puede extraerse también a partir de experimentos no isotermos por diversos métodos. Todos los métodos cinéticos utilizan la ecuación básica de la velocidad de reacción que relaciona la tasa de conversión,  $da/dt$ , a temperatura constante, con la función de la conversión,  $f(a)$ , a través de una constante de velocidad,

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (5)$$

donde  $k$  es la constante de velocidad dependiente de la temperatura, y  $f(a)$  depende del mecanismo de descomposición particular. Según la ley de Arrhenius:

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (6)$$

siendo  $A$  el factor pre-exponencial,  $E$  la energía de activación,  $R$  la constante de los gases y  $T$  la temperatura absoluta.

Sustituyendo la dependencia de Arrhenius en la ecuación (5), se obtiene:

$$\frac{d\alpha}{dt} = Af(\alpha)e^{-\frac{E}{RT}} \quad (7)$$

Si la temperatura de la muestra cambia con una velocidad de calentamiento controlada y constante,  $\beta = dT/dt$ , la variación en el grado de conversión puede ser analizada en función de la temperatura, dependiendo esta temperatura del tiempo de calentamiento.

Por lo tanto, la ecuación (7) se puede expresar como:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha) \quad (8)$$

La integración de esta ecuación desde una temperatura inicial  $T_0$ , que corresponde a un grado nulo de conversión, hasta la temperatura máxima de la curva termogravimétrica derivada (DTG),  $T_p$ , donde  $\alpha = \alpha_p$  es:

$$\int_{\alpha_0}^{\alpha_p} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^{T_p} e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (9)$$

Si  $T_0$  es bajo, puede suponerse razonablemente que  $\alpha_0 = 0$  y, dado que no hay reacción entre 0 y  $T_0$  [69] se puede escribir:

$$g(\alpha) = \int_0^{\alpha_p} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^{T_p} e^{-\frac{E}{RT}} dT \quad (10)$$

donde  $g(\alpha)$  se denomina función integral de conversión.

### 3.3.2.2.1. Métodos de isoconversión

Los métodos de isoconversión se basan en el principio que lleva este mismo nombre, principio de isoconversión, y que establece que la velocidad de reacción, a un valor de conversión constante, sólo depende de la temperatura. Como ya se ha indicado, en esta tesis se utilizan tres métodos de isoconversión: Friedman, Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) y Flynn-Wall-Ozawa (FWO).

#### 3.3.2.2.1.1. Método de Friedman

El método de isoconversión diferencial más comúnmente usado para determinar la energía de activación aparente es el método de Friedman [56,70–72]. Este método considera que la dependencia de la temperatura, para un grado dado de conversión constante,  $\alpha$ , viene dada por:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha = k_F - \frac{E_\alpha}{RT}; \text{ donde } k_F = \ln(Af(\alpha)) \quad (11)$$

donde  $E_\alpha$  es la energía de activación aparente para el grado de conversión  $\alpha$ .

Este método puede usarse para determinar la energía aparente de activación en todo el rango de conversión sin conocer la dependencia funcional de  $f$  con  $\alpha$ , a partir del ajuste lineal entre  $\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)$  y  $T^{-1}$ , pero de nuevo el factor pre-exponencial  $A$  requeriría el uso de un modelo cinético.

#### 3.3.2.2.1.2. Método de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS)

El método de Kissinger-Akahira-Sunose (KAS) es un método isoconversional que a menudo se denomina el método Kissinger generalizado [70,73,74]. Este enfoque utiliza la aproximación de Murray y White [75], y establece que, a un valor constante de la conversión ( $\alpha$ ), se debe cumplir la siguiente relación:

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \left[ \frac{AR}{g(\alpha)E_\alpha} \right] - \frac{E_\alpha}{RT} \quad (12)$$

Por lo tanto, a partir del ajuste lineal entre  $\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$  y  $T^{-1}$  obtenido de los datos de TG medidos a varias velocidades de calentamiento, se puede calcular la energía de activación aparente, ( $E_\alpha$ ), para cada valor de la conversión.

#### 3.3.2.2.1.3. Método de Flynn-Wall-Ozawa (FWO)

El método de Flynn-Wall-Ozawa [71] es un método de isoconversión integral, ya que implica una integración aproximada de la ecuación (7). Utilizando la aproximación de Doyle [76] para la integración de la ecuación (7) y tomando logaritmos, se obtiene la siguiente expresión:

$$\log \beta = \log \left[ \frac{AE}{g(\alpha)} \right] - 2.315 - \frac{0.457E_\alpha}{RT} \quad (13)$$

Este es uno de los métodos integrales que se pueden utilizar para determinar la energía de activación sin el conocimiento del orden de reacción. De nuevo, considerando el ajuste lineal del logaritmo de la velocidad de calentamiento frente a la inversa de la temperatura, se obtiene un valor de la energía de activación aparente  $E_\alpha$  para cada grado de conversión considerado.

En cada uno de los tres métodos de isoconversión citados se obtendrá una energía de activación final calculando el valor medio de las energías de activación aparente obtenidas para todos los valores de  $\alpha$  considerados.

Estas energías de activación se compararán con la obtenida por el método de Kissinger y con la obtenida de la aplicación de la ecuación de Arrhenius (ecuación (6)) a los estudios isotermos

#### 3.3.2.2.1.4. Método de Kissinger

El método de Kissinger es un modelo cinético diferencial que ha sido ampliamente usado [77–80] para determinar la energía de activación aparente en reacciones de estado sólido.

Derivando la ecuación (7) se obtiene:

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \frac{E\beta}{RT^2} \frac{d\alpha}{dt} + Ae^{-\frac{E}{RT}} \frac{df}{d\alpha} \frac{d\alpha}{dt} = \left[ \frac{E\beta}{RT^2} + Ae^{-\frac{E}{RT}} \frac{df}{d\alpha} \right] \frac{d\alpha}{dt} \quad (14)$$

Teniendo en cuenta que en el punto de inflexión de la curva TG la segunda derivada es nula, la ecuación (14) aplicada a la temperatura del punto de inflexión,  $T_m$ , da lugar a:

$$\frac{E\beta}{RT_m^2} + Ae^{-\frac{E}{RT_m}} \left. \frac{df}{d\alpha} \right|_{\alpha_m} = 0 \quad (15)$$

siendo  $\alpha_m$  la conversión correspondiente a  $T_m$ . Haciendo una reorganización de la ecuación (15) y tomando logaritmos, se puede obtener la siguiente expresión:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = -\frac{E}{RT_m} + \ln\left[\left. \frac{df}{d\alpha} \right|_{\alpha_m} \cdot \frac{AE}{R}\right] \quad (16)$$

donde  $T_m$  es la temperatura correspondiente al punto de inflexión de la curva de termodegradación, que corresponde a la temperatura a la cual la velocidad de reacción es máxima. Por tanto, representando  $\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right)$  frente a  $\frac{1}{T_m}$  puede obtenerse la energía de activación a partir de la pendiente del ajuste lineal de estos datos. Como se puede comprobar, la energía de activación puede calcularse sin conocer previamente el orden  $n$  del mecanismo de reacción.

El conocimiento del factor pre-exponencial,  $A$ , requeriría el uso de un modelo cinético para considerar una forma funcional para  $f(a)$ .

### 3.3.2.3. Análisis cinético isoterma

La cinética de descomposición de los LIs se determinó mediante termogravimetría isoterma. Para ello se utilizó una expresión de velocidad de pseudo-orden cero, ya que la descomposición está gobernada por una cinética física que involucra la transferencia de calor y de masa [32,33,52,59,81–83].

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \quad (17)$$

donde  $k$  es la constante de pseudo-orden cero, y  $\alpha$  el grado de conversión, el cual está definido como:

$$\alpha = \frac{m_0 - m}{m_0 - m_\infty} \quad (18)$$

donde  $m$  es la masa experimental medida a la temperatura  $T$ ,  $m_0$  es la masa inicial, y  $m_\infty$  es la masa al final de los experimentos. La tasa de pérdida de masa puede representarse en forma integral, como:

$$\alpha = kt + C \quad (19)$$

donde  $t$  es el tiempo y  $C$  es otra constante. De esta forma, representando  $\alpha$  en función del tiempo para cada barrido isoterma, obtenemos la constante de velocidad  $k$  a partir de un ajuste lineal de los datos experimentales.

Para los estudios isotermos, la dependencia de la temperatura en la tasa de pérdida de masa,  $k$ , se representa mediante la ecuación de Arrhenius:

$$k = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (20)$$

donde  $E$  es la energía de activación y  $A$  el coeficiente pre-exponencial. Así, se puede determinar la energía de activación  $E$  para el proceso de degradación mediante estudios isotermos y compararla con los valores obtenidos mediante estudios dinámicos.

### 3.3.3. Determinación de calores específicos y capacidades caloríficas molares

Cuando hablamos de capacidad calorífica, nos referimos a la cantidad de energía absorbida o transferida que es necesaria para que un material específico varíe su temperatura en 1 K. Esta propiedad térmica es fundamental para comprender cómo los materiales responden a los cambios de temperatura y juega un papel crucial en diversas aplicaciones, desde la ingeniería de materiales hasta la química y la física. La capacidad calorífica puede variar según las condiciones del material, como su estado físico, la temperatura y la presión, y se puede expresar en términos de capacidad calorífica a volumen constante ( $c_v$ ) o a presión constante ( $c_p$ ). La capacidad calorífica es una magnitud macroscópica relacionada con las propiedades microscópicas de las sustancias. Conocer la capacidad calorífica de los líquidos en un amplio rango de temperaturas es de interés termodinámico y proporciona información sobre la estructura molecular en el estado líquido. En investigación es más habitual trabajar en términos de calor específico o calor específico molar (normalmente indicados ambos con  $C$  mayúscula y que distinguiremos, en el apartado de Resultados y discusión denotando como  $C_{p,m}$  los valores del calor específico molar isobárico) que corresponden a la energía que el material necesita para que la unidad de masa o un mol del mismo varíe su temperatura en 1 K. En este trabajo, se ha determinado la capacidad calorífica específica molar a presión constante (a la que en este trabajo nos referiremos también a veces, por abreviar, como capacidad calorífica molar) y también la capacidad calorífica específica volumétrica, pues esta última es una propiedad muy interesante desde el punto de vista de la aplicación de estos materiales en dispositivos de almacenamiento energético.

Por regla general, las mediciones experimentales de  $C_p$  en líquidos enfrentan varios problemas, en gran parte derivados de su volatilidad. Estos problemas son aún más acentuados cuando las mediciones se realizan cerca del punto de ebullición del líquido en cuestión. Algunos calorímetros típicamente utilizados para determinar  $C_p$  en líquidos (como los calorímetros de flujo Picker) deben operar a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente y, por lo tanto, tienen una flexibilidad limitada en cuanto al ajuste de temperatura. Los calorímetros de flujo Picker y otros (como los calorímetros adiabáticos) solo pueden operar a una única temperatura en cada experimento, lo que hace que determinar la dependencia de la temperatura del calor específico,  $C_p(T)$  sea laborioso y consuma mucho tiempo. [47,84,85]

Una de las principales aplicaciones de la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) es la obtención de valores del calor específico de un material específico en función de la temperatura o el tiempo, y bajo condiciones atmosféricas controladas. Mediante esta técnica, es posible obtener valores de la capacidad calorífica en términos absolutos, lo que permite evaluar las variaciones de entalpía y entropía durante las transiciones de fase. Estas mediciones son fundamentales para comprender los cambios

térmicos en los materiales y para analizar sus propiedades termodinámicas, contribuyendo así al desarrollo y optimización de nuevos materiales en diversas aplicaciones científicas y tecnológicas. Sin embargo, la mayoría de los DSC carecen de la resolución necesaria para la determinación precisa de los valores de  $C_p$  en líquidos.[49,86]

Para la elaboración de esta tesis doctoral, se han determinado capacidades caloríficas específicas y molares a presión constante utilizando un Micro DSCIII de Setaram (Fig. 3.8.a) mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido.

El equipo está compuesto por dos vasijas (Fig. 3.8.b): una de referencia y otra de medición, que están ensambladas en el calorímetro. Este diseño combina la técnica de calorimetría diferencial de barrido con la precisión de la calorimetría Calvet, lo que lo hace particularmente adecuado para la determinación precisa de la capacidad calorífica a lo largo de un amplio rango de temperaturas. Su configuración permite realizar mediciones confiables, lo que es esencial para el análisis detallado de las propiedades térmicas de materiales.

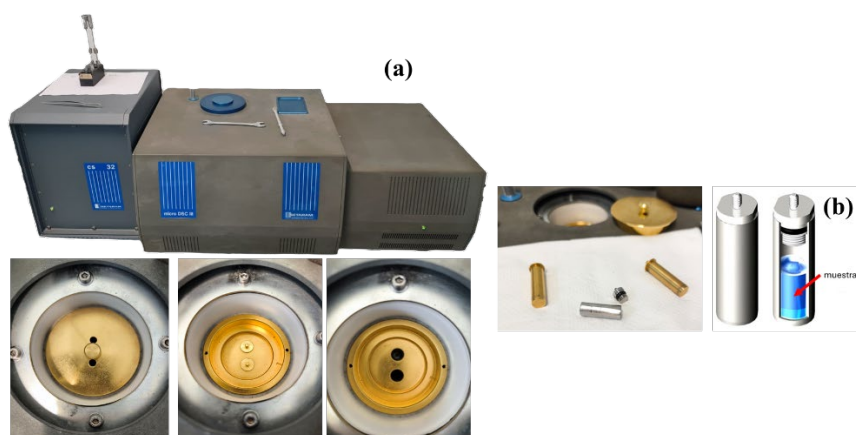


Figura 3.8. (a) Micro DSC III Setaram y detalles del horno. (b) Detalle de las tapas y de una vasija calorimétrica.

Las mediciones se realizaron en un rango de temperatura que abarca desde 278.15 K hasta 343.15 K. Esta técnica fue seleccionada debido a que permite la determinación de la  $C_p$  de líquidos con alta precisión en un amplio rango de temperaturas. Estos calorímetros están diseñados para minimizar la mayoría de los problemas que se presentan en la determinación experimental de  $C_p$  en líquidos. [47,84,85]. Se llevaron a cabo barridos dinámicos para un volumen de muestra de aproximadamente 0.8 mL a una velocidad de calentamiento de  $0.25 \text{ K min}^{-1}$  [47,64,85]. La calibración se llevó a cabo usando una vasija de calibración por efecto Joule y fue chequeada empleando n-decano y escualano como estándares para capacidad calorífica y usando los valores de  $C_p$  disponibles en la bibliografía para los mismos [87,88]. El ruido de fondo del Micro DSCIII fue en todo momento menor que  $3 \mu\text{W}$ . La metodología seguida ha sido descrita y usada previamente por otros autores [87,88] y se ha estimado una incertidumbre estándar para los valores de  $C_p$  experimentales obtenidos de  $0.002 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Como líquido de referencia para la determinación de las capacidades caloríficas específicas se usó escualano, debido a que presenta valores de flujo de calor similares a los de los LIs estudiados en esta tesis y a la alta precisión de los datos disponibles en la literatura [88]. Usando los valores

correspondientes al flujo de calor de cada intervalo isoterma ( $T_i, T_{i+1}$ ) para la muestra,  $\Delta H_{muestra}(T_i \rightarrow T_{i+1})$ , y los medidos en las mismas condiciones experimentales (procedimiento exactamente igual en todos los casos) para el blanco y la referencia,  $\Delta H_{blanco}(T_i \rightarrow T_{i+1})$  y  $\Delta H_{ref}(T_i \rightarrow T_{i+1})$  respectivamente, se determinó el valor de  $C_p$  para la temperatura central de dicho intervalo,  $(T_i + T_{i+1})/2$ , a partir de la fórmula siguiente:

$$C_{p,muestra} \left( (T_i + T_{i+1})/2 \right) = \frac{\Delta H_{muestra}(T_i \rightarrow T_{i+1}) - \Delta H_{blanco}(T_i \rightarrow T_{i+1})}{\Delta H_{ref}(T_i \rightarrow T_{i+1}) - \Delta H_{blanco}(T_i \rightarrow T_{i+1})} \frac{m_{ref}}{m_{muestra}} C_{p,ref} \left( (T_i + T_{i+1})/2 \right) \quad (21)$$

Para eliminar las impurezas volátiles de los líquidos iónicos, estos fueron sometidos a un tratamiento en una bomba de vacío durante al menos dos días antes de iniciar las mediciones. Este procedimiento es fundamental para garantizar la pureza de las muestras y la precisión de los resultados obtenidos.



## **4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

## 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como se ha indicado en la introducción de este trabajo, a la hora de cualquier aplicación industrial de un LI en la que se requiera el estado líquido del mismo, es necesario conocer el intervalo de temperaturas en el cual podemos trabajar con ese material sin correr el riesgo de que sufra cristalizaciones o se degrade por efecto de la temperatura. Por ello, uno de los objetivos de esta tesis, ha sido determinar el rango líquido de un amplio grupo de líquidos iónicos. Para conocer dicho rango, se utilizaron técnicas de análisis térmico, tal y como se ha expuesto en el capítulo *Material y Métodos*. El límite inferior de ese intervalo de temperaturas viene determinado por la transición vítrea o la temperatura de fusión, dependiendo de si el comportamiento sólido es amorfo o cristalino (que a su vez puede depender de la historia térmica previa de la muestra). Estas transiciones, junto con la cristalización en frío, transiciones sólido-sólido, etc., se han determinado mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Adicionalmente, se utilizó la Termogravimetría (TGA) para caracterizar el “límite superior de temperatura de operación” de cada LI. Además de la determinación del rango líquido, usando un microDSC, se obtuvo la capacidad calorífica específica de los compuestos con el fin de tener más información sobre la capacidad de almacenar energía en forma de calor de los mismos, aspecto que es de especial importancia a la hora de diseñar y optimizar muchos dispositivos de almacenamiento energético.

En este capítulo se recoge el análisis de los resultados obtenidos mediante estas tres técnicas. Todos ellos ya se han publicado en revistas del *Journal Citation Report*, todas ellas en el primer cuartil de su categoría en el año de la publicación:

1. J. J. Parajó<sup>1,2</sup>, P. Vallet<sup>1</sup>, M.J. Guimarey<sup>1,3</sup>, A. Santiago<sup>1</sup>, T. Teijeira<sup>1</sup>, A. Amigo<sup>4</sup>, L.M. Varela<sup>1</sup>, J. Salgado<sup>1</sup>, M. Villanueva<sup>1</sup>; Thermophysical properties of n-alkyl-ammonium nitrate ionic liquids (n = 2,3,4) pure and water saturated for energy applications. Ed. Springer. *J Therm Anal Cal.* **2023**, 148, 6699-6714. <https://doi.org/10.1007/s10973-023-12194-1>. Factor de impacto (2023): 3. Posición en la categoría Termodinámica (2023): 21/78.
  1. Grupo de Nanomateriais, Fotónica e Materia Branda, Departamentos de Física Aplicada y Física de Partículas, Universidade de Santiago de Compostela, Campus Vida S/N, 15782 Santiago de Compostela, Spain
  2. Departamento de Química e Bioquímica, CIQUP Centro de Investigación em Química da Universidade do Porto, Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre, 4169-007 Porto, Portugal
  3. Department of Design and Engineering, Faculty of Science and Technology, Bournemouth University, Poole, Dorset BH12 5BB, UK
  4. Grupo de Propiedades Termofísicas e Superficiais de Líquidos, Departamento de Física Aplicada, Universidade de Santiago de Compostela, Campus Vida S/N, 15782 Santiago de Compostela, Spain
2. M. Villanueva<sup>1</sup>, P. Vallet<sup>1</sup>, T. Teijeira<sup>1</sup>, A. Santiago-Alonso<sup>1</sup>, A. Amigo<sup>2</sup>, E. Tojo<sup>3</sup>, L. M. Varela<sup>1</sup>, J. J. Parajó<sup>1</sup>, J. Salgado<sup>1</sup>; Effect of alkyl chain length on the thermal properties and toxicity of n-alkyl-ammonium nitrate ionic liquids (n = 2, 3, 4, 5, 6, 8) for energy applications. Ed. Springer. *J Therm Anal Cal*, **2024**. <https://doi.org/10.1007/s10973-024-13333-y>. Factor de impacto (2023): 3. Posición en la categoría Termodinámica (2023): 21/78.

1. Grupo de Nanomateriais, Fotónica e Materia Branda, Departamentos de Física Aplicada y Física de Partículas, Universidade de Santiago de Compostela, Campus Vida s/n, 15782 Santiago de Compostela, Spain
2. Grupo de Propiedades Termofísicas e Superficiais de Líquidos, Departamento de Física Aplicada, Universidade de Santiago de Compostela, Campus Vida s/n, 15782 Santiago de Compostela, Spain
3. Department of Organic Chemistry, Universidade de Vigo, Marcosende, Vigo, Spain

Contribución de la doctoranda a las publicaciones relacionadas: Metodología, adquisición y tratamiento de datos y escritura del borrador inicial.

Open access articles in Springer Nature journals are published under Creative Commons licences. These provide an industry-standard framework to support easy re-use of open access material. Under Creative Commons licences, authors retain copyright of their articles.

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry articles are published open access under a CC BY licence (Creative Commons Attribution 4.0 International licence). CC BY articles may be shared and adapted for any purpose, including commercially, so long as the authors are credited.

#### **4.1. DETERMINACIÓN DE TRANSICIONES DE FASE MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)**

Como ya se ha indicado, uno de los objetivos de este trabajo es llevar a cabo un estudio sistemático de las propiedades, en este caso, calorimétricas, de distintos grupos de LIs. Para ello se han seleccionado, un conjunto de 17 líquidos iónicos con el fin de analizar el efecto del catión, el efecto del anión, el efecto de la longitud de la cadena alquílica o la naturaleza prótica o aprótica del LI sobre su comportamiento térmico.

En la Figura 4.1 (a -q). se muestran las curvas DSC con barrido de calentamiento y enfriamiento de los líquidos iónicos seleccionados para este trabajo. Como se indica anteriormente en el apartado de *Materiales y métodos*, se han tenido en cuenta para el estudio de las transiciones los resultados obtenidos de los últimos ciclos de enfriamiento - calentamiento, para evitar la influencia de la historia térmica de las muestras sobre la determinación de las temperaturas y entalpías de las transiciones. Para una mejor visualización de las curvas obtenidas, se ha reescalado en cada caso el eje de temperaturas al rango durante el cual se ha observado algún evento térmico reseñable (de ahí que las gráficas presentadas no tengan todas ellas un rango común de temperaturas).

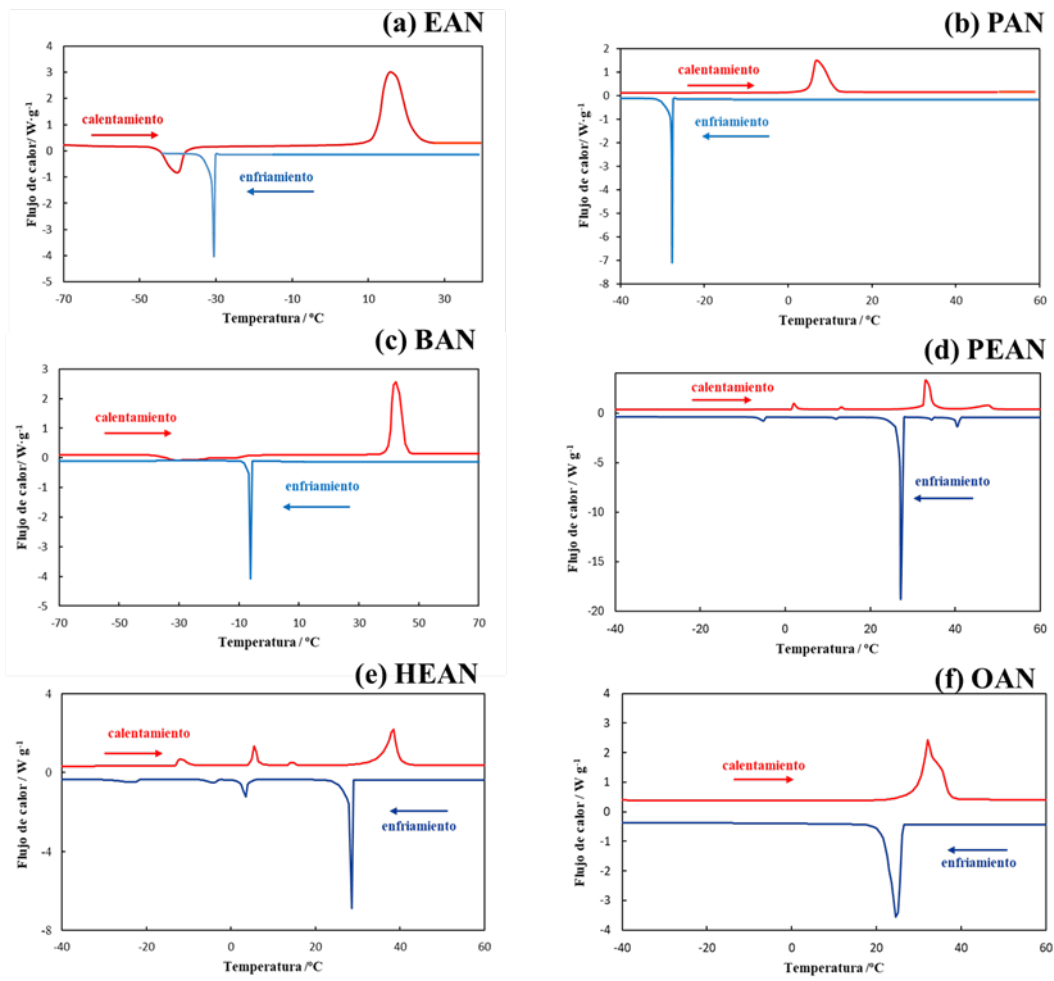


Figura 4.1. (a-f) Curvas DSC (sentido exotérmico hacia abajo) obtenidas a  $5^{\circ}C min^{-1}$  en atmósfera de nitrógeno, de los LIs seleccionados correspondientes a los últimos ciclos de enfriamiento (en azul) y calentamiento (en rojo).

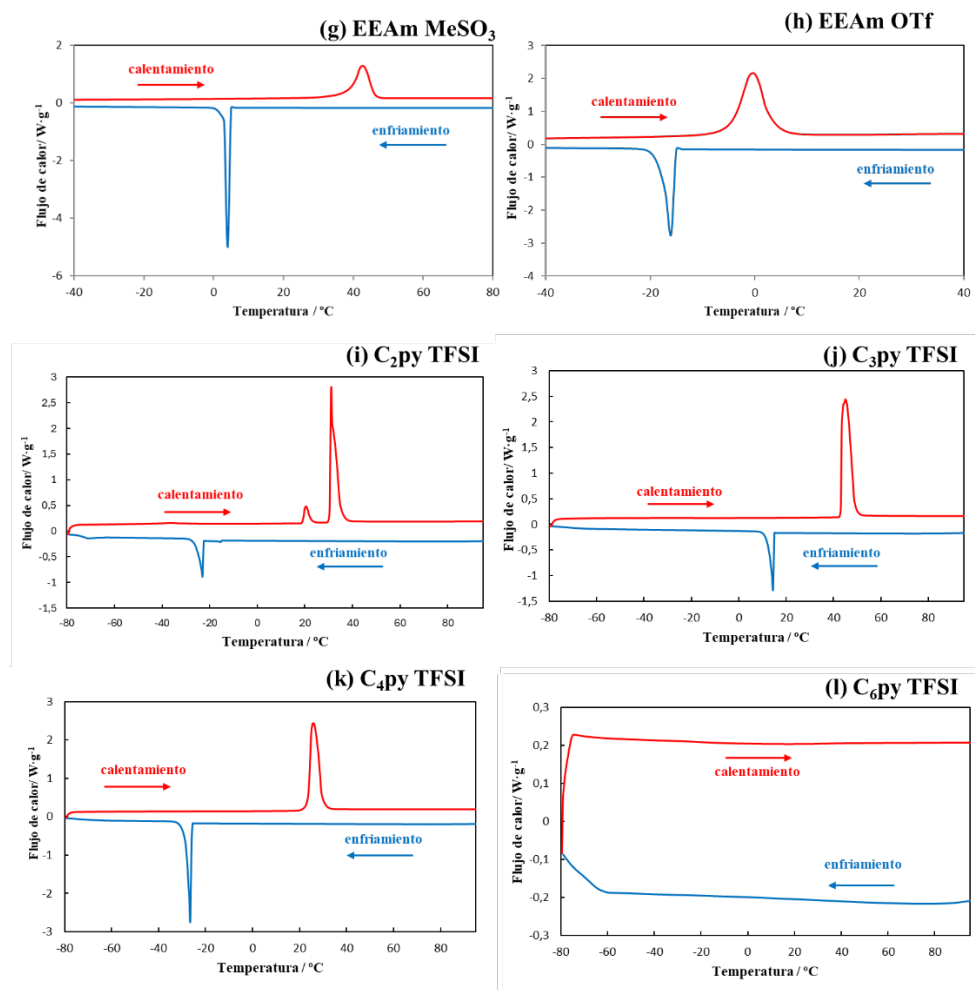


Figura 4.1. (g-l) Curvas DSC (sentido exotérmico hacia abajo) obtenidas a  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  en atmósfera de nitrógeno, de los LIs seleccionados correspondientes a los últimos ciclos de enfriamiento (en azul) y calentamiento (en rojo).

Se observa que la mayoría de los LIs, salvo en el caso del  $\text{C}_6\text{py TFSI}$  (Fig. 4.1) y de  $\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im FAP}$  y  $\text{C}_4\text{C}_1\text{ImC}_6\text{SO}_4$  (Fig. 4.n), todos los LIs presentan al menos un pico de cristalización (transición exotérmica) durante el ciclo de enfriamiento y todos, salvo el  $\text{C}_6\text{py TFSI}$ , exhiben al menos un pico de fusión (transición endotérmica) durante el ciclo de calentamiento. Esto quiere decir que prácticamente todos los LIs seleccionados presentan tendencia a la cristalización, aunque muestran diferencias importantes asociadas a otros fenómenos térmicos que estarían relacionados principalmente con su historia térmica. Es importante destacar que todos ellos presentan el fenómeno denominado sobreenfriamiento (*supercooling*), que es un comportamiento típico de muchos materiales, y que corresponde a la diferencia que se observa entre la temperatura del onset de la cristalización y del de la fusión. Este fenómeno tipo histéresis se presenta en el ciclo de enfriamiento-calentamiento de muchos LIs; decimos que el ciclo de enfriamiento-calentamiento presenta un fenómeno tipo histéresis puesto que las curvas de flujo “de ida y “de vuelta” no se superponen) Este fenómeno depende drásticamente de la velocidad a la cual se haya llevado a cabo el enfriamiento (la posición del pico de cristalización depende de la velocidad de calentamiento a diferencia de lo que sucede con el de fusión) [89–91].

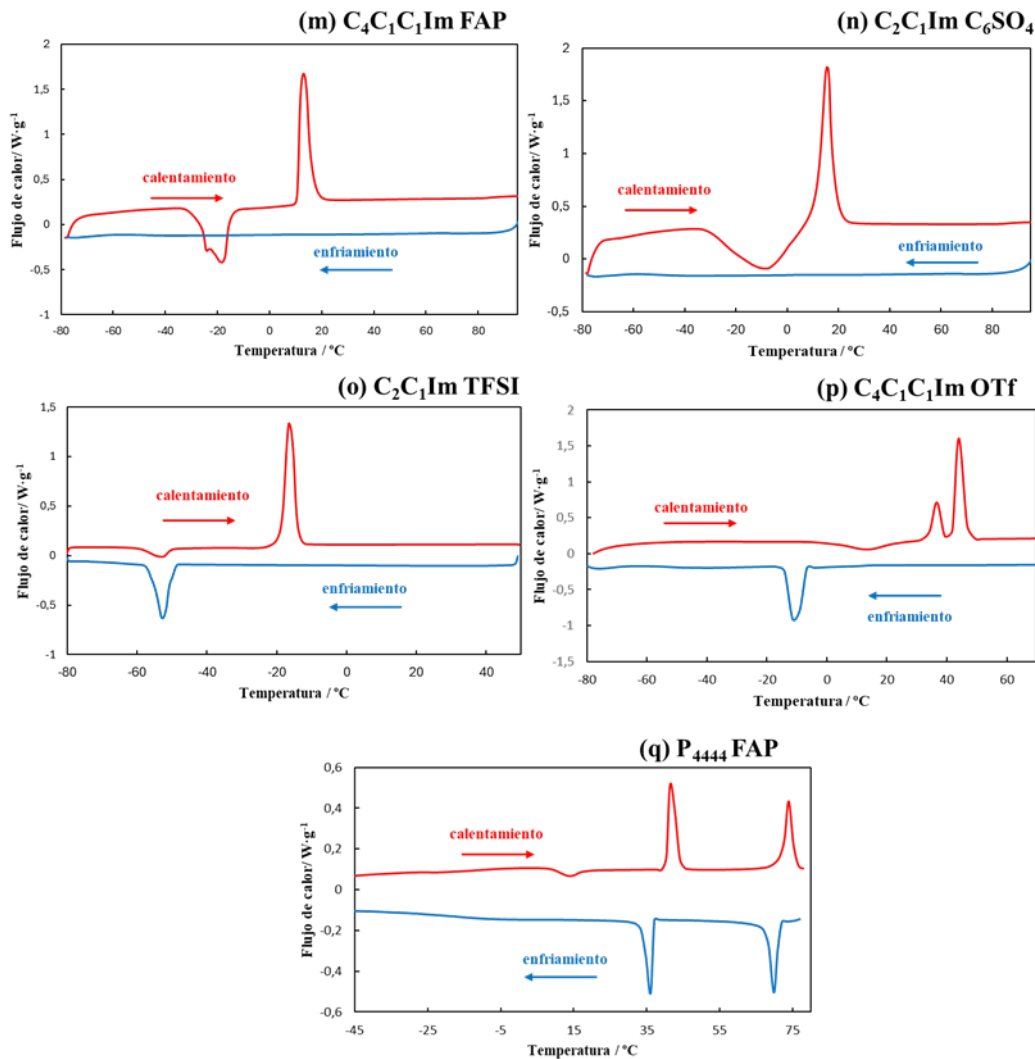


Figura 4.1 (m-q). Curvas DSC (sentido exotérmico hacia abajo) obtenidas a  $5\text{ °C min}^{-1}$  en atmósfera de nitrógeno, de los LIs seleccionados correspondientes a los últimos ciclos de enfriamiento (en azul) y calentamiento (en rojo).

El comportamiento térmico de los LIs seleccionados en este trabajo, podría dividirse en tres patrones:

- I. Presenta cristalización en enfriamiento y fusión en calentamiento
- II. No presenta cristalización en enfriamiento, pero cristaliza al calentar (cristalización fría) y a continuación funde.
- III. No presenta picos de cristalización ni de fusión, lo que indica un comportamiento amorfo, que suele estar caracterizado por una transición vítrea, que suele aparecer a temperaturas inferiores a  $-80\text{ °C}$ .

En la Tabla 4.1, se presenta una relación de las temperaturas de transición de fase más características de estos LIs, como son la de fusión (*melting*) y cristalización (*freezing*), así como de cristalización fría (*cold crystallization*), transiciones sólido-sólido (*solid-solid*) y transiciones vítreas (*glass transition*), todas ellas determinadas a partir de las curvas calorimétricas.

Tabla 4.1. Temperatura, variación de entalpía, y entropía (por gramo y por mol de muestra) para la fusión ( $t_m$ ,  $\Delta_m H$  y  $\Delta_m S$ ), temperatura y variación de entalpía (por gramo de muestra) para la cristalización ( $t_f$  y  $\Delta_f H$ ), y temperatura y variación de entalpía (por gramo de muestra) para la cristalización fría ( $t_{cc}$  and  $\Delta_{cc} H$ ) de los Lis analizados. Los experimentos se llevaron a cabo a presión atmosférica ( $1000 \pm 15$ ) hPa y en una atmósfera de humedad relativa de ( $55 \pm 10$ )%.

LI	$t_f / ^\circ\text{C}$	$t_m / ^\circ\text{C}$	OTRAS TRANSICIONES		$\Delta_f H / \text{J g}^{-1}$	$\Delta_m H / \text{J g}^{-1}$	$\Delta_m H / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_m S / \text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\Delta_m S / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$ t_m - t_f  / ^\circ\text{C}$
			$t_{cc}; t_{ss}, t_g / ^\circ\text{C}$	$\Delta_{cc} H, \Delta_{ss} H / \text{J g}^{-1}$						
EAm MeSO <sub>3</sub>	4	39			83	93	17.0	0.30	55	35
EAm OTf	-16	-7			67	72	17.1	0.27	64	9
EAN [53,89,92]	-27	12	$t_{cc}=-44$	$\Delta_{cc} H=30$	76	122	13.2	0.43	46	39
PAN [89,92]	-28	5			61	71	8.6	0.25	31	33
BAN [89,92]	-6	40	$t_{cc}=-38$	$\Delta_{cc} H=47$	55	126	17.1	0.40	55	46
PEAN [93]	24	33			45	42	6.3	0.14	21	9
HEAN [93]	28	36			42	42	6.7	0.13	22	8
OAN [93]	26	30			64	63	11.4	0.20	38	4
C <sub>2</sub> py TFSI	-23	30	$t_{ss}=19$	$\Delta_{ss} H=4.50$	35	47	18.3	0.15	60	53
C <sub>3</sub> py TFSI	15	43			57	62	24.8	0.20	78	28
C <sub>4</sub> py TFSI	-26	24			52	64	26.8	0.22	90	50

Tabla 4.1 (continuación). Temperatura, variación de entalpía, y entropía (por gramo y por mol de muestra) para la fusión ( $t_m$ ,  $\Delta_m H$  y  $\Delta_m S$ ), temperatura y variación de entalpía (por gramo de muestra) para la cristalización ( $t_f$  y  $\Delta_f H$ ), y temperatura y variación de entalpía (por gramo de muestra) para la cristalización fría ( $t_{cc}$  and  $\Delta_{cc} H$ ) de los Lis analizados. Los experimentos se llevaron a cabo a presión atmosférica ( $1000 \pm 15$ ) hPa y en una atmósfera de humedad relativa de ( $55 \pm 10$ )%.

LI	$t_f / ^\circ\text{C}$	$t_m / ^\circ\text{C}$	OTRAS TRANSICIONES		$\Delta_f H / \text{J g}^{-1}$	$\Delta_m H / \text{J g}^{-1}$	$\Delta_m H / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_m S / \text{J g}^{-1} \text{K}^{-1}$	$\Delta_m S / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$ t_m - t_f  / ^\circ\text{C}$
			$t_{cc}; t_{ss}, t_g / ^\circ\text{C}$	$\Delta_{cc} H, \Delta_{ss} H / \text{J g}^{-1}$						
C <sub>6</sub> py TFSI	--	--	$t_g = -22$							--
C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im FAP		11	-27	$\Delta_{cc} H = 35$		41	24.5	0.14	86	--
C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Im C <sub>6</sub> SO <sub>4</sub>		11	$t_g = -60$ $t_{cc} = -31$	$\Delta_{cc} H = 53$		55	16.1	0.19	57	--
EMIM TFSI	-50	-19	$t_g = -73$ $t_{cc} = -59$	$\Delta_{cc} H = 8.1$	30	52	20.3	0.20	80	31
C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im OTf [[49]	-8	43	$t_{cc} = -2$ $t_{ss} = 33$ $t_g = -70$	$\Delta_{cc} H = 20$ $\Delta_{ss} H = 18$	39	49	15.0	0.15	47	51
P <sub>4444</sub> FAP [49]	74 38	69	$t_{cc} = 4$ $t_{ss} = 40$	$\Delta_{cc} H = 3$ $\Delta_{ss} H = 13$	13 8	11	7.8	0.032	23	5 31

Incertidumbre expandida  $U(t) = 6^\circ\text{C}$  y  $U_r(\Delta H) = 4\%$  (0.95 nivel de confianza ( $k = 2$ )).

Con el fin de conocer de forma más detallada el efecto de los aniones y los cationes de los LIs seleccionados, así como la influencia de la cadena alquílica del catión, se detalla, a continuación, el comportamiento de cada familia por separado.

#### 4.1.1. Familia de LIs de amonio con anión nitrato común

Vamos a iniciar el análisis mediante la comparación de los 6 líquidos pertenecientes a la familia de amonios con anión común y diferentes longitudes de cadena ( $n=2, 3, 4, 5, 6, 8$ ) (Figuras 4.1 a) a f)). Comenzando por el de cadena más corta, el EAN ( $n=2$ ), podemos ver (Fig 4.1.a) que este líquido presenta una cristalización a  $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$  en la rampa de enfriamiento, que no se completa y por tanto en calentamiento aparece una transición frío-frío (*cold-cold*) a  $-44\text{ }^{\circ}\text{C}$  seguida de una fusión a  $12\text{ }^{\circ}\text{C}$  [53]. En este estudio no se ha observado directamente una transición vítrea, pero teniendo en cuenta esta transición frío-frío, sería de esperar que el material previamente hubiera sufrido dicha transformación. Según han publicado previamente otros autores [94], este líquido presenta una transición vítrea en  $-91\text{ }^{\circ}\text{C}$ . El motivo de no detectarla en nuestros experimentos es que el valor cae fuera del intervalo de temperaturas estudiado. Sin embargo, el PAN ( $n=3$ ) (Fig 4.1.b) consigue cristalizar completamente en la rampa de enfriamiento a  $-28\text{ }^{\circ}\text{C}$  y por tanto no se observó ninguna transición *cold-cold* en calentamiento. En este caso la fusión aparece a  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Por otro lado, sabemos que el BAN ( $n=4$ ) (Fig 4.1.c) es sólido a temperatura ambiente, lo cual se corroboró con el registro de un pico de fusión a  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante el calentamiento, precedido de una transición *cold-cold* a  $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Durante el ciclo de enfriamiento de este líquido, se detectó un punto de cristalización a  $-6\text{ }^{\circ}\text{C}$ . La presencia de transiciones *cold-cold* reflejan una mayor dificultad para cristalizar durante el enfriamiento, en comparación a los líquidos que no la presentan [92].

El comportamiento térmico de esta familia de LIs se vuelve más complejo conforme aumenta la longitud de la cadena del catión debido a la formación de polimorfos en el enfriamiento. Así, para el líquido correspondiente a  $n=5$ , el PEAN (Fig. 4.1.d), se observan pequeños picos tanto en la rampa de calentamiento como de enfriamiento, correspondiendo a la fusión (durante el calentamiento) de las distintas formas cristalinas, siendo la predominante aquella cuyo onset se da a  $33\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que se han formado en el enfriamiento, ya que como se puede observar, existe una concordancia entre los picos registrados durante el calentamiento y los que se visualizan en el enfriamiento, aunque mostrando todos ellos el más arriba mencionado efecto de sobreenfriamiento, habitual en los LIs. En el caso del pico observado a  $40\text{-}50\text{ }^{\circ}\text{C}$  en el barrido de calentamiento, se detectó durante el enfriamiento un desdoblamiento del “correspondiente” en dos picos muy pequeños, pero bien definidos. Para el HEAN (Fig 4.1.e) se detectaron también un conjunto de picos durante el calentamiento que podrían asociarse a la existencia de distintas fases cristalinas donde la predominante sería aquella cuya fusión se da a  $36\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Este carácter polimorfo ha sido también documentado por otros autores [89,95]. Por último, para el caso del OAN (Fig. 4.1.f), el líquido de cadena más larga de los analizados en esta familia ( $n=8$ ), se observó la presencia de un único pico de fusión y el correspondiente de cristalización, aunque ante la forma asimétrica del pico registrado durante el calentamiento se adivina la presencia de al menos dos fases polimórficas con puntos de fusión y cristalización similares.

Pocas referencias bibliográficas se han encontrado para esta familia de líquidos iónicos. Atkin y Warr [96] reportan valores para los puntos de fusión del EAN y del PAN que concuerdan bastante bien con los presentados en esta tesis. Valores similares para los

puntos de fusión de los tres líquidos EAN, PAN y BAN fueron también presentados en el trabajo de I. Vázquez Fernández [97].

Con el fin de analizar el efecto entre otros, de la longitud de cadena alquílica del catión en el fenómeno del sobreenfriamiento (histéresis), se ha representado en la última columna de la Tabla 4.1 los valores de la histéresis en los onset de las transiciones de cristalización y fusión para todos los LIs estudiados. Se han considerado como principales los onset de los picos con mayor área registrados durante los dos ciclos, y como secundarios los restantes. Como se puede ver, en el caso de la familia de los 6 LIs de amonios, la región de líquido sobreenfriado es evidente para los líquidos de cadenas más cortas, pero prácticamente desaparece para los tres líquidos de cadena más larga, probablemente relacionado con la formación de los polimorfos y a un incremento en la capacidad de ordenación al aumentar el tamaño de la parte apolar del catión.

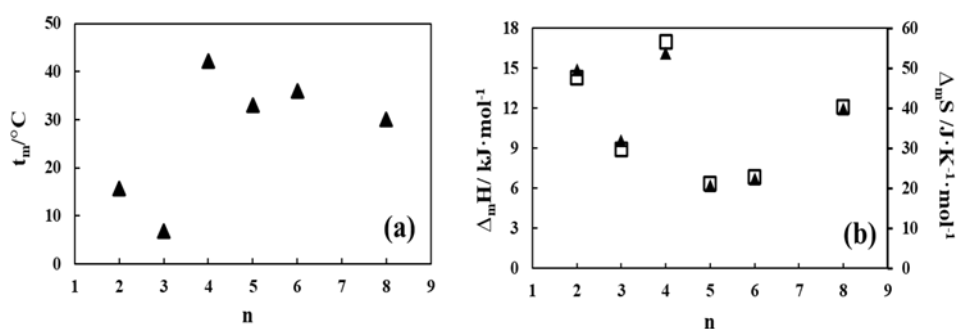


Figura 4.2. Efecto de la longitud de cadena en la familia de LIs de amonios sobre la temperatura de fusión (a) y sobre las entalpías y entropías molares de fusión (b).

En la Figura 4.2.a se representa la temperatura de fusión para la familia de nitratos de n-alkilamonio en términos del número de átomos de carbono en la cadena alquílica ( $n=2, 3, 4, 5, 6, 8$ ). Como se puede ver, el PAN es el LI de la familia que presenta el menor valor de temperatura de fusión, mientras que el BAN muestra el valor mayor. Esto es una evidencia de que la presencia de un número par o impar de grupos alquílicos lleva asociado un comportamiento diferente, como ha sido puntualizado anteriormente por Rodrigues & Santos [98] que lo relacionan con la contribución de la cadena alquílica a la estabilidad del empaquetamiento cristalino. Como se puede ver en la Tabla 4.1, los valores del onset de fusión no se correlacionan de manera directa con la longitud de la cadena alquílica, comportamiento que ya se ha observado anteriormente con otras familias de líquidos iónicos como los derivados de pirrolidínios [99]. Greaves & Drummond [15] indican en su interesante *review* que la mayoría de los compuestos de nitrato de alquilamonio se consideran como sales fundidas con puntos de fusión superiores a 100 °C mientras que, en el caso aquí estudiado, todos los componentes de la familia de alquilamonios analizados presentan temperaturas de fusión por debajo de ese valor. Esta aparente contradicción podría explicarse por el hecho de que Greaves & Drummond [15] analizaron la temperatura de fusión de 12 nitratos de amonio con diferentes grupos alquílicos lo cual implica distintas fuerzas intermoleculares catión-catión en el líquido, hecho que afecta, sin duda, a su punto de fusión [100]. El punto de fusión está fuertemente relacionado con la “fortaleza” de la red cristalina la cual, a su vez, depende de las fuerzas intermoleculares, de la simetría de la molécula y de los grados de libertad conformacionales, es decir, de su eficiencia de empaquetamiento. Bagno *et al.* [101] sugieren que para LIs con empaquetamientos poco eficientes se han observado

bajos puntos [98]. En el caso que estamos analizando, aunque los puntos de fusión son menores que 100 °C, solo el EAN y el PAN son realmente RTILs (líquidos iónicos a temperatura ambiente). Así, la mayor eficiencia de empaquetamiento correspondería al BAN, y a medida que aumenta la longitud de la cadena, desciende la eficiencia del empaquetamiento y la fracción de enlaces de hidrógeno. Por otro lado, los LIs PEAN, HEAN y OAN, es decir, los de cadena más larga, muestran valores de entalpía y entropía de fusión molar menores (Tabla 4.1) al compararlos con los del EAN; PAN y BAN, a pesar de tener valores de masas moleculares superiores. Todo esto, teniendo en cuenta además las transiciones térmicas adicionales observadas para el PEAN y HEAN, confirma la dificultad de obtener una estructura cristalina estable y un comportamiento más próximo al de un “plastic cristal”, como recoge el criterio de Timmermans [53,102].

En la Figura 4.2.b se presentan los valores de la entalpía y entropía molares de fusión en función de la longitud de cadena alquílica. Como se puede ver, el comportamiento entre ambos parámetros es cualitativamente el mismo y coincide con el observado con el mostrado en la Figura 4.2.a para los valores del onset de fusión de la misma familia de líquidos iónicos.

#### 4.1.2. LIs con catión común EEAm

En la Figura 4.3 se presenta la comparación entre las curvas calorimétricas obtenidas durante el barrido de enfriamiento (a) y calentamiento (b) para los líquidos con catión común EEAm MeSO<sub>3</sub> y EEAm OTf.

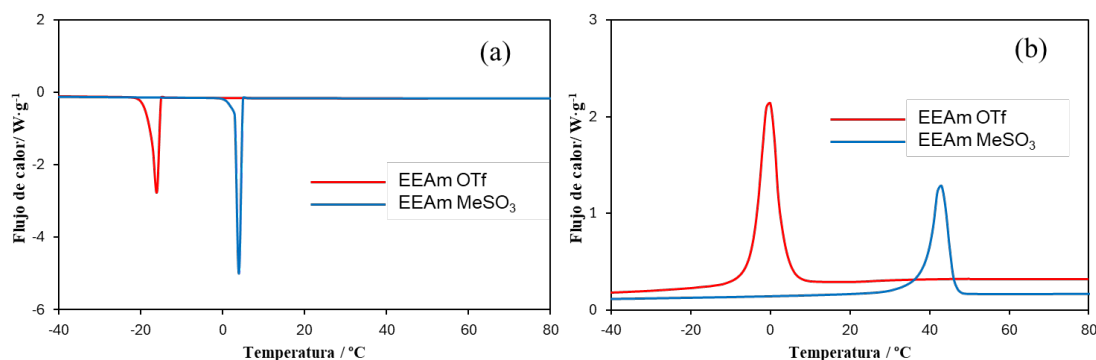


Figura 4.3. Comparativa de las curvas DSC (sentido exotérmico hacia abajo) obtenidas en enfriamiento (a) y calentamiento (b) para los líquidos iónicos de catión común EEAm: EEAm OTf (rojo) EEAm MeSO<sub>3</sub> (azul).

En ambos casos se observan sólo transiciones de cristalización durante el enfriamiento y de fusión durante el calentamiento. A pesar de que los calores por gramo de muestra para las dos transiciones son diferentes, 83 y 57 J/g para la cristalización y 93 y 72 J/g para la fusión, para el EEAm MeSO<sub>3</sub> y EEAm OTf, respectivamente, al considerar el calor correspondiente por mol, se obtienen valores similares, 15.2 y 15.9 kJ/mol para la cristalización y 17.0 y 7.1 kJ/mol para la fusión del EEAm MeSO<sub>3</sub> y del EEAm OTf respectivamente, lo cual podría ser un indicador de que el catión tiene más influencia sobre esos valores que el anión, ya que la mayor diferencia entre compuestos es que el EEAm OTf su anión tiene flúor donde el MeSO<sub>3</sub> tiene hidrógeno (sus estructuras químicas pueden observarse en la Tabla 3.1 de la sección *Material y métodos*). En cuanto al grado de histéresis, o sobreenfriamiento, presentado por ambos líquidos, sí que se observó bastante diferencia entre ellos, siendo mayor para el caso del EEAm MeSO<sub>3</sub> (teniendo en cuenta lo ya comentado de la presencia de flúor, elemento más electronegativo de la tabla

periódica, en el anión OTf, incrementa la polaridad de los enlaces. Se han obtenidos valores similares de las transiciones de fase de los dos LIs para varios autores [103–105].

#### 4.1.3. Familia de LIs de piridinius con anión común TFSI

En la Figura 4.4 se muestra la comparación entre las curvas calorimétricas obtenidas durante el barrido de enfriamiento (a) y calentamiento (b) para la familia de líquidos de piridinio con anión común TFSI.

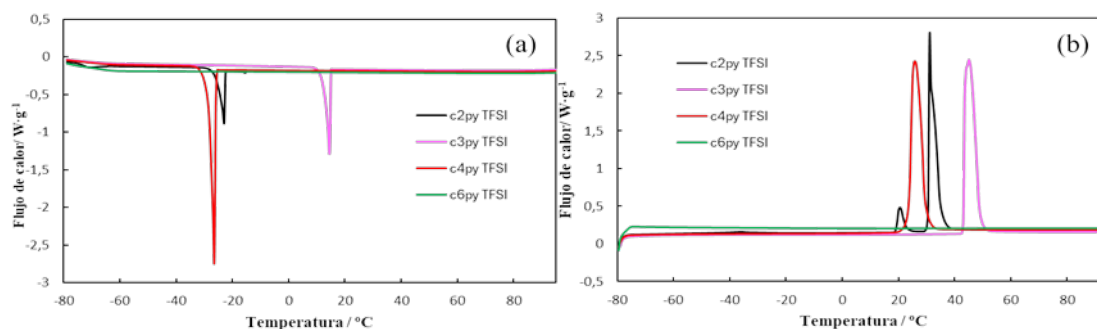


Figura 4.4. Comparativa de las curvas DSC (sentido exotérmico hacia abajo) obtenidas en enfriamiento (a) y calentamiento (b) para los líquidos iónicos con anión común TFSI y de la familia  $C_npy$  ( $n=2, 3, 4, 6$ ).

Como se puede ver, no hay una tendencia en el desplazamiento de los onset de fusión y cristalización con la longitud de la cadena, aunque sí se observa que el valor más alto corresponde para el caso del catión con número impar de carbonos,  $C_3py$  TFSI. Aunque a partir de esta observación es muy aventurado sacar ninguna conclusión, puesto que sólo se ha estudiado un LI de este grupo con  $n$  impar, sí es cierto que el comportamiento esperado podría ser similar al observado en el caso de la familia de los amonios donde hay una oscilación en los valores del onset de la fusión y de la entalpía molar de fusión al ir alternando valores pares e impares de  $n$ . Se observa de todos modos una diferencia notable entre ambas familias que es que, en el caso del  $C_6py$  TFSI, se frustran completamente los fenómenos de cristalización y de fusión, al menos dentro del intervalo de temperaturas estudiado, lo que conferiría a este líquido iónico una naturaleza amorfa. Ferreira *et al.* [106] han reportado valores muy similares para la temperatura de fusión de  $C_2py$  TFSI,  $C_3py$  TFSI y  $C_4py$  TFSI, no así para el  $C_6py$  TFSI, donde estos autores reportan una temperatura de fusión a  $-5$  °C, esto es debido a las condiciones de trabajo, donde emplearon un mayor rango de temperatura (hasta  $-100$  °C), calentamiento a  $5$  °C  $min^{-1}$  y enfriamiento en *quenching* para evitar la cristalización ya que el objetivo de ese trabajo era obtener las temperaturas de transición. También se ha encontrado comportamiento similar para la familia  $C_nC_1py$  TFSI [50], sin ninguna tendencia concreta.

#### 4.1.4. LIs con anión común OTf

A continuación, en la Figura 4.5 se muestra la comparación entre las curvas calorimétricas obtenidas durante el barrido de enfriamiento (a) y calentamiento (b) para los dos LIs con anión común OTf.

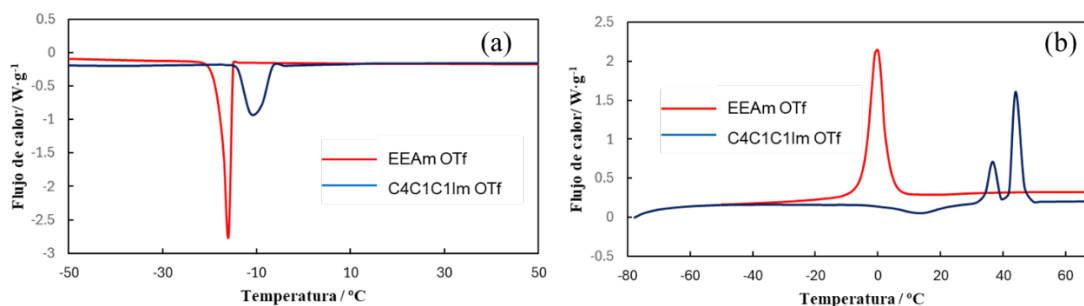


Figura 4.5. Comparativa de las curvas DSC (sentido exotérmico hacia abajo) obtenidas en enfriamiento (a) y calentamiento (b) para los líquidos iónicos con anión común OTf: EEAOTf (rojo) y  $C_4C_1C_1Im$  OTf (azul)

Como se puede ver en la Figura 4.5, en la que se compara el comportamiento térmico de dos LIs con anión común OTf, el comportamiento del EEAOTf se aproxima más al de un material con una estructura cristalina estable que el del  $C_4C_1C_1Im$  OTf, pues el primero presenta picos de cristalización y de fusión bien definidos y bastante agudos mientras que el segundo presenta un pico de cristalización más achatado en la rampa de enfriamiento y en la rampa de calentamiento se observa un fenómeno de cristalización fría, seguida de dos picos endotérmicos que se pueden asignar a una transición sólido-sólido seguida del proceso de fusión.

Asimismo, es importante resaltar que estos LIs tienen naturalezas distintas: el EEAOTf es un LI prótico, mientras que el  $C_4C_1C_1Im$  OTf es aprótico. Esta diferencia en la naturaleza del catión, sumado a su facilidad para formar enlaces de H, influye en sus propiedades térmicas y resulta en temperaturas de fusión más bajas en el caso del EEAOTf [94,107].

#### 4.1.5. LIs con catión común $C_2C_1Im$

En la Figura 4.6 se presenta la comparación entre las curvas calorimétricas obtenidas durante el barrido de enfriamiento (a) y calentamiento (b) para los líquidos con catión común  $C_2C_1Im$ ,  $C_2C_1Im$   $C_6SO_4$  y  $C_2C_1Im$  TFSI.

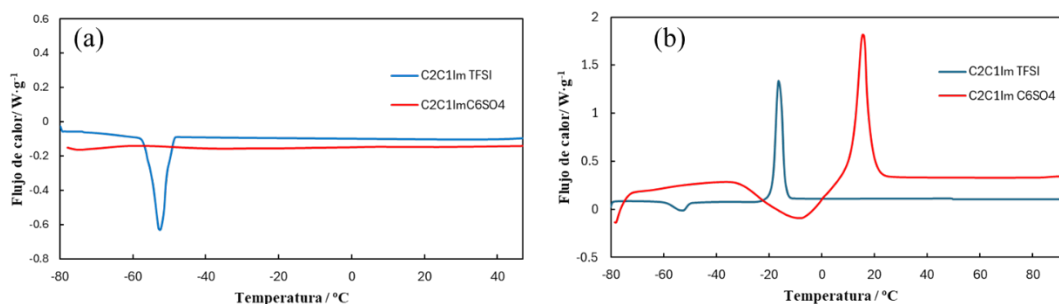


Figura 4.6. Comparativa de las curvas DSC (sentido exotérmico hacia abajo) obtenidas en enfriamiento (a) y calentamiento (b) para los líquidos iónicos con catión común  $C_2C_1Im$ :  $C_2C_1Im$   $C_6SO_4$  (rojo) y  $C_2C_1Im$  TFSI (azul).

Como se puede ver en la Fig. 4.6, durante la rampa de calentamiento, ambos líquidos presentan un pico exotérmico asociado a un proceso de cristalización fría seguido de un pico endotérmico asociado a la fusión. Sin embargo, existen diferencias notables entre ambos. En el caso del  $C_2C_1Im$  TFSI, durante la rampa de enfriamiento se registra un pico de cristalización que, aunque no se completa para toda la muestra durante esta rampa de enfriamiento, sí lo hace en gran parte de esta, puesto que el área del pico de cristalización fría registrado en la rampa de calentamiento llevada a cabo inmediatamente después sobre la muestra es muy pequeño (sólo una pequeña fracción de la muestra cristaliza durante el proceso de calentamiento). Por el contrario, para el caso del  $C_2C_1Im$   $C_6SO_4$ , a la vista de la curva registrada durante el enfriamiento, el sistema no cristaliza nada durante el mismo, pero sí lo hace durante el calentamiento, siendo las áreas de

los dos picos registrados en esta rampa, cristalización fría y fusión, prácticamente iguales en valor absoluto, lo cual es indicativo de que todo el material que ha fundido (pico endotérmico), previamente ha cristalizado durante el período de la rampa de calentamiento (pico exotérmico) anterior al pico de fusión.

#### 4.1.6. LIs con catión común $C_4C_1Im$

La comparación entre las curvas calorimétricas obtenidas durante el barrido de enfriamiento (a) y calentamiento (b) para los líquidos con catión común  $C_4C_1Im$ ,  $C_4C_1Im$  FAP y  $C_4C_1Im$  OTf, se presenta en la Figura 4.7.

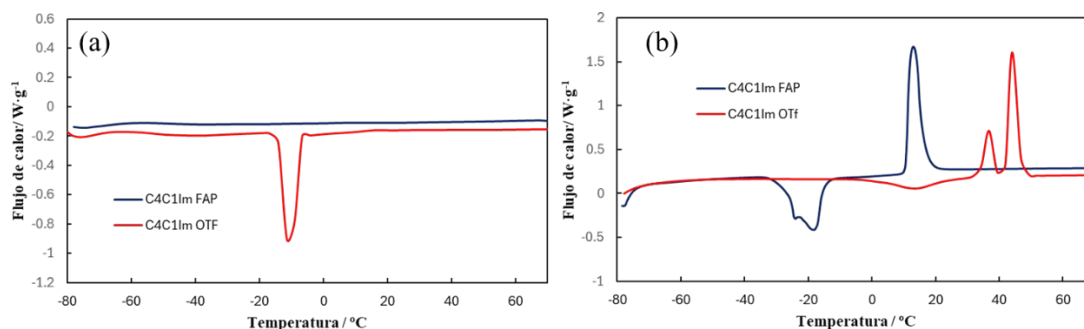


Figura 4.7. Comparativa de las curvas DSC (sentido exotérmico hacia abajo) obtenidas en enfriamiento (a) y calentamiento (b) para los líquidos iónicos con catión común  $C_4C_1Im$ :  $C_4C_1Im$  FAP (azul) y  $C_4C_1Im$  OTf (rojo).

En este caso, ambos aniones presentan átomos de flúor en lugar de hidrógeno en sus ramificaciones, lo que modifica sus propiedades estructurales y térmicas de forma importante. El anión FAP, considerablemente más voluminoso que el OTf, tiene una carga más deslocalizada. Esta deslocalización implica una menor capacidad para ordenar las moléculas de forma cristalina al enfriarse, de modo que no se observa cristalización durante el proceso de enfriamiento. Sin embargo, durante el calentamiento sí aparece una *cold-crystallization*, que indica que el anión FAP, aunque incapaz de cristalizar de manera espontánea en la fase de enfriamiento, puede alcanzar cierta organización al recibir un calor adicional, lo cual se refleja en la formación de esta cristalización en el proceso de calentamiento.

#### 4.1.7. LIs con anión común TFSI e igual ramificación en el catión

Si comparamos ahora dos LIs con anión común TFSI y cationes diferentes, ambos anillos, aunque con distinta estructura química (Fig. 4.8), observamos comportamientos diferentes.

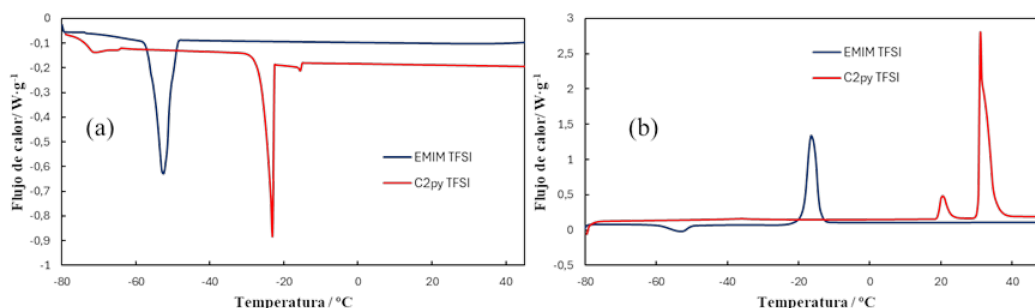


Figura 4.8. Comparativa de las curvas DSC obtenidas en enfriamiento (a) y calentamiento (b) para los líquidos iónicos con anión común TFSI y cationes similares:  $C_2C_1Im$  TFSI (azul) y  $C_2py$  TFSI (rojo).

Así, en el barrido de calentamiento, mientras que el LI derivado de la familia del imidazolio presenta un pico exotérmico que podría asociarse a una cristalización fría (que es también corroborada con la transición vítrea detectada durante la última fase del enfriamiento y que estaría

asociada a una fracción amorfa que no cristalizó durante el enfriamiento), el LI derivado de los piridinius presenta una transición endotérmica que se puede atribuir, tal y como se ha reflejado en la Tabla 4.1, a una transición tipo sólido-sólido, previa al fenómeno de fusión.

#### 4.1.8. LIs con anión común FAP y distinto catión

Por último, compararemos dos LIs con anión común, pero cationes muy diferentes, uno de la familia de los imidazolios y el otro de los fosfonios. Como se puede observar en la Figura 4.9, los comportamientos térmicos que presentan ambos líquidos son algo diferentes. En el caso del fosfonio se han observado dos picos exotérmicos asociados a procesos de cristalización durante el enfriamiento y en la rampa de calentamiento se detectaron un pico exotérmico correspondiente a una cristalización fría (en el enfriamiento previo se puede observar un pequeño escalón asociado a una  $t_g$  en el enfriamiento alrededor de  $-22\text{ }^\circ\text{C}$ ) seguido de dos picos endotérmicos, el primero correspondiente a una transición sólido-sólido y el segundo al proceso de fusión de la muestra [49]. En cambio, para el imidazolio no se ha detectado, dentro del intervalo de temperaturas estudiado, ningún evento térmico reseñable durante la rampa de enfriamiento mientras que en la de calentamiento se observa una cristalización fría (asociada seguramente a la fase amorfa formada durante el enfriamiento pero que no pudo ser detectada probablemente por producirse cerca del final de dicha rampa) seguida de un pico endotérmico asociado al proceso de fusión.

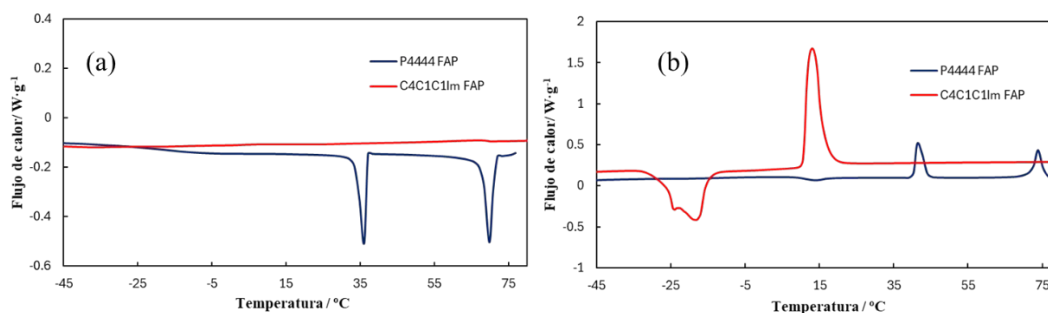


Figura 4.9. Comparativa de las curvas DSC obtenidas en enfriamiento (a) y calentamiento (b) para los líquidos iónicos con anión común TFSI y cationes similares: P<sub>4444</sub> FAP (azul) y C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>Im FAP (rojo).

## 4.2. ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

La segunda parte de este estudio se centró en el análisis de estabilidad térmica a corto plazo de un conjunto de 13 líquidos iónicos. Para ello se llevaron a cabo ensayos en régimen dinámico a una velocidad de calentamiento de  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ , en un rango de temperaturas entre  $100\text{ }^\circ\text{C}$  y  $600\text{ }^\circ\text{C}$ . El motivo de escoger esa velocidad de calentamiento se basa en que es la más empleada en la bibliografía para este tipo de estudios. El rango de temperaturas seleccionado hubo de acomodarse a las limitaciones del equipo, aunque como se verá más adelante, al alcanzar los  $600\text{ }^\circ\text{C}$  prácticamente todas las muestras analizadas se habían degradado por completo.

En la Figura 4.10 se presentan las gráficas del estudio dinámico que se llevó a cabo en atmósfera de nitrógeno para el conjunto de 13 LIs puros. Para 6 de ellos se hicieron también ensayos en atmósfera de aire (Figura 4.11), con el fin de analizar la influencia de la atmósfera sobre la estabilidad de los LIs, tal y como ha sido referenciado por otros autores [7,8,52,66,91,108,109]. Para todos los compuestos estudiados, se presentan tanto la curva del porcentaje de masa de muestra frente a la temperatura (curva TG) como su derivada (curva DTG). A partir de estas curvas, se obtuvieron los valores de los parámetros característicos  $t_{\text{onset}}$ ,  $t_{\text{endset}}$ ,  $t_{\text{first}}$ ,  $t_{\text{second}}$ , y  $t_{\text{wooster}}$  siguiendo la metodología descrita en la sección *Materiales y métodos*. Estos valores se recogen en la Tabla 4.2.

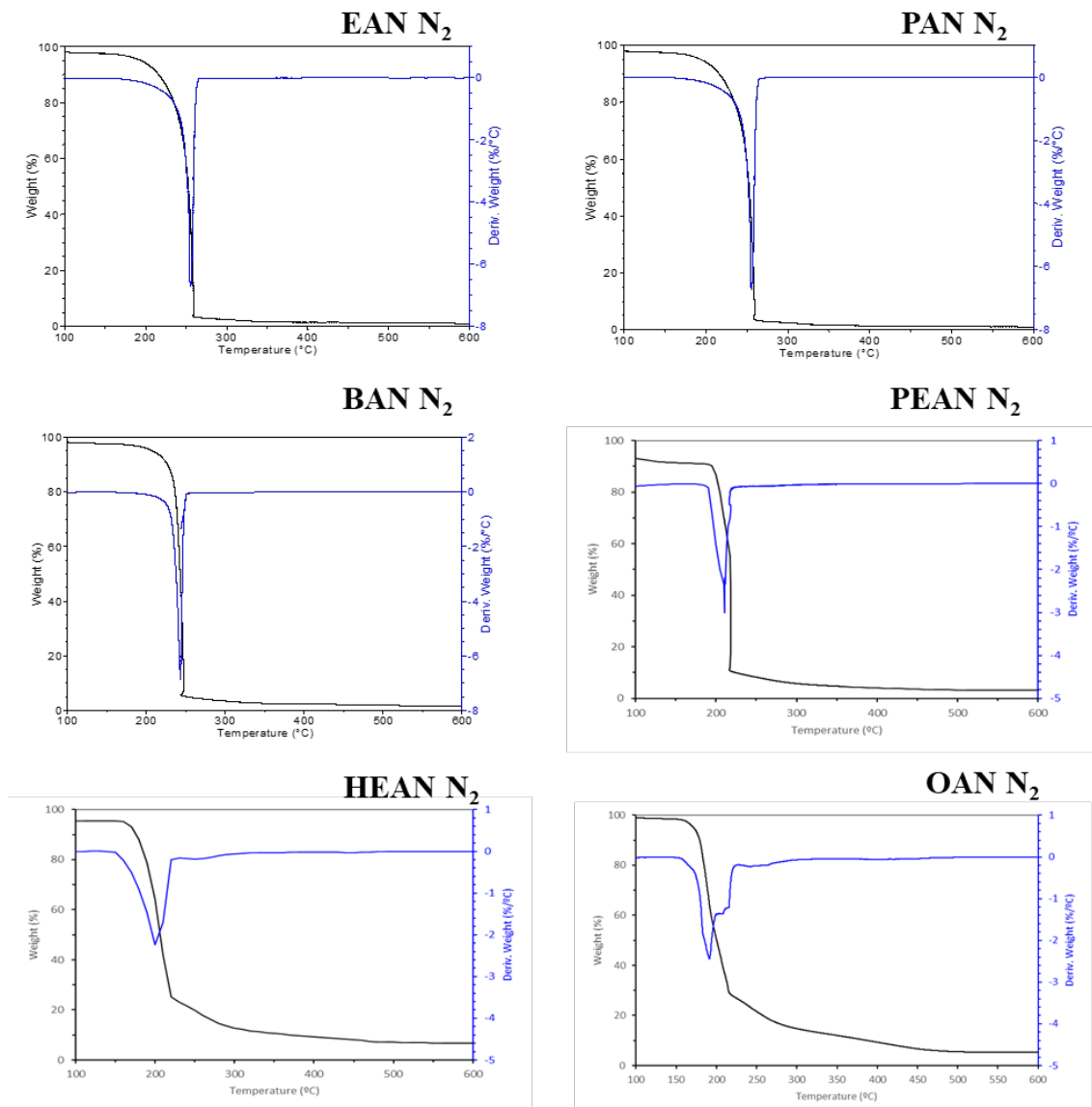


Figura 4.10. Curvas termogravimétricas TG (negro) y su derivada DTG (azul) para los 16 LIs seleccionados, obtenidas a  $10\text{ °C min}^{-1}$  en atmosfera de nitrógeno.

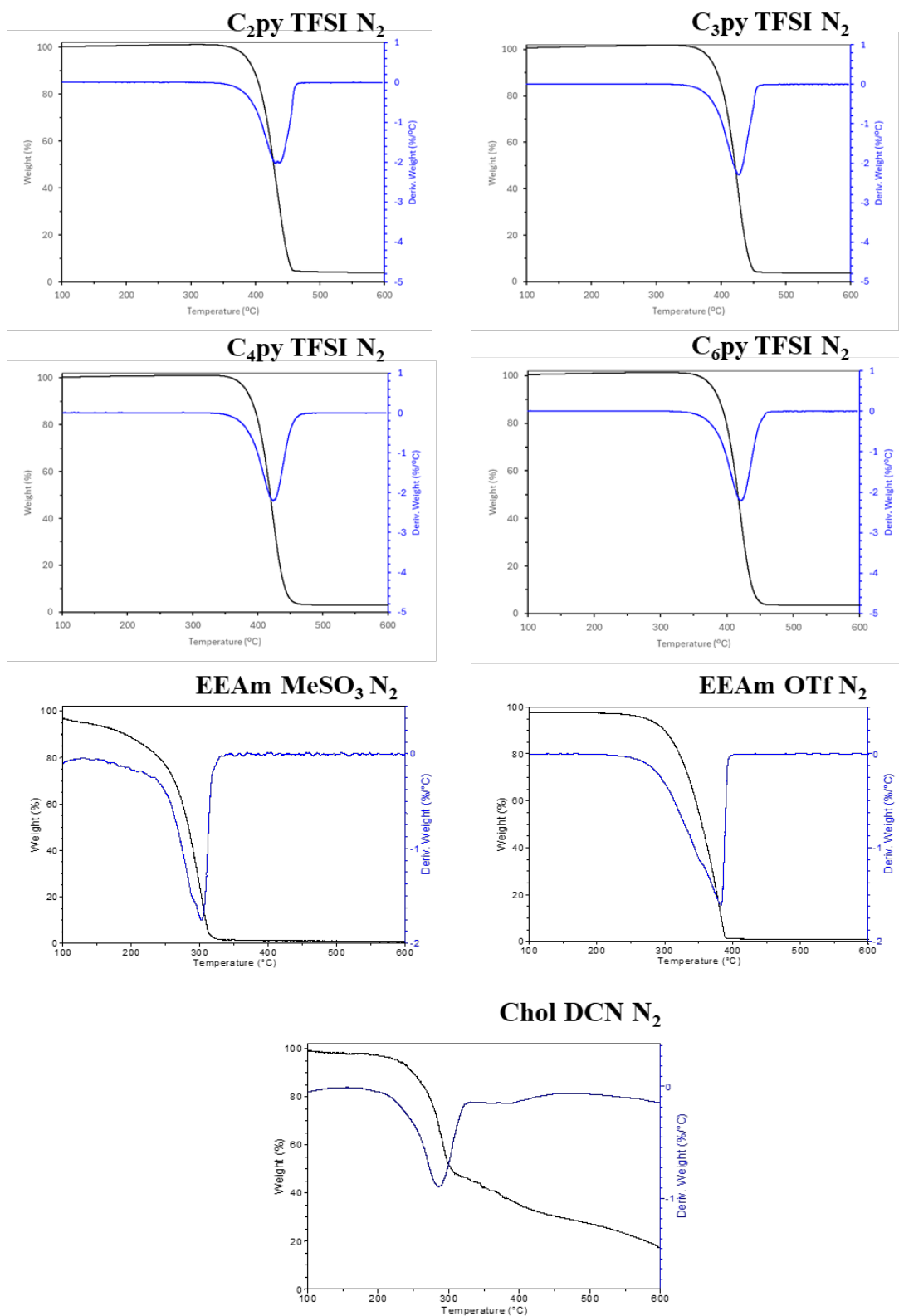


Figura 4.10 (continuación). Curvas termogravimétricas TG (negro) y su derivada DTG (azul) para los 16 LIs seleccionados, obtenidas a 10 °C min<sup>-1</sup> en atmosfera de nitrógeno.

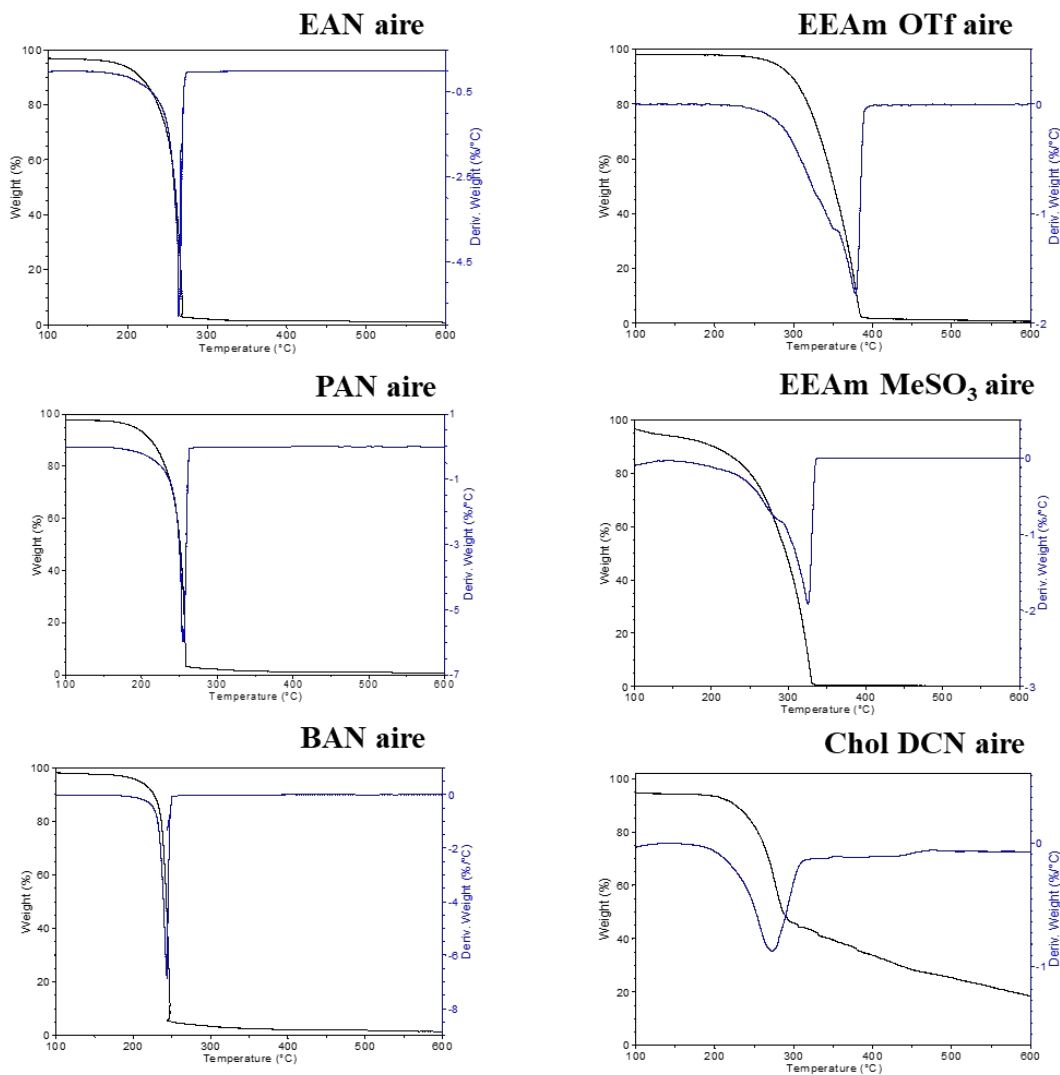


Figura 4.11. Curvas termogravimétricas TG (negro) y su derivada DTG (azul) para 9 de los LIs seleccionados, obtenidas a  $10\text{ °C min}^{-1}$  en atmósfera de aire.

Existe una extensa bibliografía sobre las familias de LIs más comunes, especialmente aquellos basados en pirrolidinio e imidazolio, [8,23,32,33,48,65,110] que han sido objeto de extensos estudios debido a su versatilidad y propiedades en aplicaciones electroquímicas y energéticas [24–27,111,112]. Sin embargo, en la mayoría de los LIs analizados en esta tesis, como los LIs próticos con anión nitrato o aquellos basados en el catión colina, no se han encontrado muchos estudios, a pesar de que estos presentan propiedades ecológicas más destacadas [41]. Esta naturaleza "más verde" del catión colina podría potenciar su atractivo para aplicaciones donde la sostenibilidad y el bajo impacto ambiental son prioritarios, proporcionando una alternativa más respetuosa con el medio ambiente en el uso de LIs. Entre los escasos estudios disponibles sobre LIs próticos y aquellos basados en el catión colina, destacan especialmente los realizados por nuestro grupo de investigación [7,8,53,58,64,89,92,113,114]. La doctoranda ha participado activamente como coautora en algunos de estos trabajos, contribuyendo a la comprensión de sus propiedades y posibles aplicaciones. Además, se han encontrado valores similares en estudios previos para LIs basados en los cationes colina [115–117], amonio [118,119], o en los piridinio [44,48,64,71,120–122].

Los LIs apróticos dominan la literatura científica debido a sus propiedades energéticas atractivas y su amplia aplicabilidad en sistemas de almacenamiento de energía y otros dispositivos electroquímicos. No obstante, tal como se ha mencionado, los LIs próticos y los basados en colina ofrecen una alternativa mucho más favorable desde el punto de vista ambiental. Estos compuestos, al ser menos tóxicos y tener un perfil de biodegradabilidad superior, representan una opción más sostenible. Sin embargo, existe una brecha significativa en la investigación, ya que los LIs apróticos continúan siendo mucho más estudiados en comparación con los LIs próticos y de colina, tal como lo reflejan las citas de esta tesis. Esto sugiere una oportunidad de investigación importante en el desarrollo y caracterización de LIs más ecológicos, un campo con un amplio margen para futuras contribuciones.

Como se puede evidenciar en la Tabla 4.2, se observa que, para casi todos los compuestos analizados, la estabilidad es similar o ligeramente superior en atmósfera de  $N_2$ , como se había reportado previamente [8,33,56,74,123]. En algunos casos, se observan diferencias de hasta  $16\text{ }^\circ\text{C}$  en la  $t_{\text{onset}}$  entre la atmósfera de  $N_2$  y la de aire, como es en el caso del Chol DCN. No obstante, teniendo en cuenta la incertidumbre en los valores de la temperatura, la mayor parte de los LIs estudiados no presentan diferencias significativas en el comienzo de la degradación térmica tal y como han indicado otros autores para otros LIs [8,33,62,66,74,124]. En consecuencia, aunque la afirmación de que los LIs son generalmente más estables en  $N_2$  que en aire no puede considerarse una regla general, sí sucede con la mayoría de los LIs cuya estabilidad térmica ha sido estudiada en diferentes atmósferas, el número de estudios comparativos entre ambas atmósferas encontrados en la bibliografía no se puede considerar suficientemente amplio como para sacar una conclusión firme [8,62,66]. Como se puede observar en la Tabla 4.2, los valores de  $W_{\text{onset}}$  no dependen de la atmósfera, es decir, la pérdida de masa asociada a la  $t_{\text{onset}}$  no presenta dependencia de la atmósfera.

Tabla 4.2. Parámetros termogravimétricos característicos de los LIs estudiados a 10 °C min<sup>-1</sup>.

Compuesto	$t_{onset}$ / °C	$t_{endset}$ / °C	$W_{onset}$ / %	$t_{1st}$ / °C	$t_{2nd}$ / °C	$R_{500°C}$ / %
<i>Atmósfera de aire</i>						
EAN	245	262	76	257		1.2
PAN	241	258	70	255		1.4
BAN	231	248	88	242		2.0
EEAm MeSO <sub>3</sub>	264	308	65	296		0.84
EEAm OTf	322	375	80	365		0.76
Chol DCN	250	285	82	276		22
<i>Atmósfera de N<sub>2</sub></i>						
EAN	248	265	73	260	260	0.84
PAN	244	259	72	255	255	1.1
BAN	235	247	83	244	244	1.9
PEAN	208	221	74	218		3.2
HEAN	183	220	85	215		7.17
OAN	178	208	91	191	215	5.5
C <sub>2</sub> py TFSI	402	450	87	430		4.38
C <sub>3</sub> py TFSI	399	448	86	424		3.8
C <sub>4</sub> py TFSI	398	446	84	423		3.16
C <sub>6</sub> py TFSI	398	443	81	419		3.6
EEAm MeSO <sub>3</sub>	262	311	70	300		1.0
EEAm OTf	322	379	81	365		0.74
Chol DCN	266	305	84	291		25

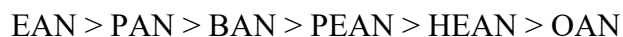
Realizando una comparación de los valores de la temperatura del onset,  $t_{onset}$ , se ve que los más valores altos corresponden a los LIs derivados del anión [TFSI], que oscilan entre los 402 °C para C<sub>2</sub>py TFSI y los 398 °C para C<sub>6</sub>py TFSI.

A partir de los valores de  $t_{onset}$  obtenidos en los ensayos dinámicos, se puede establecer una secuencia de estabilidad térmica. Como ya se ha publicado previamente [8,45,56,125], se observa que el anión que confiere mayor estabilidad entre los estudiados es el TFSI, mientras que los LIs menos estables son los de etilamonio, tanto en atmósfera de aire como de N<sub>2</sub>. Esta tendencia queda reflejada en la secuencia que se propone a

continuación, evidenciando las diferencias en estabilidad térmica entre los distintos aniones y cationes evaluados:



Asímismo, en el caso de los LIs práticos basados en nitrato, también podríamos establecer una tendencia basándonos en la  $t_{\text{onset}}$ :



Donde se observa claramente como la estabilidad térmica es altamente dependiente de la longitud de cadena siendo ésta una relación inversa con la cadena, *i.e.*, a menor cadena mayor estabilidad térmica.

Si nos fijamos en el porcentaje de masa que queda a 500 °C (residuo a 500 °C,  $R_{500\text{ °C}}$ ), éste se mantiene más o menos constante para todos los LIs analizados salvo para el Chol DCN. No se han encontrado resultados previos para este LI pero sí para LIs basados en el anión DCN [126] donde se observa que los LIs basados en este anión sufren un proceso de degradación térmica en tres etapas, al igual que le sucede al compuesto dicianamida puro [127], y la última etapa sucede en un rango de temperatura que queda fuera del rango de temperaturas experimental usado en este estudio.

Aunque la termogravimetría es una técnica ampliamente utilizada para determinar la estabilidad térmica de materiales, no se ha establecido un criterio claro sobre el parámetro que es más adecuado usar para evaluar la estabilidad térmica. Diversos autores emplean diferentes enfoques: algunos utilizan la temperatura a la cual se pierde un 1% de masa desde el inicio del experimento [32,33,90,109,128], mientras que otros prefieren una pérdida de masa del 5% o del 10% [62,124]. También se puede considerar la temperatura de inicio ( $t_{\text{start}}$ ), definida como la temperatura en la que la línea base y la curva TG se separan. Otros investigadores optan por la temperatura del pico de la DTG ( $t_{\text{first}}$ ), pero sin duda la más usada es la temperatura de inicio ( $t_{\text{onset}}$ ). Sin embargo, un criterio más restrictivo es el de Twooster, descrito en la sección de *Materiales y Métodos*, que establece temperaturas límite de trabajo más representativas de las condiciones reales. Este criterio tiene en cuenta factores adicionales que afectan el comportamiento térmico y la estabilidad de los materiales, proporcionando un enfoque más realista y preciso para evaluar su viabilidad en aplicaciones prácticas. Estos límites de temperatura serán analizados en detalle más adelante, destacando su relevancia para el diseño y la optimización de sistemas de almacenamiento de energía basados en líquidos iónicos.

Para una mejor visualización del efecto de la naturaleza del LI y la longitud de cadena sobre la estabilidad térmica, se han construido las Figuras 4.12 y 4.13, respectivamente. Según la Figura 4.12 se puede decir que los LIs basados en nitrato, presentan la menor estabilidad térmica, lo cual coincide con los resultados encontrados en la bibliografía [53,66,92,129,130].

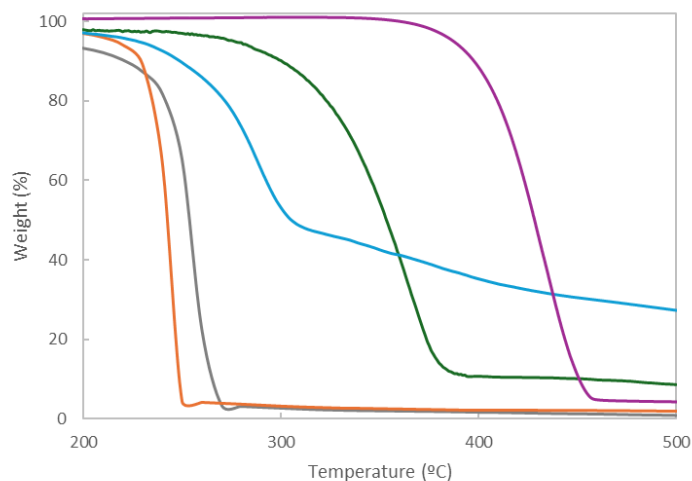


Figura 4.12. Curvas TGA para LIs con distinta naturaleza iónica obtenidas a 10 °C min<sup>-1</sup> en atmósfera de N<sub>2</sub>. EAN (gris), BAN (naranja), Chol DCN (azul), EAm OTf (verde) y C<sub>2</sub>py TFSI (violeta).

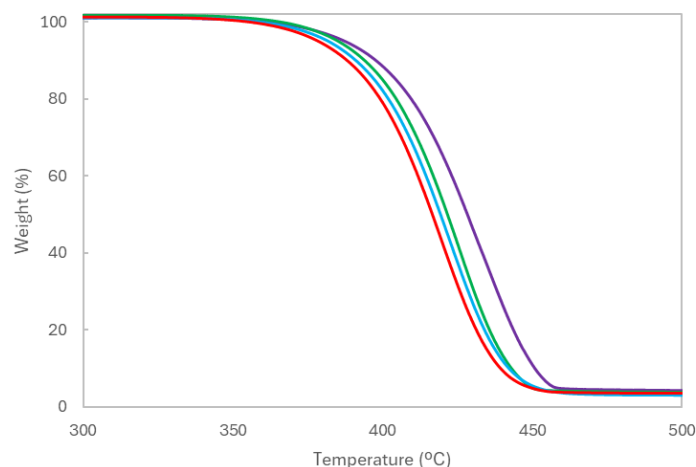


Figura 4.13. Curvas TGA obtenidas a 10 °C min<sup>-1</sup> en atmósfera de N<sub>2</sub> para los LIs C<sub>2</sub>py TFSI (violeta), C<sub>3</sub>py TFSI (verde), C<sub>4</sub>py TFSI (azul) y C<sub>6</sub>py TFSI (rojo).

En la Figura 4.13 se puede observar el denominado efecto de la longitud de cadena, apreciando un incremento en la estabilidad térmica cuanto más corta es la cadena alquílica, al igual que ha sido reportado por diversos autores [8,17,89,131–133]. Esto probablemente se deba a la mayor facilidad para romper esa cadena al alargar la cadena alquílica.

Aunque se puede observar una cierta tendencia dependiendo del catión utilizado, de las curvas TG se puede establecer que la estabilidad térmica depende en mayor medida del anión, como ya se ha reportado ampliamente con anterioridad [8,23,134,135].

Sin embargo, se puede apreciar que el intervalo de temperaturas necesario para que la muestra pierda la mayor parte de su masa (diferencia entre la  $t_{\text{onset}}$  y la  $t_{\text{endset}}$ ) tiene mayor dependencia del catión, siendo los LIs basados en piridinio los que presentan un intervalo más amplio de temperatura de degradación, y los basados en amonio los que se degradan en un rango más estrecho de temperaturas.

#### 4.2.1. Efecto de la velocidad de calentamiento

Aunque la variación de los parámetros experimentales (masa, atmósfera de análisis y velocidad de calentamiento) influye directamente en los resultados de la determinación de la estabilidad térmica, como ya se ha concluido en otros trabajos realizados en el grupo de investigación, la velocidad de calentamiento tiene una gran influencia en los estudios dinámicos [33,56,123]. Las curvas TG y DTG de EEA<sup>m</sup> OTf y EEA<sup>m</sup> MeSO<sub>3</sub> obtenidas a diferentes velocidades de calentamiento, 1, 3, 5, 10, 15 y 20 °C min<sup>-1</sup> en atmósfera de aire y N<sub>2</sub>, con masas iniciales similares (5 ± 1) mg, se presentan en la Figura 4.14.

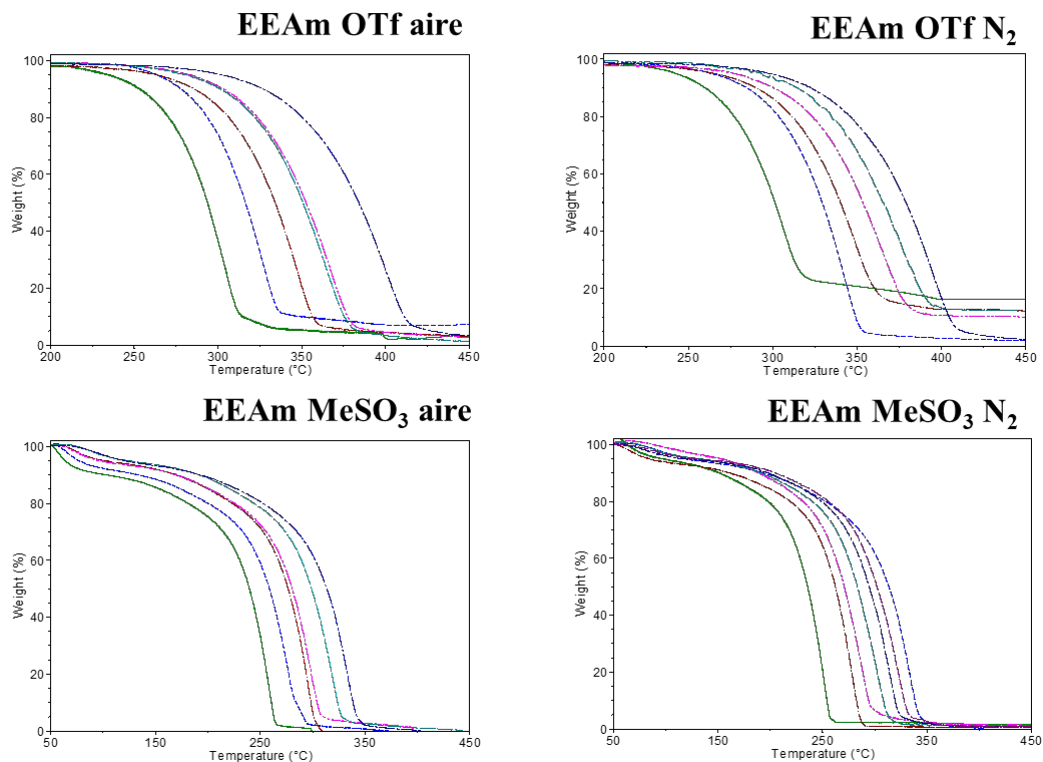


Figura 4.14. Curvas TG obtenidas a distintas velocidades y en atmósferas de aire y N<sub>2</sub> para los dos LIs con catión común EEA<sup>m</sup>: 1 °C min<sup>-1</sup> (verde); 3 °C min<sup>-1</sup> (azul); 5 °C min<sup>-1</sup> (marrón); 10 °C min<sup>-1</sup> (fucsia), 15 °C min<sup>-1</sup> (verde agua) y 20 °C min<sup>-1</sup> (lila).

Las Tablas 4.3 y 4.4 muestran los valores de los parámetros característicos termogravimétricos  $t_{\text{onset}}$ ,  $t_{\text{endset}}$ ,  $t_{1st}$  y  $W_{\text{onset}}$  y  $t_{\text{wooster}}$  obtenidos a las distintas velocidades de calentamiento.

Como se puede observar, la degradación comienza a temperaturas superiores a los 200 °C en todos los casos presentados en las Tablas 4.3 y 4.4. Las temperaturas de inicio de degradación ( $t_{\text{onset}}$ ) pueden variar hasta en 82 °C según la velocidad de calentamiento. La diferencia de temperatura ( $\Delta t$ ) entre  $t_{\text{onset}}$  y  $t_{\text{endset}}$  crece a medida que aumenta la velocidad de calentamiento y no se observan diferencias apreciables en el valor de  $\Delta t$  en cuanto a la atmósfera de trabajo. De acuerdo con Hatakeyama y Quinn [54], la razón de este comportamiento es que, a bajas velocidades de calentamiento, la temperatura de la muestra es más uniforme y la difusión de los gases producidos puede ocurrir dentro de la muestra, lo que disminuye la temperatura de descomposición.

Tabla 4.3. Parámetros termogravimétricos característicos del LI EEA<sub>m</sub> MeSO<sub>3</sub> obtenidos de los ensayos a distintas velocidades de calentamiento en atmósfera de aire y de N<sub>2</sub>.

EEAm MeSO <sub>3</sub> en atmósfera de aire						EEAm MeSO <sub>3</sub> en atmósfera de N <sub>2</sub>				
Velocidad / °C/min	$t_{\text{onset}}$ / °C	$t_{\text{endset}}$ / °C	$W_{\text{onset}}$ / %	$t_{1\text{st}}$ / °C	$t_{\text{wooster}}$ / °C	$t_{\text{onset}}$ / °C	$t_{\text{endset}}$ / °C	$W_{\text{onset}}$ / %	$t_{1\text{st}}$ / °C	$t_{\text{wooster}}$ / °C
1	229	266	61	260	60	219	257	69	251	58
3	242	282	65	276	68	246	287	68	279	81
5	262	306	64	295	81	249	297	71	289	79
10	264	308	65	296	94	262	311	70	300	86
15	281	327	66	318	97	275	314	68	313	102
20	297	340	64	333	105	282	330	69	320	101

Tabla 4.4. Parámetros termogravimétricos característicos del LI EEA<sub>m</sub> OTf obtenidos de los ensayos a distintas velocidades de calentamiento en atmósfera de aire y de N<sub>2</sub>.

EEAm OTf en atmósfera de aire						EEAm OTf en atmósfera de N <sub>2</sub>				
Velocidad / °C/min	$t_{\text{onset}}$ / °C	$t_{\text{endset}}$ / °C	$W_{\text{onset}}$ / %	$t_{1\text{st}}$ / °C	$t_{\text{wooster}}$ / °C	$t_{\text{onset}}$ / °C	$t_{\text{endset}}$ / °C	$W_{\text{onset}}$ / %	$t_{1\text{st}}$ / °C	$t_{\text{wooster}}$ / °C
1	272	314	79	304	126	271	316	84	305	136
3	292	336	81	325	152	308	351	76	339	156
5	310	357	77	348	158	311	362	80	348	163
10	322	375	80	365	167	322	379	81	365	172
15	324	380	80	368	169	332	393	82	377	182
20	354	413	78	400	190	351	408	77	392	187

#### 4.2.2. Estabilidad térmica “a largo plazo”

La Tabla 4.2 muestra la pérdida de masa que tiene lugar a la temperatura onset ( $100 \cdot W_{\text{onset}}$ ) toma valores entre 20 y 9%, valores que son demasiado altos para asegurar que el LI en cuestión no ha sufrido degradación. Aunque la temperatura de inicio ( $t_{\text{onset}}$ ) se usa ampliamente para describir la estabilidad térmica de los LIs, no es un parámetro adecuado para aplicaciones industriales a largo plazo ya que sobreestima ese valor. Para establecer la correlación entre la temperatura de trabajo y el tiempo, es necesario investigar la estabilidad térmica a largo plazo de los LIs mediante ensayos isoterms [32,33,56,123,136]. En este método, los LIs se someten a un incremento de la temperatura hasta un cierto valor que se mantiene fijo durante un período de tiempo determinado, que puede variar desde una hora hasta decenas de horas [32,33,90,128]. Durante este tiempo,

se va registrando la masa que permanece en la muestra, lo que nos da una idea de cómo se comportaría un LI a una temperatura determinada durante un periodo de tiempo largo.

En la Figura 4.15 se muestran diferentes ensayos isotermos realizados para algunos de los LIs estudiados en la presente tesis doctoral y otros LIs para los que sí han sido reportadas sus curvas dinámicas en publicaciones anteriores, pero para algunos se presentan aquí, por primera vez, estudios isotermos. Al igual que para algunos de los estudios dinámicos anteriores, los barridos isotermos se han llevado a cabo tanto en atmósfera de aire como de nitrógeno. Esta comparación entre atmósferas de trabajo tiene especial relevancia puesto que en la bibliografía no se han encontrado trabajos en los que se haga dicha comparativa, y puede ser útil para alcanzar una mejor comprensión del proceso térmico.

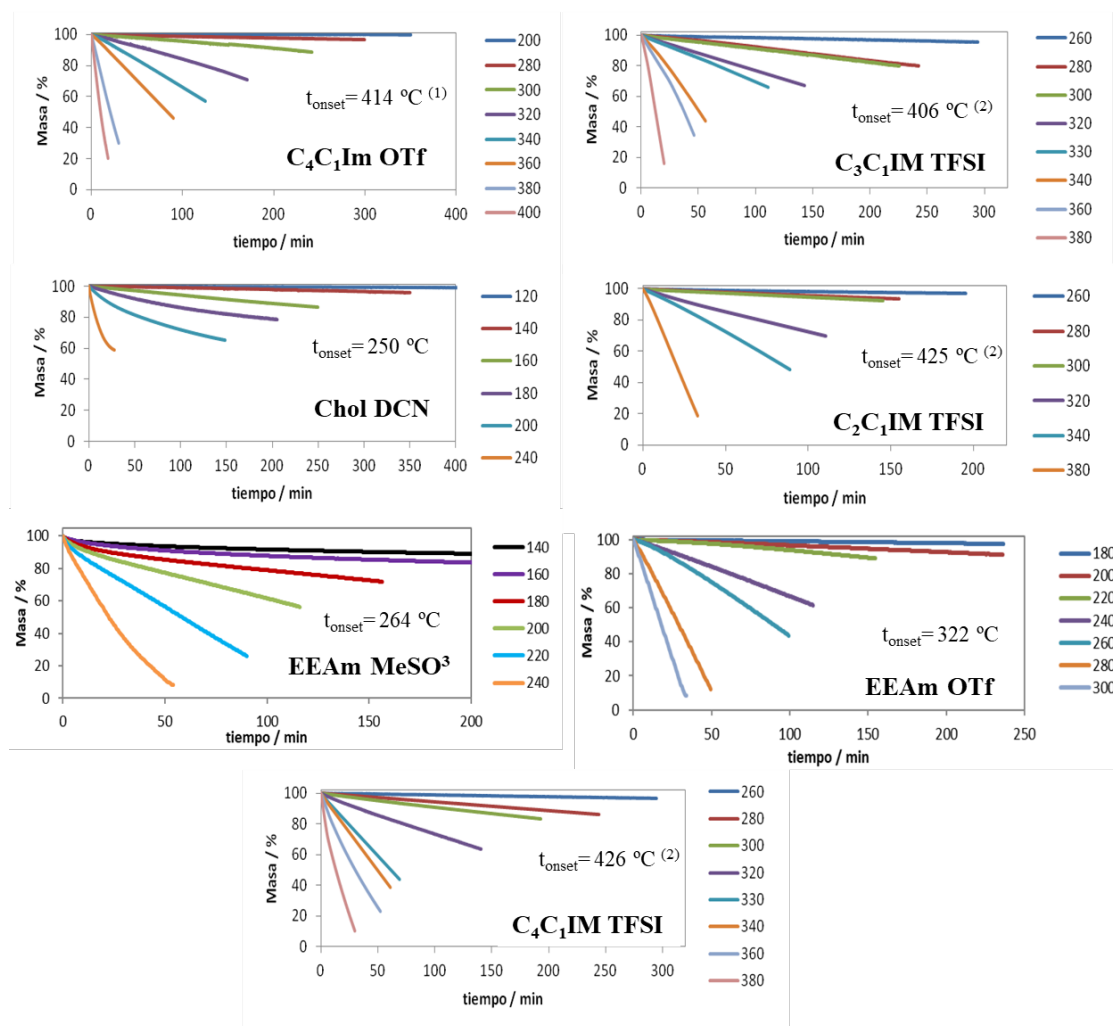


Figura 4.15. Barridos isotérmicos de los LIs seleccionados a diferentes temperaturas (todas ellas expresadas en la leyenda en °C) en atmósfera de aire. De las referencias (1) [49] (2) [56].

Como se puede observar, estas curvas isotermas son significativamente más restrictivas en comparación con las curvas dinámicas correspondientes. Llevando a cabo una comparación en todos ellos, la  $t_{onset}$  y los resultados isotermos correspondientes a las temperaturas más bajas de los mismos, se puede observar una degradación apreciable a estas temperaturas, las cuales son considerablemente más bajas que las correspondientes  $t_{onset}$  previamente calculadas, por lo que se puede concluir que la  $t_{onset}$  no es un buen

parámetro para la caracterización de la estabilidad térmica. Por ejemplo, para el LI  $C_4C_1Im$  TFSI, cuya  $t_{onset}$  es de 426 °C en atmósfera de aire, en los ensayos isotermos a 360 °C, es decir 60 °C por debajo de su  $t_{onset}$ , ha perdido más del 75% de la masa inicial al cabo de 50 minutos.

En la Figura 4.16 se muestran los ensayos isotermos en atmósfera de  $N_2$  para algunos de los LIs estudiados en esta tesis.

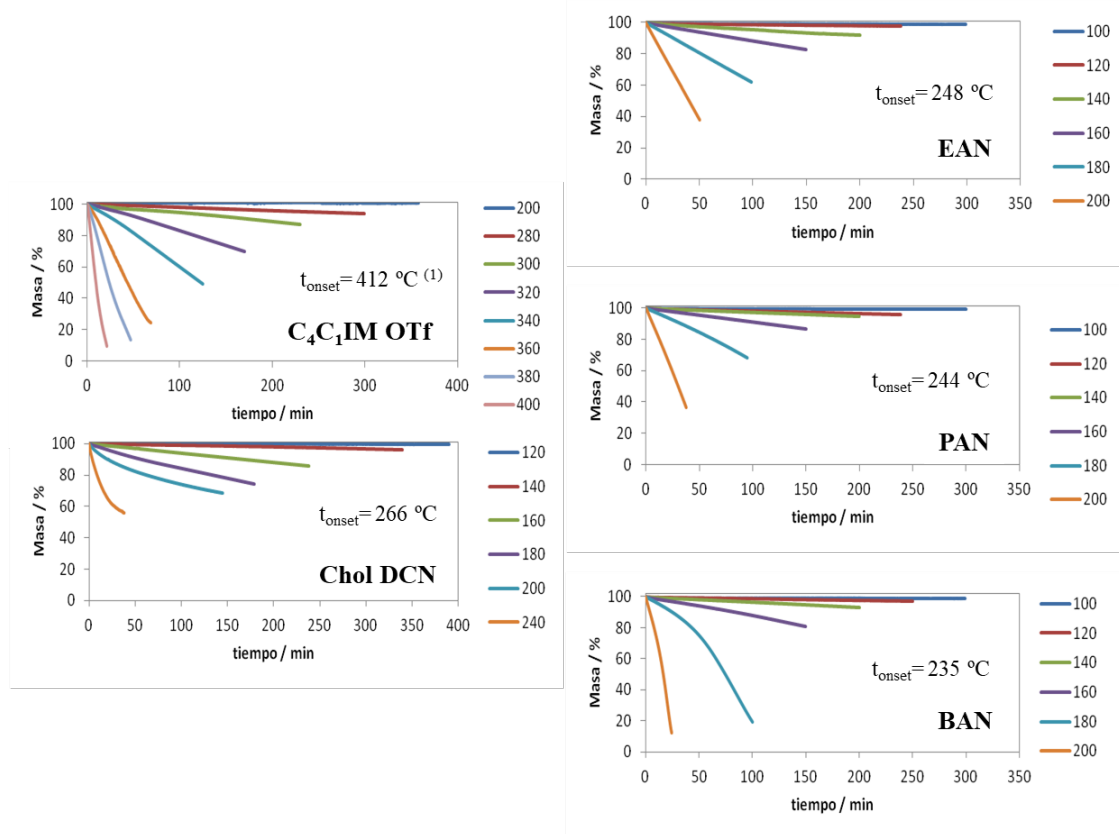


Figura 4.16. Barridos isotérmicos de los LIs seleccionados a diferentes temperaturas (todas ellas expresadas en la leyenda en °C) en atmósfera de  $N_2$ . De la referencia (1) [49]

Se observa, al igual que en el caso de la atmósfera de aire, que la  $t_{onset}$  sobreestima en gran medida la estabilidad térmica de los compuestos. En la Tabla 4.5 se presentan los datos de las pérdidas porcentuales de masa al cabo de los 50 minutos para algunas de las temperaturas estudiadas en ambas atmósferas, que dejan más evidencia, si cabe, de las notables diferencias entre la estabilidad a corto y a largo plazo.

Tabla 4.5. Pérdida de masa tras 50 minutos de los barridos isotérmicos a temperaturas específicas en su correspondiente atmósfera de ensayo.

LI	T (°C)	Pérdida de masa (%)	
		Aire	N <sub>2</sub>
C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im OTf	300	2	4
	340	16	18
Chol DCN	160	3	3
	180	8	9
	200	21	18
C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im [TFSI]	300	5	---
	320	14	---
	340	47	---
C <sub>3</sub> C <sub>1</sub> Im TFSI	300	5	---
	320	12	---
	340	49	---
C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Im TFSI	300	3	---
	320	15	---
	340	27	---
EAN	140	---	3
	160	---	7
	180	---	18
PAN	140	---	2
	160	---	5
	180	---	15
BAN	140	---	2
	160	---	6
	180	---	24

En los compuestos donde es posible comparar las atmósferas, podemos observar que, en el caso del LI basado en imidazolio, prácticamente no se aprecian cambios. En cambio, para los compuestos basados en Chol, se observa un leve aumento de la estabilidad en

atmósfera de  $N_2$ . Esto probablemente se deba a los grupos OH del Colina, que se degradan más fácilmente en atmósfera oxidativa. También se observa una mayor estabilidad para las cadenas cortas de imidazolio (como ya se había observado en los ensayos dinámicos).

#### 4.2.3. Análisis cinético isoterma

Un parámetro alternativo para evaluar la estabilidad térmica de los LIs es la energía de activación del proceso de degradación térmica. Este valor se puede calcular mediante diversos métodos, entre ellos el análisis que hace uso de los datos obtenidos a partir de la degradación isoterma, tal y como se ha indicado en el capítulo *Material y métodos*.

En las Figuras 4.17 y 4.18 se muestran los ajustes tipo Arrhenius de las constantes de velocidad isoterma obtenidas siguiendo el procedimiento descrito anteriormente, frente a la inversa de la temperatura para los LIs seleccionados para este estudio.

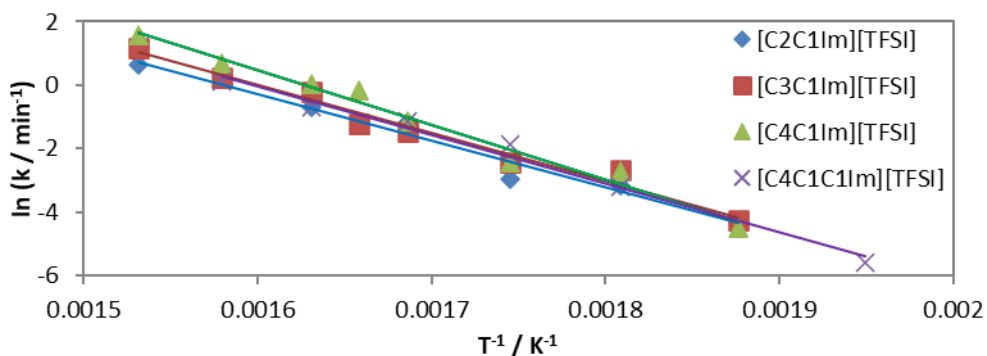


Figura 4.17. Gráfico del método de Arrhenius para los datos obtenidos mediante los experimentos isotermos en atmósfera de aire de los LIs con anión TFSI.

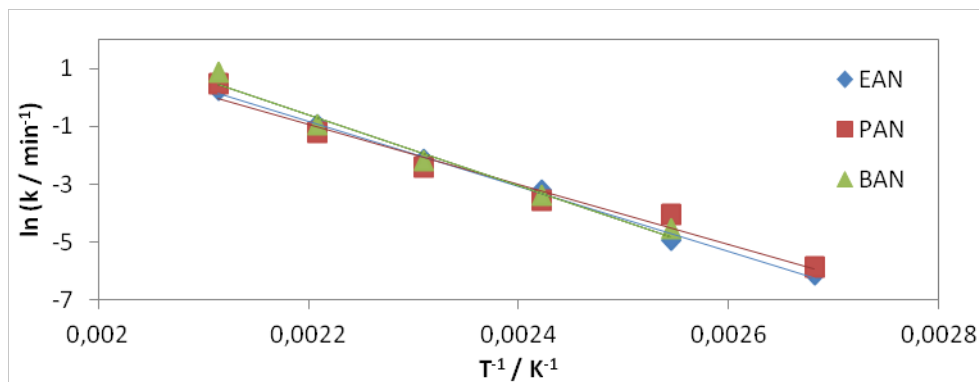


Figura 4.18. Gráfico del método de Arrhenius para los datos obtenidos mediante los experimentos isotermos atmósfera de  $N_2$  de los LIs próticos con anión común nitrato.

En la Figura 4.17 se muestran algunos de los LIs apróticos seleccionados basados en imidazolio con anión común TFSI, y en la Figura 4.18 se observan varios de los LIs próticos seleccionados de la familia amonio con anión común nitrato. En estas dos figuras observamos un hecho interesante, y es que, si variamos la longitud de cadena prácticamente no hay variaciones en la pendiente de la línea de tendencia con respecto a la temperatura, tanto para los LIs próticos como los apróticos, este hecho ya había sido reportado previamente [33,56].

En la Figura 4.17 se muestran algunos de los LIs apróticos seleccionados basados en imidazolio con anión común TFSI, y en la Figura 4.18 se observan varios de los LIs próticos seleccionados de la familia amonio con anión común nitrato. En estas dos figuras observamos un hecho interesante, y es que, si variamos la longitud de cadena prácticamente no hay variaciones en la pendiente de la línea de tendencia con respecto a la temperatura, tanto para los LIs próticos como los apróticos, este hecho ya había sido reportado previamente [33,56].

A continuación, en la Tabla 4.6, se presentan los valores para las energías de activación y del factor pre-exponencial del proceso de degradación térmica de todos los LIs que fueron sometidos a barridos isoterms, obtenidos aplicando la ecuación de Arrhenius (ec. (6)).

**Tabla 4.6. Coeficiente pre-exponencial, A, y energías de activación, E, obtenidos mediante la ecuación de Arrhenius (6) para los LIs estudiados.**

LI	E (kJ · mol <sup>-1</sup> )	A (min <sup>-1</sup> )
<b>Atmósfera de Aire</b>		
C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im OTf	151±7	2.47 · 10 <sup>12</sup>
Chol DCN	103±4	1.08 · 10 <sup>11</sup>
C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Im TFSI	122±11	1.30 · 10 <sup>10</sup>
C <sub>3</sub> C <sub>1</sub> Im TFSI	125±8	2.86 · 10 <sup>10</sup>
C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im TFSI	144±8	1.70 · 10 <sup>12</sup>
C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im TFSI	129±5	6.08 · 10 <sup>10</sup>
<b>Atmósfera de N<sub>2</sub></b>		
C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im OTf	144±3	6.72 · 10 <sup>11</sup>
Chol DCN	97±5	2.57 · 10 <sup>10</sup>
EAN	97±3	6.52 · 10 <sup>10</sup>
PAN	86±8	3.22 · 10 <sup>9</sup>
BAN	102±9	2.86 · 10 <sup>11</sup>

Como se puede ver en la Tabla 4.6, la energía de activación apenas varía, siendo ligeramente superior en aire en comparación con nitrógeno. En aire, los valores de energía de activación oscilan entre 103 kJ/mol para Chol DCN y 144 kJ/mol para C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im TFSI, mientras que en atmósfera de nitrógeno varían entre 86 kJ/mol para PAN y 144 kJ/mol para C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im OTf. Finalmente, se puede concluir que los LIs con mayor  $t_{onset}$  presentan valores más elevados de energía de activación, como se ha observado en estudios similares [8,66,74].

#### 4.2.4. Temperatura máxima de operación (MOT)

Existen diferentes criterios mediante los que se estudia de forma habitual la estabilidad térmica [32,68,83,124,128]. Como podemos observar a partir de los estudios de los isoterms, la  $t_{onset}$  no nos arroja una temperatura que determine la estabilidad de forma fiable para los LIs, ya que la pérdida de masa para temperaturas menores durante un cierto tiempo es considerable en todos los casos. Sin embargo, este intervalo es mucho más corto que el ciclo de funcionamiento industrial. Ni la extrapolación de datos experimentales ni la extensión del tiempo de calentamiento en TGA isotérmica parecen ser la mejor solución. Por lo tanto, se han propuesto algunos métodos para predecir la estabilidad térmica a largo plazo de los LIs calculando lo que se denomina temperatura máxima de operación (MOT) que va a depender del grado de restricción que se quiera imponer sobre la estabilidad temporal de un sistema. Así, se puede hablar de la MOT como  $t_{0.01/10h}$  cuando nos estemos refiriendo a la temperatura a la cual el sistema a lo sumo se degrada un 1% en masa durante 10h. Hablaremos, imponiendo grados de restricción menores, de  $t_{0.05/10h}$  y  $t_{0.1/10h}$  refiriéndonos a las temperaturas a las cuales el sistema puede ser expuesto durante 10 h sin degradarse más que un 5% o un 10%, respectivamente.

En la Tablas 4.7 y 4.8 se presentan los resultados obtenidos para las diferentes temperaturas asociadas a la pérdida de masa del 1 %, 5 % y 10 % en 10 horas, a partir de los datos obtenidos en los barridos isotérmicos en las dos atmósferas de estudio, aire y N<sub>2</sub>, respectivamente.

**Tabla 4.7. MOT (en °C) estimadas para pérdidas de masa del 1%, 5% y 10 % en 10 horas ( $t_{0.01/10h}$ ,  $t_{0.05/10h}$  y  $t_{0.10/10h}$ ) obtenidos a partir de los experimentos isotérmicos realizados bajo atmósfera de aire.**

LI	$t_{0.01/10h}$	$t_{0.05/10h}$	$t_{0.10/10h}$
C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im OTf	248	273	285
Chol DCN	116	137	146
C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Im TFSI	223	251	265
C <sub>3</sub> C <sub>1</sub> Im TFSI	226	253	265
C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im TFSI	228	252	263
C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im TFSI	223	250	263

**Tabla 4.8. MOT (en °C) estimadas para pérdidas de masa del 1%, 5% y 10 % en 10 horas ( $t_{0.01/10h}$ ,  $t_{0.05/10h}$  y  $t_{0.10/10h}$ ) obtenidos a partir de los experimentos isotérmicos realizados bajo atmósfera de N<sub>2</sub>.**

LI	$t_{0.01/10h}$	$t_{0.05/10h}$	$t_{0.10/10h}$
C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im OTf	242	268	280
Chol DCN	112	133	143
EAN	100	121	130
PAN	94	116	126
BAN	101	120	129

Otro de los modelos propuestos para el cálculo de la MOT, es el de Wooster *et al.* [68] ya mencionado en la sección 3.3.2.1. de *Material y métodos* Siguiendo esta metodología, se ha estimado la MOT para todos los LIs estudiados a partir de los análisis dinámicos determinando el valor de  $T_{\frac{0.01}{10h}}$  por el método de Wooster. Los valores  $t_{Wooster}$ , calculados como  $t_{Wooster} = T_{\frac{0.01}{10h}} - 273.15$ , se muestran, junto con los de  $t_{onset}$  y de  $t_{0.01/10h}$  indicados anteriormente en la presente tesis doctoral, en las Tablas 4.9 y 4.10 para los experimentos en atmósfera de aire y en atmósfera de N<sub>2</sub>, respectivamente.

**Tabla 4.9. Comparación entre la  $t_{onset}$  y la  $t_{wooster}$  obtenidas a partir de los experimentos dinámicos a una velocidad de calentamiento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , y la  $t_{0,01/10h}$  obtenida a partir de los experimentos isotermos para los LIs en atmósfera de aire (todas ellas en  $^{\circ}\text{C}$ ).**

LI	$t_{onset}$	$t_{wooster}$	$t_{0,01/10h}$
	<i>Estudio dinámico</i>		<i>Estudio isoterma</i>
C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im OTf	412	213	248
C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im OTf	428	198	231
Chol DCN	245	83	116
C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Im TFSI	415	189	223
C <sub>3</sub> C <sub>1</sub> Im TFSI	430	190	226
C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im TFSI	428	205	228
C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im TFSI	420	196	223
EAN	245	77	---
PAN	241	63	---
BAN	231	84	---

En ambas tablas (Tabla 4.9 y 4.10) se puede observar de forma clara la gran diferencia entre las distintas temperaturas utilizadas para la caracterización de la estabilidad térmica de los LIs. En primer lugar, se comprueba que la  $t_{onset}$  es superior a la  $t_{wooster}$  y a la  $t_{0,01/10h}$  en todos los casos, siendo mayores las diferencias observadas entre la  $t_{onset}$  y la  $t_{wooster}$ , llegando a sobrepasar los  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  para el caso de los LIs con anión TFSI y OTf; en el caso del C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>Im TFSI, esta diferencia alcanza del valor de  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ . También son grandes las diferencias entre la  $t_{onset}$  y la  $t_{0,01/10h}$ , que rondan los  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  para los derivados del TFSI y del OTf y los  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  para los derivados del DCN. Aunque las diferencias entre la  $t_{wooster}$  y la  $t_{0,01/10h}$  son menores, se puede observar que en todos los casos la  $t_{0,01/10h}$  es mayor, observándose diferencias para la mayoría de los casos que rondan los  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

**Tabla 4.10. Comparación entre la  $t_{onset}$  y la  $t_{wooster}$  obtenidas a partir de los experimentos dinámicos a una velocidad de calentamiento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , y la  $t_{0,01/10h}$  obtenida a partir de los experimentos isotermos para los LIs en atmósfera de N<sub>2</sub> (todas ellas en  $^{\circ}\text{C}$ ).**

LI	$t_{onset}$	$t_{wooster}$	$t_{0,01/10h}$
	<i>Estudio dinámico</i>		<i>Estudio isotérmico</i>
C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im OTf	414	212	242
Chol DCN	334	95	112
EAN	248	82	100
PAN	244	74	94
BAN	235	78	101

Repitiendo el mismo análisis para los estudios llevados a cabo en atmósfera de N<sub>2</sub>, podemos sacar conclusiones similares. Las diferencias mayores corresponden a la comparación entre la  $t_{onset}$  y la  $t_{wooster}$ , siendo en este caso el valor más alto para C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im OTf, para el que esa diferencia entre las temperaturas supera los  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ , y la más baja para el PAN, que aun así sigue siendo considerable, pues es cercana a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Al igual que en el caso de los LIs estudiados en atmósfera de aire, las  $t_{0,01/10h}$  son mayores en todos los casos que las  $t_{wooster}$ .

#### 4.2.5. Análisis cinético dinámico

La cinética de pérdida de masa en termogravimetría es fundamental para entender los mecanismos de degradación y estabilidad térmica de los materiales. Este análisis permite identificar las etapas de descomposición y evaluar cómo los cambios en la temperatura afectan la estructura del material. Por ello, aprovechando que se habían realizado ensayos a diferentes velocidades de calentamiento para algunos de los LIs estudiados también por métodos isotermos (en atmósfera de aire), se ha completado el estudio llevando a cabo un análisis cinético usando varios métodos dinámicos y realizando una comparación con los resultados obtenidos del estudio isoterma del apartado anterior. Se han aplicado cuatro modelos cinéticos dinámicos, dos de ellos diferenciales (Kissinger y Friedman) [70–74] y dos de ellos integrales (Flynn-Wall-Ozawa y Kissinger-Akahira-Sunose) [71,72]. Los LIs escogidos para este estudio cinético dinámico son los tres siguientes:  $C_2C_1Im$  TFSI,  $C_3C_1Im$  TFSI y  $C_4C_1Im$  TFSI.

Las curvas TG y DTG de los tres LIs derivados del imidazolio estudiados se representan en las Figuras 4.19 a 4.21. Como se puede observar, todos ellos se descomponen térmicamente mostrando un único escalón en la curva TG, lo que corresponde a una degradación simple, y que a priori podríamos suponer que corresponde a un único proceso. Este comportamiento se manifiesta con un pico único en la curva derivada, DTG.

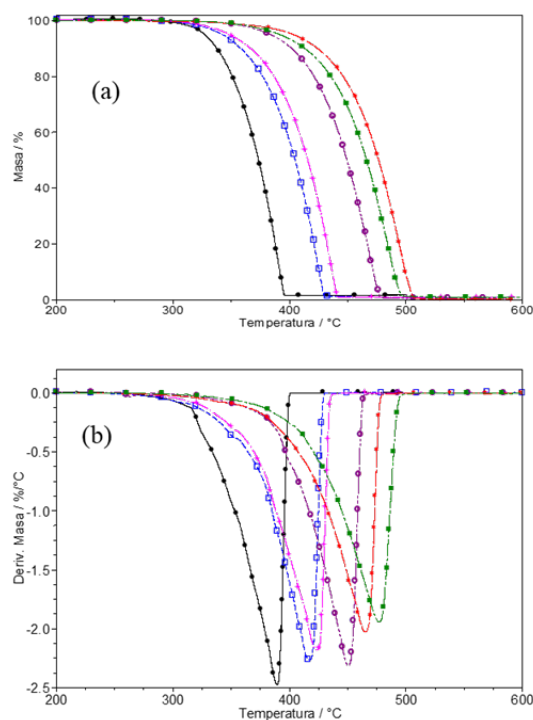


Figura 4.19. Curvas TG (a) y DTG (b) a diferentes velocidades de calentamiento: (●)  $1\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , (□)  $3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , (+)  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , (▢)  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , (\*)  $15\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  y (■)  $20\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , de  $C_2C_1Im$  TFSI bajo atmósfera de aire.

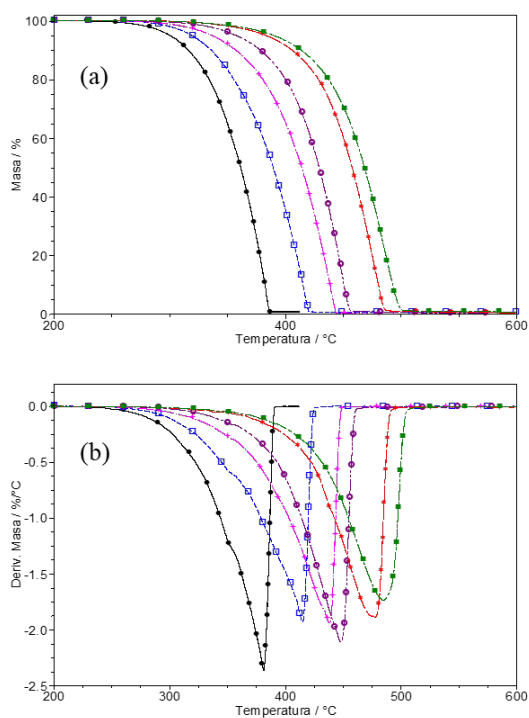


Figura 4.20. Curvas TG y DTG a diferentes velocidades de calentamiento: (●) 1 °C min<sup>-1</sup>, (□) 3 °C min<sup>-1</sup>, (+) 5 °C min<sup>-1</sup>, (◻) 10 °C min<sup>-1</sup>, (\*) 15 °C min<sup>-1</sup> y (■) 20 °C min<sup>-1</sup>, de  $C_3C_1Im$  TFSI bajo atmósfera de aire.

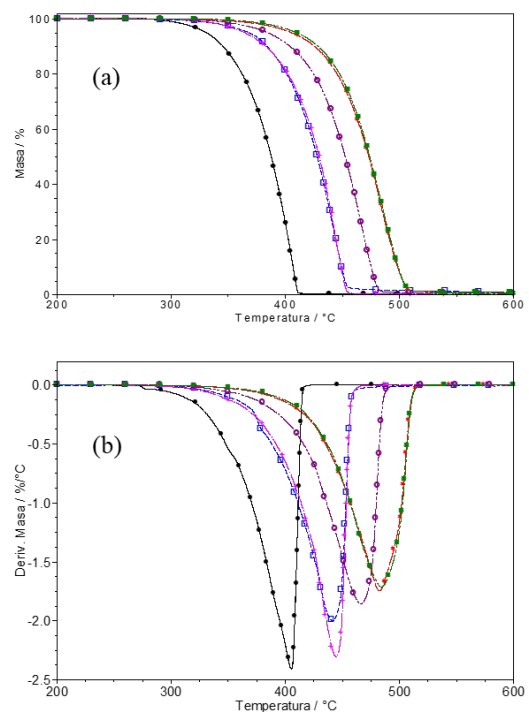


Figura 4.21. Curvas TG y DTG a diferentes velocidades de calentamiento: (●) 1 °C min<sup>-1</sup>, (□) 3 °C min<sup>-1</sup>, (+) 5 °C min<sup>-1</sup>, (◻) 10 °C min<sup>-1</sup>, (\*) 15 °C min<sup>-1</sup> y (■) 20 °C min<sup>-1</sup>, de  $C_4C_1Im$  TFSI bajo atmósfera de aire.

En la Tabla 4.11 presenta los valores de  $t_{\text{onset}}$ ,  $t_{\text{endset}}$ ,  $W_{\text{onset}}$ ,  $t_{1\text{st}}$ ,  $t_{1\%}$ ,  $t_{2\%}$ ,  $t_{5\%}$  y  $t_{10\%}$  extraídos de las curvas TG dinámicas obtenidas en atmósfera de aire a seis velocidades de calentamiento diferentes ( $\beta$ ) para los tres LIs seleccionados.

**Tabla 4.11. Parámetros característicos obtenidos de las curvas TG y DTG de los barridos dinámicos a presión atmosférica ( $990 \pm 5$ ) hPa.**

$\beta / ^\circ\text{C min}^{-1}$	$t_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{endset}} / ^\circ\text{C}$	$W_{\text{onset}} / \%$	$t_{1\text{st}} / ^\circ\text{C}$	$t_{1\%} / ^\circ\text{C}$	$t_{2\%} / ^\circ\text{C}$	$t_{5\%} / ^\circ\text{C}$	$t_{10\%} / ^\circ\text{C}$
<b>C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Im TFSI</b>								
20	451	504	77	494	351	375	404	424
15	440	494	77	486	351	368	392	413
10	425	477	77	470	348	363	384	402
5	395	441	74	435	318	330	349	367
3	385	430	74	424	313	325	343	358
1	354	395	77	389	307	316	327	338
<b>C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>Im TFSI</b>								
20	441	497	78	484	341	361	391	414
15	433	485	77	477	338	356	384	406
10	406	454	76	448	321	335	358	379
5	390	443	74	438	300	315	338	358
3	364	419	74	415	291	302	320	336
1	341	385	75	381	270	282	301	317
<b>C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im TFSI</b>								
20	444, 454[120]	503	83	484	370	387	411, 434[120]	429
15	443	502	81	483	363	381	406	426
10	426, 443[120]	480	79	466	346	361	385, 413[120]	405
5	410	453	74	445	332	344	365	383
3	405	453	77	441	329	345	368	384
1	369	411	74	405	302	314	331	346

Como era de esperar, dada la naturaleza cinética del proceso, a medida que aumentamos la velocidad de calentamiento las curvas se desplazan hacia temperaturas mayores, es decir, la menor  $t_{\text{onset}}$  del proceso de degradación térmica corresponde a la velocidad de calentamiento menor. Sin embargo, en el caso de C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im TFSI se observa un solapamiento entre las curvas TG/DTG obtenidas a (3 y 5) °C min<sup>-1</sup>.

Como consecuencia de este desplazamiento de las curvas al variar la velocidad de calentamiento, todas las temperaturas características muestran una tendencia a aumentar con el aumento de la velocidad de calentamiento, con diferencias de hasta 100 °C al comparar los resultados obtenidos para las velocidades extremas (20 y 1) °C min<sup>-1</sup>, tal y como se puede ver en la Tabla 4.11. Además, para todos los LIs, la masa residual a la  $t_{\text{onset}}$  ( $W_{\text{onset}}$ ) presenta los valores más altos para la mayor velocidad de calentamiento. También el intervalo de temperatura de degradación,  $t_{\text{endset}}-t_{\text{onset}}$ , presenta valores de 60 °C cuando la velocidad de calentamiento es de 20 °C min<sup>-1</sup> y se reduce hasta 37 °C cuando se utiliza 1 °C min<sup>-1</sup>. Sin embargo, el tiempo necesario para completar la degradación aumenta al reducirse la velocidad de calentamiento, alcanzándose la pérdida total de masa en menos de 3 min a 20 °C min<sup>-1</sup>, mientras que son necesarios 40 min si el calentamiento se lleva a cabo a 1 °C min<sup>-1</sup>.

El número de publicaciones sobre estabilidad térmica de estos LIs es escaso. Para el caso del C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Im TFSI se ha observado una buena concordancia entre las temperaturas características aquí obtenidas y las publicadas por Villanueva *et al.* [123], Huddleston *et al.* [137], Shirota *et al.* [138] y Ngo *et al.* [125]; mientras que se han detectado ligeras diferencias con los valores aportados por Noda *et al.* [139], Tokuda *et al.* [140], Noack *et al.* [141] y Heym *et al.* [142]. En el caso del C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>Im TFSI se han encontrado coincidencias con los valores publicados por Huddleston *et al.* [137], Shirota *et al.* [138] y Ngo *et al.* [125]. Con respecto al C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im TFSI, de nuevo se observa muy buena concordancia con los resultados de Huddleston *et al.* [137], Shirota *et al.* [138], Fredlacke *et al.* [45], Tokuda *et al.* [140] y Fox *et al.* [120]; mientras que se han visto ligeras diferencias con respecto a los valores aportados por Noack *et al.* [141], Heym *et al.* [142], Zubeir *et al.* [143], Reddy *et al.* [144], Meine *et al.* [145] y Fox *et al.* [120]. Las citadas diferencias encontradas con respecto a los valores publicados por otros autores pueden ser atribuidas a las distintas condiciones experimentales; como ya se ha indicado, el aumento en las temperaturas de degradación térmica depende no solo de un aumento de la velocidad de calentamiento sino también del tipo de atmosfera y de la masa de la muestra [123].

Las gráficas obtenidas de la aplicación del método de Kissinger para los tres LIs seleccionados se pueden ver en la Figura 4.19. Asumiendo la validez de la ecuación (16), se han obtenido los valores de la energía de activación que se presentan en la Tabla 3.12.

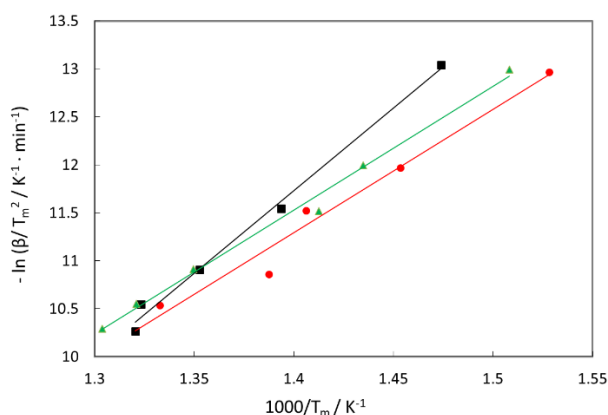


Figura 4.19 Gráficas de los ajustes realizados por el método de Kissinger para los LIs seleccionados: (▲)C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Im TFSI, (●) C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>Im TFSI, (■) C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im TFSI.

Tabla 4.12. Energías de activación (en kJ/mol) y factor preexponencial obtenidos mediante los diferentes métodos cinéticos para los tres LIs seleccionados

					C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Im TFSI	C <sub>3</sub> C <sub>1</sub> Im TFSI	C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im TFSI	
Método Isotermo					<i>E</i> / kJmol <sup>-1</sup>	122	125	144
					<i>S(E)</i>	11	8	8
					<i>A</i> / min <sup>-1</sup>	1.3E+10	2.86E+10	1.7E+12
Métodos dinámicos	Integrales	Isoconversional	FWO	<i>E</i> / kJmol <sup>-1</sup>	108	98	130	
				<i>S(E)</i>	1	6	4	
				<i>A</i> / min <sup>-1</sup>	1.72E+07	8.88E+06	7.83E+08	
			KAS	<i>E</i> / kJmol <sup>-1</sup>	102	92	125	
				<i>S(E)</i>	1	6	4	
				<i>A</i> / min <sup>-1</sup>	3.76E+06	1.80E+06	2.56E+08	
	Diferenciales	Kissinger	Friedman	<i>E</i> / kJmol <sup>-1</sup>	102	100	130	
				<i>S(E)</i>	4	9	6	
				<i>A</i> / min <sup>-1</sup>	9.58E+10	1.92E+09	5.42E+10	
			Kissinger	<i>E</i> / kJmol <sup>-1</sup>	107	107	148	
				<i>S(E)</i>	5	8	4	
				<i>A</i> / min <sup>-1</sup>	9.05E+06	1.06E+07	1.13E+10	

Como se puede observar en la Tabla 4.12, los valores de energía de activación calculados a partir de los métodos dinámicos son similares. Se podría establecer, independientemente del método cinético considerado, que se mantiene una secuencia "común" para la energía de activación del proceso de degradación en atmósfera de aire:  $C_4C_1\text{Im TFSI} > C_3C_1\text{Im TFSI} \approx C_2C_1\text{Im TFSI}$ , es decir, este parámetro aumenta ligeramente con la longitud de la cadena del anillo de imidazolio. Villanueva *et al.* [123] han encontrado diferentes valores de energía de activación: 131, 123 y 113  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , para  $C_2C_1\text{Im TFSI}$ ,  $C_3C_1\text{Im TFSI}$  y  $C_4C_1\text{Im TFSI}$  respectivamente en atmósfera de  $\text{N}_2$  según Arrhenius, indicando que el mecanismo de degradación depende de la atmósfera en la que se degrade el LI [8,56].

En la Figuras 4.20, 4.21 y 4.22 se muestran los ajustes correspondientes a la aplicación de los métodos de isoconversión seleccionados a los estudios dinámicos de degradación térmica de los LIs.  $C_2C_1\text{Im TFSI}$ ,  $C_3C_1\text{Im TFSI}$  y  $C_4C_1\text{Im TFSI}$ , respectivamente. Estos estudios se realizaron en todos los casos para once valores de  $\alpha$  entre el (13 y el 80) %. Para obtener las energías aparentes de activación de degradación, se representó el  $\ln(d\alpha/dt)$  frente a  $1000/T$  para el método de Friedman, el  $\ln(\beta/T^2)$  frente a  $1000/T$  para el método KAS y el  $\log\beta$  frente a  $1000/T$  para el método de Flynn-Wall-Ozawa.

En la Tabla 4.13 se recogen los valores de las energías de activación aparentes obtenidos utilizando estos tres métodos. El valor de la energía de activación de la degradación para cada una de los LIs seleccionados,  $\bar{E}_a$ , se obtuvo como el valor medio de los correspondientes a los diferentes valores de conversión, como puede verse en la citada tabla.

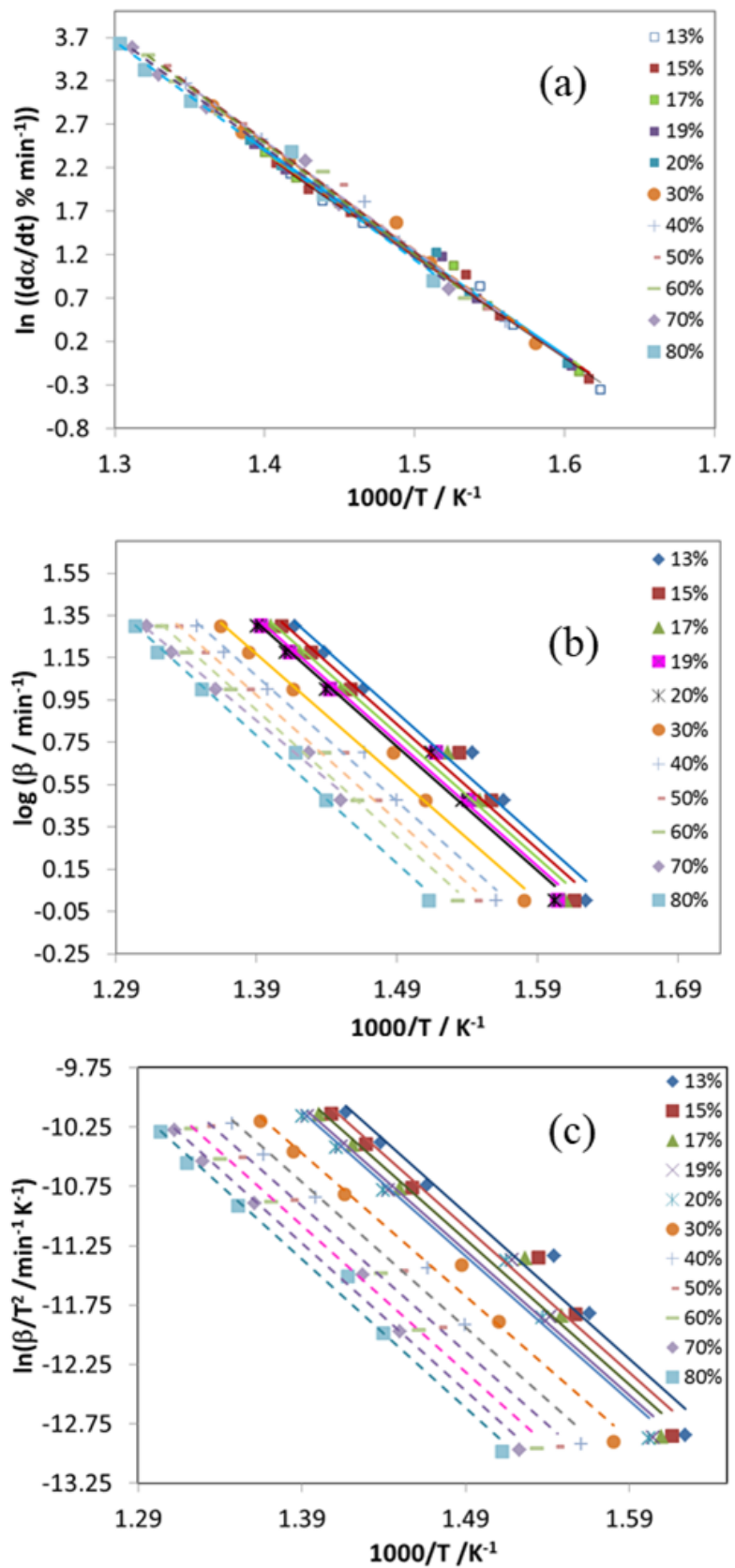


Figura 4.20. Gráficas de los ajustes realizados para el  $C_2C_1Im$  TFSI mediante los métodos: (a) Friedman, (b) FWO, (c) KAS.

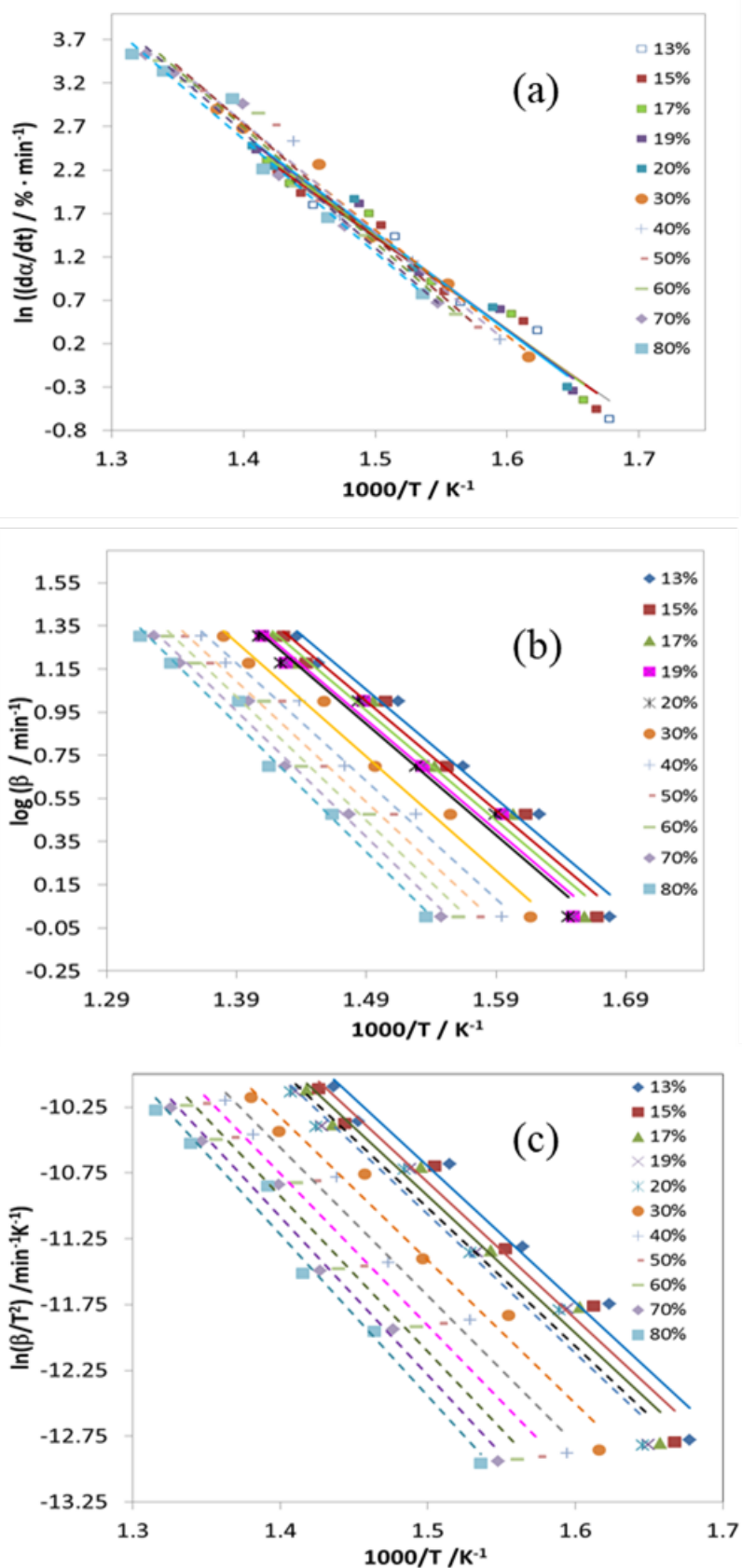


Figura 4.21. Gráficas de los ajustes realizados para el  $C_3C_1Im$  TFSI mediante los métodos: (a) Friedman, (b) FWO, (c) KAS.

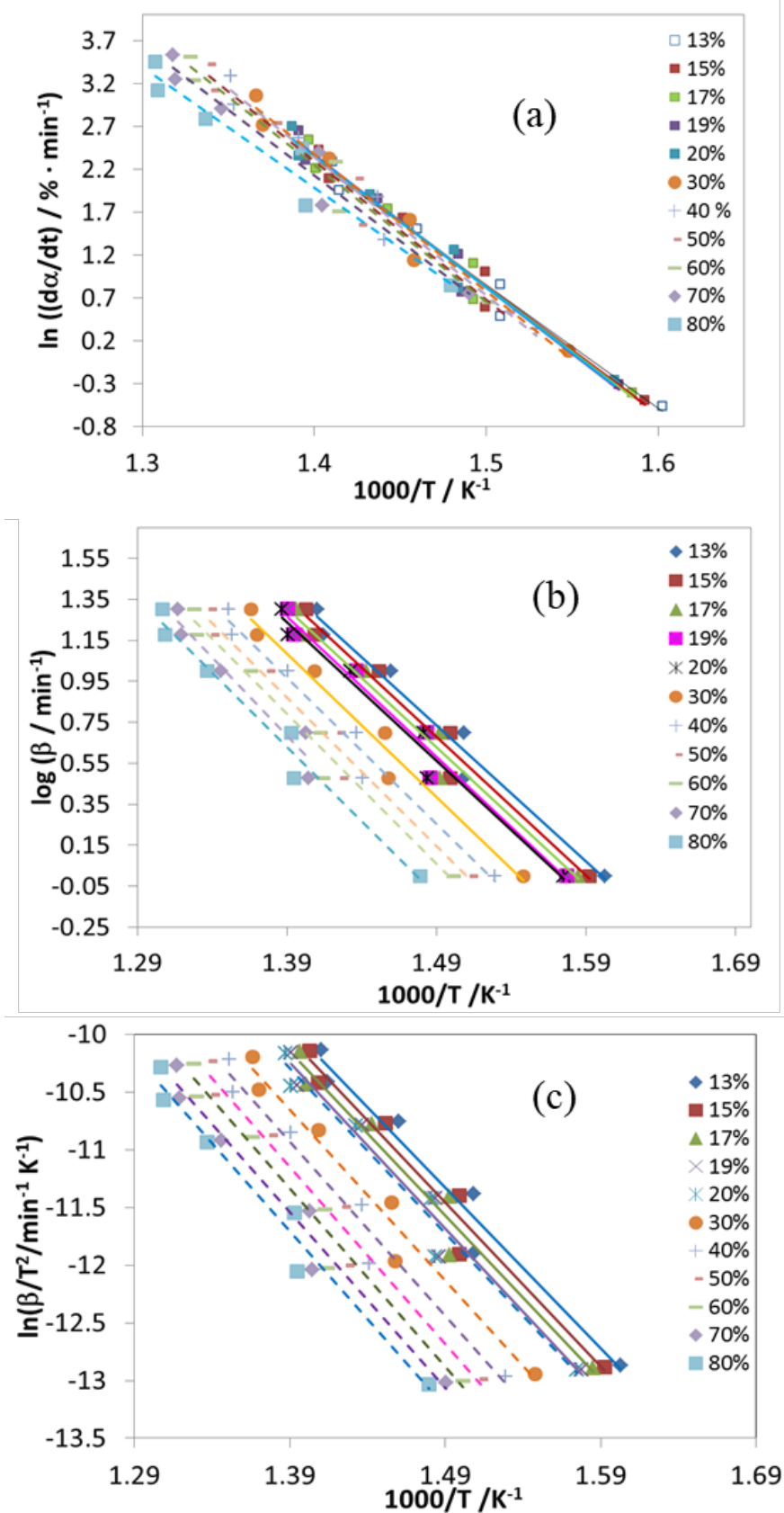


Figura 4.22. Gráficas de los ajustes realizados para el  $C_4C_1Im$  TFSI mediante los métodos: (a) Friedman, (b) FWO, (c) KAS.

Tabla 4.13. Energías de activación aparentes (en kJ/mol) obtenidas mediante los diferentes métodos cinéticos para los cuatro LIS seleccionados

$\alpha$	C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Im TFSI			C <sub>3</sub> C <sub>1</sub> Im TFSI			C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im TFSI		
	$E_a/ \text{kJ mol}^{-1}$								
0.8	109.9	104.3	103.7	108.1	108.3	102.1	133.5	119.4	128.5
0.7	109.3	106.2	103.2	106.3	110.7	100.2	132.5	128.5	127.6
0.6	108.9	107.1	102.9	104.3	110.6	98.2	135.5	135.5	130.8
0.5	107.9	106.6	101.9	102.0	109.6	96	135.0	136.8	130.8
0.4	105.3	104.5	101.7	99.6	105.4	93.5	132.5	136.6	127.9
0.3	106.0	102.6	100.2	96.4	101	90.3	129.8	135.3	125.2
0.2	106.9	98.4	101.3	93.7	94	87.6	125.9	129.8	121.3
0.19	106.6	98	101	93.2	92.9	87.1	127.1	130.6	122.6
0.17	107.0	97.1	101.5	92.7	90.8	86.7	125.7	131.2	121.1
0.15	107.2	96.6	101.8	92.1	89.5	86.2	125.1	126.6	120.5
0.13	107.6	96.2	102.3	91.9	87.7	86	123.6	122.4	119.0
Modelo	FWO	Friedman	KAS	FWO	Friedman	KAS	FWO	Friedman	KAS
$\bar{E}_a/$ kJ mol <sup>-1</sup>	108±1	102±4	102±1	98±6	100±9	92±6	130±4	130±6	125±4

Como se observa en la Tabla 4.13, las energías de activación aparentes obtenidas en cada grado de conversión prácticamente no presentan variaciones significativas con dicho parámetro. Sin embargo, en el caso del LI con cadena impar (C<sub>3</sub>C<sub>1</sub>Im TFSI), se observa una diferencia más notable entre los valores de energía de activación en los grados de conversión más bajos y los más altos. Esta variación, aunque perceptible, se encuentra dentro del margen de error experimental, por lo que debe tomarse con cautela. Sería necesario realizar estudios adicionales para determinar si esta tendencia responde a un comportamiento específico o es resultado de variaciones experimentales.

#### 4.3. RANGO LÍQUIDO

El rango líquido de los fluidos de trabajo es un parámetro fundamental en la selección de materiales para aplicaciones industriales y energéticas. Este rango define el intervalo de temperaturas dentro del cual el fluido permanece en estado líquido y puede operar eficientemente sin evaporarse/degradarse o solidificarse. La determinación del rango líquido es esencial para garantizar el rendimiento y la seguridad en dispositivos de almacenamiento de energía, fluidos caloportadores y sistemas de bombeo, entre otros. Los LIS, poseen un rango líquido más amplio que los líquidos convencionales [52,53,146,147], ya que, se ha visto poseen puntos de fusión bajos y puntos de descomposición/evaporación elevados.

En la Figura 4.23 se muestra la temperatura de fusión de los LIS estudiados, donde observamos que la mayoría se encuentran en estado líquido por debajo de la temperatura ambiente, con lo que

podrían ser considerados RTILs. En la Figura 4.24 se muestra la  $t_{\text{onset}}$  y la  $t_{\text{wooster}}$  para los LIs seleccionados, y finalmente, en la Figura 4.25 se muestra el amplio rango líquido de los LIs estudiados en este trabajo en los cuales se ha determinado tanto su temperatura de fusión como su  $t_{\text{wooster}}$  (se usa  $t_{\text{wooster}}$  en vez de  $t_{\text{onset}}$  por ser la primera la más restrictiva). Para determinar este rango, se han seleccionado los límites inferior y superior según métodos específicos:

- Límite inferior: Se ha considerado la temperatura de fusión obtenida mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). En casos donde el LI no presentó transiciones en el rango de temperatura estudiado, sólo se ha presentado el valor del límite superior.
- Límite superior: Se ha usado  $t_{\text{wooster}}$  por ser este el criterio más restrictivo y del cual tenemos más datos.

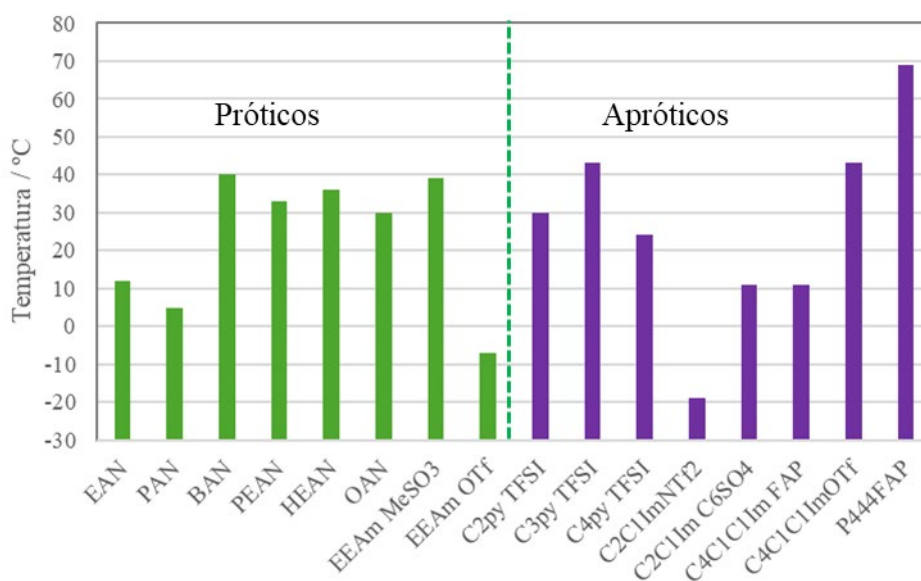


Figura 4.23. Temperaturas de fusión para los distintos LIs seleccionados.

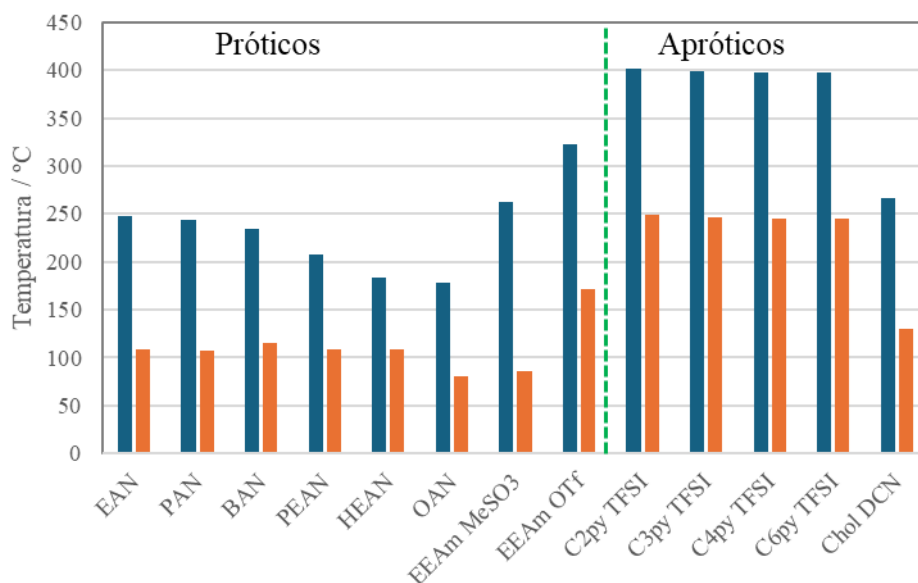


Figura 4.24. Temperaturas onset (azul) y Wooster (naranja) para los LIs seleccionados en atmósfera de nitrógeno.

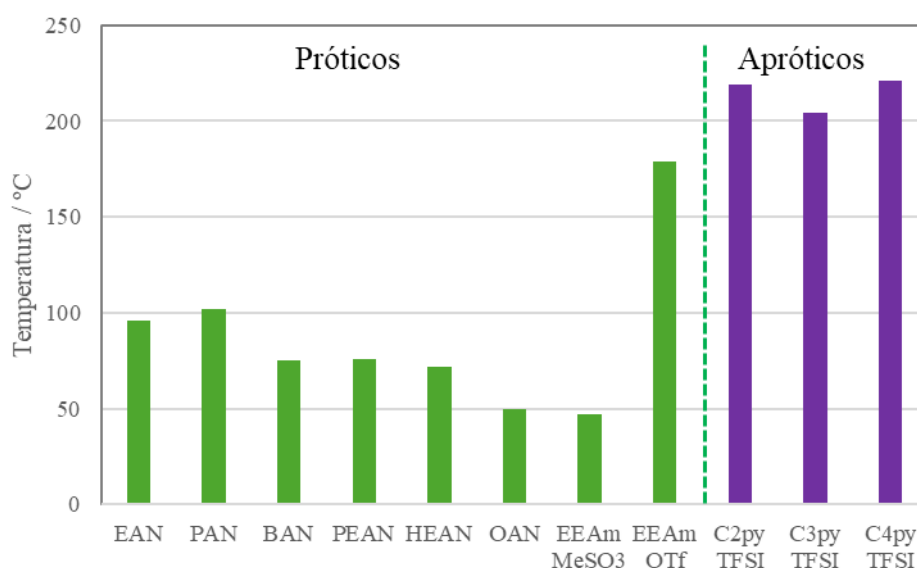


Figura 4.25. Rango líquido para algunos de los LIs seleccionados: próticos en verde y apróticos en violeta.

Si observamos la Figura 4.25 podemos concluir que hay una gran diferencia entre los LIs próticos y apróticos, siendo estos últimos los que poseen un mayor rango líquido. Está la excepción del EEAm OTf, que posee un rango líquido bastante alto pese a ser un LI prótico y esto se explica fácilmente por la alta estabilidad que confiere el anión OTf, como se ha comentado previamente, siendo además éste uno de los LIs que posee una temperatura de fusión más baja (en los seleccionados para esta comparativa). Además, podemos ver que en el caso de los LIs apróticos prácticamente no hay variación en este parámetro al aumentar la longitud de la cadena alquílica, en cambio, en los próticos basados en nitrato vemos como este parámetro disminuye al aumentar la cadena, principalmente porque aumenta su temperatura de fusión. Por último, de nuevo haciendo referencia al EEAm OTf, hay que destacar que presenta un rango líquido mucho mayor que su homólogo EEAm MeSO<sub>3</sub>, lo cual otra vez se puede justificar por la estabilidad que confiere el anión OTf al primer LI. Para establecer una mejor correlación entre naturaleza del LI, cadena alquílica y/o influencia del ión sería necesario un estudio más amplio.

Esta propiedad los hace ideales para aplicaciones en las que se requiere una alta estabilidad térmica y seguridad, como en sistemas de transferencia de calor y almacenamiento térmico.

#### 4.4. DETERMINACIÓN DE LA CAPACIDAD CALORÍFICA MEDIANTE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

En el contexto de líquidos iónicos (LIs) su importancia radica en varios aspectos clave:

1. **Eficiencia en el almacenamiento de energía térmica:** Un material con una alta capacidad calorífica puede almacenar más energía térmica sin sufrir grandes aumentos de temperatura, lo que es crucial en aplicaciones como el almacenamiento de energía térmica o sistemas de refrigeración.
2. **Comportamiento térmico en dispositivos:** En aplicaciones electroquímicas, como baterías o supercondensadores, la capacidad calorífica específica de los electrolitos (por ejemplo, LIs) afecta cómo estos materiales disipan el calor generado durante la carga/descarga. Un LI con alta capacidad calorífica puede evitar el sobrecalentamiento, mejorando la estabilidad térmica y el rendimiento general del dispositivo.

3. **Aplicaciones en lubricación:** la capacidad calorífica específica influye en cómo el líquido lubricante maneja las cargas térmicas. Los líquidos iónicos con alta capacidad

calorífica pueden disipar mejor el calor generado por la fricción, lo que aumenta la eficiencia y prolonga la vida útil de los componentes mecánicos.

4. **Desempeño en ambientes extremos:** En sistemas donde se requiere alta estabilidad térmica (por ejemplo, condiciones de alta temperatura o alta presión), los líquidos iónicos con mayor capacidad calorífica son preferibles porque pueden funcionar de manera eficiente sin sufrir degradación térmica.

En resumen, la capacidad calorífica es un parámetro crítico en la selección de materiales para aplicaciones que requieren un manejo eficiente del calor, asegurando estabilidad térmica y funcionalidad prolongada.

Al igual que en el estudio de las demás propiedades, los LIs han sido clasificados según su naturaleza para facilitar su análisis. De este modo, se presentan de forma ordenada primero los LIs próticos, seguidos de los apróticos, y luego se agrupan según su familia iónica. Este enfoque permitirá una comparación más clara de sus propiedades según su estructura iónica y ayudará a identificar tendencias dentro de cada grupo de compuestos.

#### 4.4.1. LIs próticos

En las Tablas 4.14 y 4.15 se han agrupado los distintos LIs próticos, de los cuales, seis LIs están basados en el anión nitrato. Dichos LIs poseen el mismo anión y en el caso del catión difieren en la longitud de la cadena alquílica.

**Tabla 4.14.** Capacidades caloríficas específicas isobáricas de la familia de LIs de amonio, EAN, PAN, BAN, HEAN, PEAN y OAN y de los LIs EEA<sub>m</sub> OTf y EEA<sub>m</sub> MeSO<sub>3</sub>, medidas a presión atmosférica (990 ± 12) hPa. Todos los valores corresponden a muestras en estado líquido. U(T) = 0.1 K; U<sub>r</sub>(C<sub>p</sub>) = 2%.

T / K	$C_p / \text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$							
	EAN	PAN	BAN	PEAN	HEAN	OAN	EEA <sub>m</sub> OTf	EEA <sub>m</sub> MeSO <sub>3</sub>
293.15	1.888	1.918	1.942				1.492	
298.15	1.888	1.921	1.947					
303.15	1.887	1.929	1.940			2.075	1.508	1.815
308.15	1.891	1.926	1.945		2.012	2.072		
313.15	1.913	1.926	1.962	2.018	2.003	2.154	1.520	1.854
318.15	1.904	1.939	1.979	2.046	2.030	2.164		
323.15	1.921	1.959	1.988	2.046	2.027	2.166	1.539	1.869
328.15	1.927	1.975	2.028	2.040	2.018	2.178		
333.15	1.931	1.988	2.028	2.064	2.045	2.206	1.551	1.878
338.15	1.921	1.989	2.049	2.077	2.065	2.218		
343.15	1.956	2.010	2.050	2.070	2.059	2.203	1.579	1.891
348.15	1.970	1.986	2.051	2.102	2.090	2.203		

Los valores de la capacidad calorífica específica isobárica ( $C_p$ ) y capacidad calorífica específica molar isobárica ( $C_{p,m}$ ), para estos LIs están representados frente a la temperatura en su rango líquido (310.15-348.15 K) en la Figuras 4.26 y 4.27, respectivamente. A la vista de la Figura 4.26, podemos decir que para todos los LIs basados en el anión nitrato, se observa una tendencia parecida entre la capacidad calorífica específica y la temperatura, en concordancia con lo reportado por estudios similares [44,49,85,148–152]. Además, se puede apreciar el impacto de la longitud de la cadena y/o el incremento de grupos funcionales, que se manifiesta en un aumento de la capacidad calorífica específica con la longitud de la cadena. Esto sugiere que el método de contribución de grupos, propuesto por Gardas y Coutinho [148], es un modelo fiable para la estimación de calores específicos de LIs.

**Tabla 4.15. Capacidades caloríficas específicas molares isobáricas de la familia de LIs de amonio, EAN, PAN, BAN, HEAN, PEAN y OAN y de los LIs EEAm OTf y EEAm MeSO<sub>3</sub>, medidas a presión atmosférica (990 ± 12) hPa. Todos los valores corresponden a muestras en estado líquido. U(T) = 0.1 K; U<sub>r</sub>(C<sub>p</sub>) = 2%.**

T / K	$C_{p,m} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$							
	EAN	PAN	BAN	PEAN	HEAN	OAN	EEAm OTf	EEAm MeSO <sub>3</sub>
293.15	204.10	234.25	266.18				354.00	
298.15	204.06	234.62	266.76					
303.15	204.00	235.56	267.05			399.09	357.65	332.67
308.15	204.43	235.19	265.07		330.39	398.51		
313.15	206.81	235.23	267.28	303.05	328.97	400.64	360.67	339.69
318.15	205.80	236.83	268.71	307.25	333.25	402.49		
323.15	207.65	239.28	269.53	307.31	332.79	402.73	365.17	342.45
328.15	208.26	241.14	273.37	306.41	331.36	404.95		
333.15	208.74	242.75	276.15	309.99	335.84	410.19	368.05	344.15
338.15	207.64	242.94	273.56	311.96	339.00	412.50		
343.15	211.40	245.49	273.69	310.93	338.09	409.61	374.60	346.50
348.15	212.96	242.58	271.14	315.64	343.13	409.68		

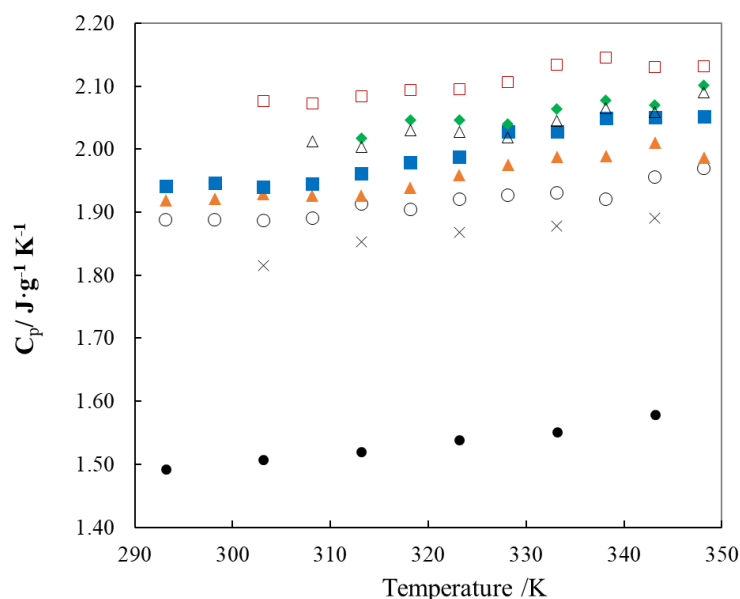


Figura 4.26. Comparación de la capacidad calorífica específica isobárica para los ocho LIs próticos: O EAN, ▲ PAN, ■ BAN, ◆ PEAN, △ HEAN, □ OAN, × EEAm MeSO<sub>3</sub> y ● EEAm OTf. Los experimentos se realizaron a (978 ± 5) hPa de presión atmosférica.

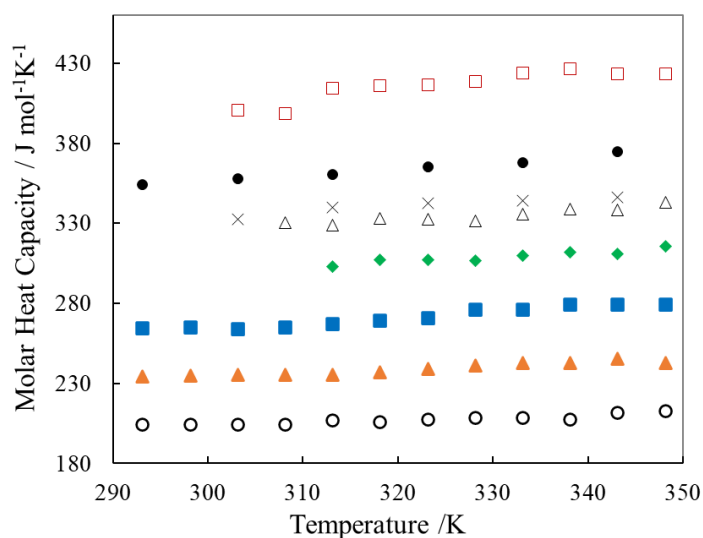


Figura 4.27 Comparación de la capacidad calorífica específica molar isobárica para los ocho LIs próticos: O EAN, ▲ PAN, ■ BAN, ◆ PEAN, △ HEAN, □ OAN, × EEAm MeSO<sub>3</sub> y ● EEAm OTf. Los experimentos se realizaron a (978 ± 5) hPa de presión atmosférica.

En comparación con los solventes orgánicos tradicionales, las capacidades caloríficas de los LIs son generalmente más altas. Por ejemplo, a 298 K, las capacidades caloríficas del agua, etanol, nitrometano y benceno se encuentran entre 75 y 292 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> [153–156]. Los datos reportados en este estudio son consistentes con aquellos publicados previamente para una gama de líquidos iónicos. Por ejemplo, la capacidad calorífica específica medida para el EAN concuerda bien con la reportada por Allen *et al.* [149]. Sin embargo, muchos autores no reportan la pureza ni el contenido de agua en sus muestras, lo que dificulta la comparación con mayor fiabilidad.

La capacidad calorífica específica molar a menudo se correlaciona con la masa molar, ya que los grados de libertad de la molécula aumentan considerablemente con su tamaño. Cuanto mayor es la masa molar, mayor es la capacidad calorífica específica molar, como fue establecido por Fredlake *et al.* [45].

Según los valores presentados en la Figura 4.26 y en la Tabla 4.14, el valor de la capacidad calorífica específica para la familia de 6 LIs derivados de amonio aumenta con la temperatura, como era esperado, y con la longitud de la cadena alquilo, aunque no se observa una tendencia clara con "n" (siendo n el número de carbonos de la cadena alquílica). Como se puede observar en la Figura 4.27 y en la Tabla 4.15, el valor más alto de la capacidad calorífica específica molar para todos los LIs prácticos aquí analizados fue de  $426 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , correspondiente al LI de amonio con la cadena alquílica catiónica más larga (OAN). Este no es un valor alto en comparación con otros LIs, y está de acuerdo con la observación de Liaqat *et al.* [157], quien afirma que los LIs de amonio tienen la capacidad calorífica específica promedio más baja de todos los tipos de cationes presentes en la base de datos NIST ILThermo [158].

Siguiendo la metodología usada por otros autores [159], se ha utilizado una ecuación polinómica de segundo grado para ajustar la capacidad calorífica específica molar en función de la temperatura para los seis LIs basados en nitrato y poder así hacer una comparativa del efecto de la cadena. El motivo de usar la ecuación de grado dos fue que, a pesar de la observación inicial de la aparente tendencia lineal entre ambas variables, se obtuvo un mejor ajuste de los datos experimentales a una ecuación de grado dos en vez de a una relación lineal. La ecuación usada fue:

$$C_{p,m} = a + bT + cT^2 \quad (22)$$

Los resultados de los parámetros del ajuste, así como los valores del porcentaje medio absoluto de desviación (AAD%), el porcentaje máximo de desviación (DMAX%) y el porcentaje medio de desviación (Bias%) [36] se presentan en la Tabla 4.16.

**Tabla 4.16. Parámetros obtenidos del ajuste de los datos experimentales de la capacidad calorífica específica molar a una ecuación polinómica de segundo grado.  $C_{p,m}=a+bT+cT^2$  y AAD%, DMAX% y Bias%.**

LI	a / $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	b / $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-2}$	c / $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-3}$	AAD%	DMAX %	Bias %
EAN	368.13	-1.16	0.002	0.3013	0.0104	0.0082
PAN	571.02	-2.33	0.004	0.2471	0.0051	-0.0023
BAN	906.72	-4.40	0.008	0.6016	0.0291	-0.3583
PEAN	450.01	-1.15	0.002	0.3901	0.0061	0.0157
HEAN	959.15	-4.12	0.007	0.3898	0.0068	0.0681
OAN	-1593.58	11.79	-0.017	0.5651	0.0155	-0.0820

Se ha encontrado una buena correlación lineal entre la capacidad calorífica específica molar y el número de carbonos de la cadena alquílica ( $n$ ) para todas las temperaturas, como se puede observar en la Figura 4.28, que muestra la capacidad calorífica específica molar frente a  $n$  para dos temperaturas (313.15 K y 343.15 K). Los parámetros de ajuste se muestran en la Tabla 4.17. Esta buena tendencia lineal coincide con las observaciones de Serra *et al.* [160] para una familia de LIs  $\text{C}_n\text{C}_1\text{Im PF}_6$  y de Rocha *et al.* [151] para la serie de LIs  $\text{C}_n\text{C}_1\text{Im TFSI}$ .

Para los LIs de amonio estudiados en este trabajo, se obtuvo un valor de  $(34.2 \pm 1.4) \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  para la pendiente de la dependencia lineal entre la capacidad calorífica específica molar y el número de carbonos, a la temperatura de 313.15 K. Este valor, a cada temperatura, representa la contribución del grupo  $\text{CH}_2$  a al valor de la capacidad calorífica específica molar isobárica del LI a esta temperatura [148]. Los valores obtenidos oscilan entre 34.2 y  $35.7 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ , estando en relativa concordancia con los obtenidos por Serra *et al.* [160] para  $\text{C}_n\text{C}_1\text{Im PF}_6$  a 298.15 K, con  $n=2-10, 12$ , que fueron de  $(32.1 \pm 0.5) \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ , utilizando un microcalorímetro Setaram  $\mu\text{DSC III}$ .

Con el fin de comparar la pendiente del ajuste y la contribución de  $\text{CH}_2$  de cada temperatura, se utilizó el método de contribución de grupos introducido por Gardas y Coutinho [148] para

estimar el papel de este grupo funcional en la capacidad calorífica específica molar isobárica, obteniendo la siguiente ecuación.

$$C_{CH_2} = R \left[ -1.133 + 2.443 \left( \frac{T}{100} \right) - 0.259 \left( \frac{T}{100} \right)^2 \right] \quad (23)$$

donde R representa la constante de los gases ideales y T la temperatura absoluta.

Los resultados para cada temperatura también se incluyen en la Tabla 4.17 donde se observa muy buena correlación entre ellos.

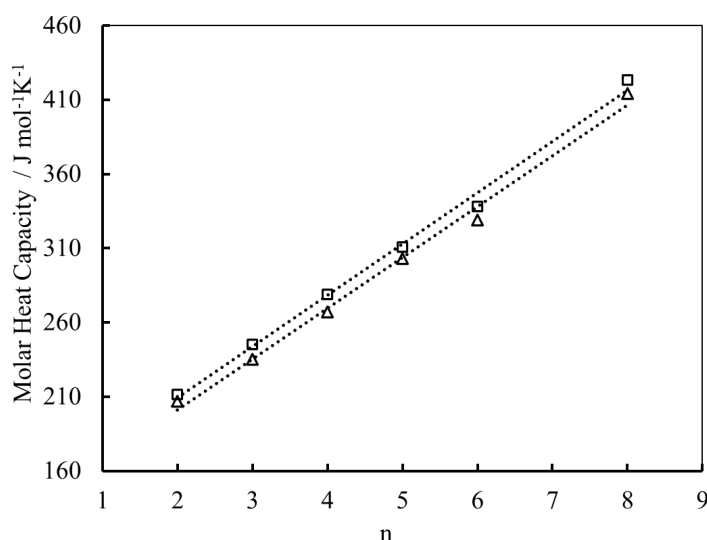


Figura 4.28. Capacidad calorífica específica molar isobárica,  $C_{p,m}$ , de la familia de LIs basados en el ion nitrato, EAN, PAN, BAN, HEAN, PEAN y OAN, en función del número de átomos de carbono de la cadena alquílica del catión, n a 313 K ( $\Delta$ ) y 343 K ( $\square$ ).

Tabla 4.17. Parámetros y coeficientes de correlación obtenidos del ajuste lineal de  $C_{p,m} = a + b \cdot n$  (entre la capacidad calorífica específica molar de la familia de LIs basados en el ion nitrato y el número de carbonos a cada temperatura), así como los valores estimados de la capacidad calorífica específica molar correspondiente al grupo  $CH_2$  ( $C_{p, CH_2}$ ), utilizando el método de contribución de grupos de Gardas y Coutinho, (ec (23)) [148].

$T / K$	$a \pm s(a) / J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$	$b \pm s(b) / J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$	$R^2$	$C_{p, CH_2} / J \text{ mol}^{-1} K^{-1}$
313.15	$132.8 \pm 7.0$	$34.2 \pm 1.4$	0.993	33.07
318.15	$132.6 \pm 5.5$	$34.7 \pm 1.1$	0.996	33.40
323.15	$135.4 \pm 6.0$	$34.3 \pm 1.2$	0.995	33.73
328.15	$137.3 \pm 7.4$	$34.2 \pm 1.5$	0.993	34.04
333.15	$135.7 \pm 7.0$	$35.1 \pm 1.4$	0.994	34.35
338.15	$134.6 \pm 6.3$	$35.7 \pm 1.2$	0.995	34.64
343.15	$140.0 \pm 6.4$	$34.6 \pm 1.3$	0.995	34.92

#### 4.4.2. LIs apróticos

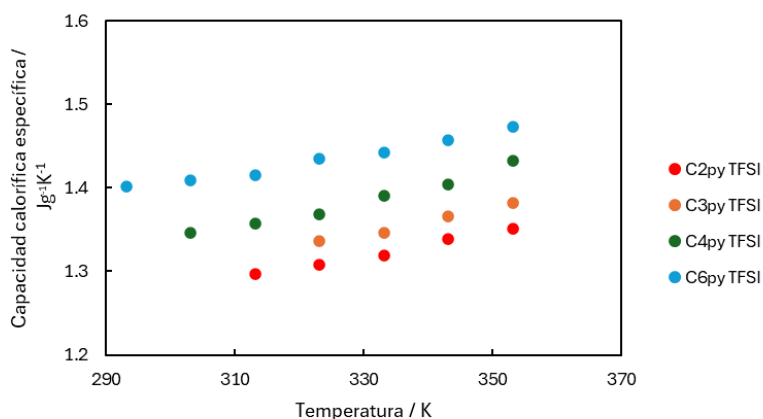
Además de los LIs próticos, en la presente tesis doctoral también se han estudiado distintos LIs apróticos. Siguiendo un esquema similar al de las secciones anteriores, se hará a continuación una comparativa de las capacidades caloríficas de grupos de LIs apróticos con alguna otra característica común.

## 4.4.2.1. LIs basados en anión TFSI

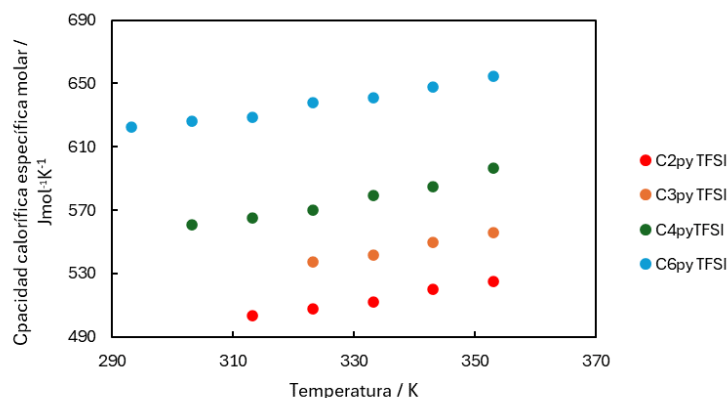
En esta sección, se presenta una comparación de cuatro LIs apróticos basados en el anión TFSI, y en cuya parte catiónica se ha estudiado el efecto de la longitud de cadena. Se trata de los compuestos  $C_2py$  TFSI,  $C_3py$  TFSI,  $C_4py$  TFSI y  $C_6py$  TFSI. Los valores obtenidos para las capacidades caloríficas específicas y específicas molares isobáricas se recogen en la Tabla 4.18 y se han representado en las Figuras 4.29 y 4.30, respectivamente. Los valores experimentales caen dentro del intervalo de temperatura entre 293.15 y 353.15 K y corresponden todos ellos al estado líquido, según se ha podido conocer del análisis hecho al comienzo de la sección, a partir de las curvas obtenidas por DSC.

**Tabla 4.18.** Capacidades caloríficas específicas isobáricas y específicas molares isobáricas de los LIs  $C_2py$  TFSI,  $C_3py$  TFSI,  $C_4py$  TFSI y  $C_6py$  TFSI, bajo una presión atmosférica de  $(991 \pm 10)$  hPa. Todos estos valores corresponden a la fase líquida de las muestras. Incertidumbres estándar:  $U(T) = 0,1$  K;  $U_r(C_p) = 2\%$ .

T / K	$C_p / J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$				$C_{p,m} / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$			
	$C_2py$ TFSI	$C_3py$ TFSI	$C_4py$ TFSI	$C_6py$ TFSI	$C_2py$ TFSI	$C_3py$ TFSI	$C_4py$ TFSI	$C_6py$ TFSI
293.15				1.41				626.48
303.15			1.35	1.40			560.78	622.82
313.15	1.30		1.36	1.42	503.48		565.40	628.99
323.15	1.31	1.34	1.37	1.44	507.88	537.66	569.85	637.83
333.15	1.32	1.35	1.39	1.44	512.28	541.80	579.08	640.85
343.15	1.34	1.37	1.40	1.46	519.86	549.58	584.89	647.65
353.15	1.35	1.38	1.43	1.47	524.81	556.14	596.53	654.60



**Figura 4.29.** Comparación de la capacidad calorífica específica isobárica para los 4 LIs apróticos  $C_2py$  TFSI,  $C_3py$  TFSI,  $C_4py$  TFSI y  $C_6py$  TFSI. Los experimentos han sido realizados a  $(991 \pm 10)$  hPa de presión atmosférica.



**Figura 4.30.** Comparación de la capacidad calorífica específica molar isobárica para los 4 LIs apróticos C<sub>2</sub>py TFSI, C<sub>3</sub>py TFSI, C<sub>4</sub>py TFSI y C<sub>6</sub>py TFSI. Los experimentos han sido realizados a (991 ± 10) hPa de presión atmosférica.

No se han encontrado datos específicos para los mismos LIs, aunque Calvar *et al.* [50] han estudiado líquidos iónicos basados en C<sub>n</sub>C<sub>1</sub>py con el mismo anión TFSI, con n=2, 3 y 4, obteniendo valores muy similares para el compuesto con n=4.

Como se observó en el apartado anterior, la capacidad calorífica específica molar vuelve a aumentar a medida que la longitud de la cadena alquílica se incrementa. En este caso, al igual que con los LIs próticos, la tendencia es clara y consistente. Cabe destacar que, en comparación con el estudio de Serra *et al.* [160], la concordancia en el presente estudio es incluso mayor, ya que hemos registrado aumentos de aproximadamente 30 kJ mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> en la capacidad calorífica específica molar por cada carbono adicional en la cadena alquílica.

Se ha utilizado una ecuación polinómica de segundo grado para ajustar la capacidad calorífica específica molar en función de la temperatura, pues fue el grado 2 el que mejor se ajustó a los valores experimentales para este grupo de LIs. Los resultados de los parámetros del ajuste, así como los valores del porcentaje medio absoluto de desviación (AAD%), el porcentaje máximo de desviación (DMAX%) y el porcentaje medio de desviación (Bias%) se presentan en la Tabla 4.19.

**Tabla 4.19.** Parámetros obtenidos del ajuste de los datos experimentales de la capacidad calorífica específica molar a una ecuación polinómica de segundo grado.  $C_{p,m}=a+bT+cT^2$  y AAD%, DMAX% y Bias%.

LI	a / J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	b / J mol <sup>-1</sup> K <sup>-2</sup>	c / J mol <sup>-1</sup> K <sup>-3</sup>	AAD%	DMAX %	Bias %
C <sub>2</sub> py TFSI	673.58	-1.51	0,0031	0.064	0.11	0.00008
C <sub>3</sub> py TFSI	1022.6	-3.45	0.006	0.082	0.082	-0.0008
C <sub>4</sub> py TFSI	1112.2	-4.05	0.0072	0.0046	0.14	0.0009
C <sub>6</sub> py TFSI	789.89	-1.49	0.0031	0.056	0.092	-0.0009

#### 4.4.2.2. LIs de la familia imidazolío

En la Tabla 4.20 y en la Figura 4.31 se muestran los valores de la capacidad calorífica específica isobárica, C<sub>p</sub>, de un conjunto de LIs basados en la familia de imidazolío, en la que se observan distintos comportamientos en función de la cadena y de la naturaleza aniónica. El compuesto C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im OTf presenta transiciones de fase dentro del intervalo de temperatura estudiado, como se observa en la Figura 4.5 en las curvas registradas por DSC para este LI. Los

otros cinco LIs no muestran ninguna transición en el rango estudiado. Esto genera distintas tendencias en  $C_p$ , dependiendo de la naturaleza química del LI y de su comportamiento en fases sólida y líquida.

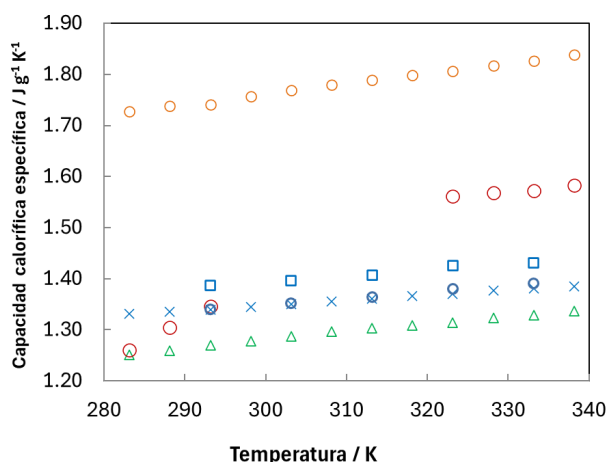


Figura 4.31. Comparación de la capacidad calorífica específica isobárica para los distintos LIs de la familia del imidazolio  $C_4C_1C_1Im$  FAP ( $\Delta$ ),  $C_4C_1C_1Im$  OTf ( $\bullet$ ),  $C_2C_1Im$   $C_6SO_4$  ( $\circ$ ),  $C_4C_1Im$  TFSI ( $\circ$ ),  $C_4C_1C_1Im$  TFSI ( $\square$ ) y  $C_2C_1Im$  TFSI ( $\times$ ). Los experimentos han sido realizados a  $(995 \pm 6)$  hPa de presión atmosférica.

El análisis muestra que por debajo de 293 K el  $C_4C_1C_1Im$  OTf se encuentra en estado sólido, lo que explica su comportamiento distinto en su  $C_p$ . Por encima de esa temperatura se podría establecer la siguiente secuencia para los valores de la capacidad calorífica específica isobárica:  $C_2C_1Im$   $C_6SO_4$   $\gg$   $C_4C_1C_1Im$  OTf  $>$   $C_4C_1C_1Im$  TFSI  $>$   $C_4C_1Im$  TFSI  $\approx$   $C_2C_1Im$  TFSI  $>$   $C_4C_1C_1Im$  FAP. Este comportamiento parece indicar que la capacidad calorífica específica es altamente dependiente del anión ( $C_6SO_4$   $\gg$  OTf  $>$  TFSI  $>$  FAP), mientras que la longitud de cadena alquílica parece no afectar significativamente a este parámetro, aunque para verificar esta hipótesis habría que comprobarlo con más variedad de LIs. Sin embargo, la adición de grupos funcionales ( $C_4C_1C_1Im$  TFSI  $>$   $C_4C_1Im$  TFSI) sí tiene un impacto notable en la  $C_p$ .

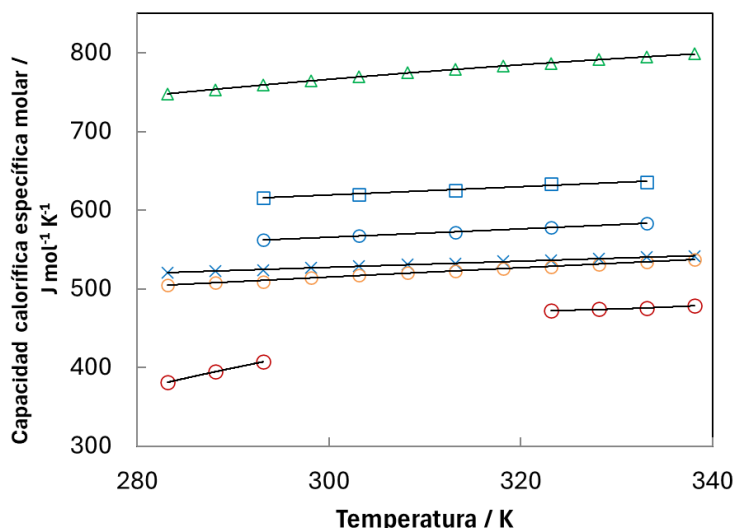


Figura 4.32. Comparación de la capacidad calorífica específica molar para los distintos LIs de la familia del imidazolio  $C_4C_1C_1Im$  FAP ( $\Delta$ ),  $C_4C_1C_1Im$  OTf ( $\bullet$ ),  $C_2C_1Im$   $C_6SO_4$  ( $\circ$ ),  $C_4C_1Im$  TFSI ( $\circ$ ),  $C_4C_1C_1Im$  TFSI ( $\square$ ) y  $C_2C_1Im$  TFSI ( $\times$ ). Los experimentos han sido realizados a  $(995 \pm 6)$  hPa de presión atmosférica. Las líneas representan su correlación polinómica.

Al igual que sucedía en otros grupos de LIs, al determinar las capacidades caloríficas específicas molares (Fig. 4.32 y Tabla 4.21) la tendencia que se observó inicialmente cambia completamente dada la gran diferencia de masa molecular de los compuestos. En el caso de la  $C_{p,m}$ , no hay una tendencia clara respecto al anión y sí se puede comprobar de nuevo ese incremento de  $30 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  al incrementar un  $\text{CH}_2$  en la cadena alquímica.

**Tabla 4.20. Capacidades caloríficas específicas isobáricas de los LIs seleccionados:  $\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im}$  FAP,  $\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im}$  OTf,  $\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}$   $\text{C}_6\text{SO}_4$ ,  $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}$  TFSI,  $\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im}$  TFSI y  $\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}$  TFSI bajo una presión atmosférica de  $(995 \pm 6)$  hPa. Todos estos valores corresponden a la fase líquida de las muestras. Incertidumbres estándar:  $U(T) = 0.1 \text{ K}$ ;  $U_r(C_p) = 2\%$ .**

T / K	$C_p / \text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$					
	$\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im}$ FAP	$\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im}$ OTf	$\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}$ $\text{C}_6\text{SO}_4$	$\text{C}_4\text{C}_1\text{Im}$ TFSI	$\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im}$ TFSI	$\text{C}_2\text{C}_1\text{Im}$ TFSI
283.15	1.25	1.26	1.73			1.33
288.15	1.26	1.31	1.74			1.34
293.15	1.27	1.35	1.74	1.34	1.39	1.34
298.15	1.28		1.76			1.35
303.15	1.29		1.77	1.35	1.40	1.35
308.15	1.30		1.78			1.36
313.15	1.30		1.79	1.36	1.41	1.36
318.15	1.31		1.80			1.37
323.15	1.31	1.56	1.81	1.38	1.43	1.37
328.15	1.32	1.57	1.82			1.38
333.15	1.33	1.57	1.83	1.39	1.43	1.38
338.15	1.34	1.58	1.84			1.38

**Tabla 4.21. Capacidades caloríficas específicas molares isobáricas de los LIs seleccionados. C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>Im FAP, C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>Im OTf, C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Im C<sub>6</sub>SO<sub>4</sub>, C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Im TFSI, C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>Im TFSI y C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Im TFSI bajo una presión atmosférica de (995 ± 6) hPa. Todos estos valores corresponden a la fase líquida de las muestras. Incertidumbres estándar: U(T) = 0.1 K; Ur(C<sub>p</sub>) = 2%.**

T / K	C <sub>p,m</sub> / J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>					
	C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im FAP	C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im OTf	C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Im C <sub>6</sub> SO <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im TFSI	C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im TFSI	C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Im TFSI
283.15	748.15	381.10	505.16			521.02
288.15	753.10	394.57	508.31			522.62
293.15	759.28	407.14	509.10	562.167	616.262	524.16
298.15	764.57		513.85			526.43
303.15	770.25		517.37	567.322	620.520	528.51
308.15	775.28		520.22			530.68
313.15	779.21		523.08	571.926	625.192	532.45
318.15	783.01		526.01			534.76
323.15	786.32	472.19	528.36	578.625	633.501	536.26
328.15	791.43	474.25	531.52			538.90
333.15	794.50	475.15	534.05	583.170	636.132	540.19
338.15	799.58	478.69	537.58			541.75

No se han encontrado datos sobre esta magnitud para los LIs seleccionados, excepto para C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Im TFSI. Ge *et al.* [161] determinaron la capacidad calorífica específica molar de nueve LIs, incluyendo C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Im TFSI, usando un DSC Q100 a una velocidad de 20 K·min<sup>-1</sup> en el intervalo de 293-358 K con zafiro como referencia y una incertidumbre del 5%. Fredlake *et al.* [45] calcularon esta propiedad a 298 K y 333 K, con una incertidumbre de ±3.9%, entre otros estudios. Dzida *et al.* [162] realizaron mediciones en el rango de 287-323 K utilizando un microcalorímetro DSC Calpresdat con una velocidad de calentamiento muy lenta, de 1 mK·s<sup>-1</sup>, y una incertidumbre del 2%. De manera similar, Waliszewski *et al.* [163] usaron un micro DSC III de Setaram en el intervalo de 283-395 K, con una velocidad de calentamiento de 0.35 K·min<sup>-1</sup>, usando n-heptano como referencia y con una precisión del 1.5%. Estos autores también estimaron la capacidad calorífica específica molar (C<sub>p,m</sub>) de este LI a temperatura ambiente mediante el método de contribución de grupos [148], obteniendo un valor de 562.2 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, que es 55 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> más alto que el valor medido por ellos mismos y 39 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> mayor que el obtenido en este trabajo. Gómez *et al.* [164] determinaron las capacidades caloríficas molares de cuatro LIs de base común imidazolio con el anión TFSI usando un DSC Mettler Toledo con un programa de temperatura combinado y una incertidumbre combinada estimada del 5%. Ferreira *et al.* [165] utilizaron un calorímetro diferencial de barrido modulado (Q100-TA Instruments) para medir la capacidad calorífica específica molar de este líquido iónico en el rango de 310 a 515 K, con una tasa de calentamiento máxima de 2 K·min<sup>-1</sup>, un periodo de modulación de 200 s y una amplitud de temperatura de ±5 K. Paulechka *et al.* [166] determinaron las capacidades caloríficas en un rango

de temperaturas de 5 a 370 K mediante calorimetría adiabática, presentando la menor incertidumbre de todas las metodologías utilizadas. Rocha *et al.* [151] midieron las capacidades caloríficas a 298.15 K de algunos LIs de base imidazolio con TFSI con una incertidumbre inferior al  $\pm 0.3\%$ , usando un calorímetro tipo *Drop*. Las desviaciones relativas con respecto a los valores experimentales de este trabajo son inferiores al 4% (excepto en el caso de Gómez *et al.* [164], con una desviación de aproximadamente el 10%), lo cual está dentro de las incertidumbres combinadas.

Se ha utilizado una ecuación polinómica de segundo grado para ajustar la capacidad calorífica específica molar en función de la temperatura. Los resultados de los parámetros del ajuste, así como los valores del porcentaje medio absoluto de desviación (AAD%), el porcentaje máximo de desviación (DMAX%) y el porcentaje medio de desviación (Bias%) se presentan en la Tabla 4.22. Para el caso del LI C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>Im OTf, el mejor ajuste de C<sub>p</sub> frente a T, tanto en la fase sólida como en la líquida, fue de grado 1. Los resultados para este LI se presentan en la Tabla 3.23.

**Tabla 4.22. Parámetros obtenidos del ajuste de los datos experimentales de la capacidad calorífica específica molar a una ecuación polinómica de segundo grado.  $C_{p,m}=a+bT+cT^2$  y AAD%, DMAX% y Bias%.**

LI	a / J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	b / J mol <sup>-1</sup> K <sup>-2</sup>	c / J mol <sup>-1</sup> K <sup>-3</sup>	AAD%	DMAX %	Bias %
C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im FAP	56.31	3.72	-0.004	0.064	0.13	0.0004
C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Im C <sub>6</sub> SO <sub>4</sub>	298.06	0.85	-0.0004	0.082	0.098	-0.00008
C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im TFSI	466.98	0.14	0.0006	0.0046	0.10	-0.0007
C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im TFSI	487.98	0.356	0.0003	0.056	0.088	0.0007
C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Im TFSI	386.84	0.54	-0.00024	0.044	0.11	-0.0003

**Tabla 4.23. Ecuaciones de ajuste y desviaciones de la capacidad calorífica específica molar (J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>) de las fases sólida y líquida del LI C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>Im OTf**

LI	Fase	Ecuación	R <sup>2</sup>	AAD/%	DMAX/%	Bias/%
C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im	Sólido	$C_p=2.6034T-355.89$	0.9991	0.051	0.075	$-1.9 \cdot 10^{-3}$
OTf	Líquido	$C_p=0.4077T+340.25$	0.95	0.10	0.20	0.0027

#### 4.4.2.3. LIs basados en pirrolidinio y fosfonio

El último grupo de LIs seleccionado está formado por varios LIs basados en pirrolidinio y uno basado en fosfonio: C<sub>1</sub>OC<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Pyrr FAP, C<sub>1</sub>OC<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Pyrr TFSI, C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Pyrr OTf y P<sub>4,4,4,4</sub> FAP.

En el caso del P<sub>4,4,4,4</sub> FAP se han observado transiciones de fase dentro del intervalo de temperaturas estudiado [49]. Los valores de la capacidad calorífica específica isobárica y específica molar isobárica de estos líquidos iónicos se presentan en la Tabla 4.24 y se representan en las Figuras 4.33 y 4.34, respectivamente. Estos resultados proporcionan una visión más completa del comportamiento térmico de este grupo de LIs y su posible aplicación en sistemas de almacenamiento de energía térmica.

Tabla 4.24. Capacidades caloríficas molares isobáricas y específicas isobáricas de los LIs seleccionados, C<sub>1</sub>OC<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Pyrr FAP, C<sub>1</sub>OC<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Pyrr TFSI, C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Pyrr OTf y P<sub>4,4,4,4</sub> FAP, bajo una presión atmosférica de (995 ± 6) hPa. Todos estos valores corresponden a la fase líquida de las muestras. Incertidumbres estándar: U(T) = 0,1 K; Ur(Cp) = 2%.

T / K	C <sub>p</sub> / J·g <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>				C <sub>p,m</sub> / J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>			
	C <sub>1</sub> OC <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Pyrr	C <sub>1</sub> OC <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Pyrr	C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Pyrr	P <sub>4,4,4,4</sub>	C <sub>1</sub> OC <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Pyrr	C <sub>1</sub> OC <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Pyrr	C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Pyrr	P <sub>4,4,4,4</sub>
	FAP	TFSI	OTf	FAP	FAP	TFSI	OTf	FAP
283.15	1.22	1.36	1.50	1.38	719.37	575.25	436.47	971.05
288.15	1.23	1.36	1.50	1.39	724.08	578.93	438.34	981.19
293.15	1.24	1.37	1.51	1.41	728.70	579.67	439.01	990.27
298.15	1.24	1.37	1.52	1.42	732.35	582.33	442.70	1003.25
303.15	1.25	1.38	1.53	1.45	736.47	584.74	445.29	1018.42
308.15	1.26	1.38	1.54		740.34	586.55	447.82	
313.15	1.27	1.39	1.55		746.00	588.93	452.20	
318.15	1.27	1.39	1.56		749.87	591.31	455.30	
323.15	1.28	1.40	1.57	1.46	753.96	593.18	457.22	1029.38
328.15	1.29	1.41	1.58	1.49	759.28	596.34	459.97	1049.80
333.15	1.29	1.41	1.59		762.57	597.50	461.89	
338.15	1.31	1.42	1.59		769.11	602.58	464.62	

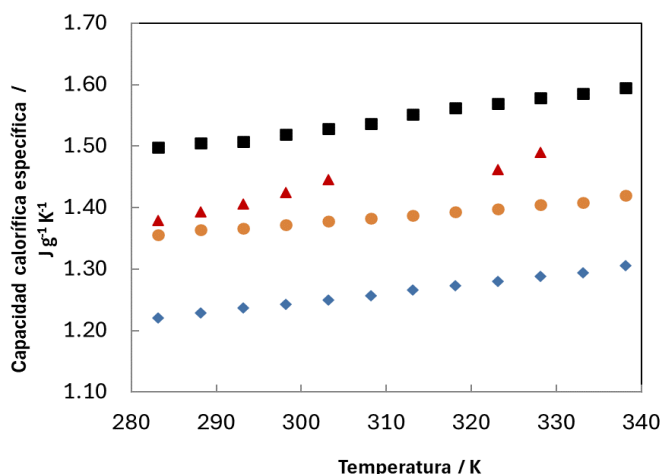


Figura 4.33. Comparación de la capacidad calorífica específica isobárica para distintos LIs: C<sub>1</sub>OC<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Pyrr FAP (◆), C<sub>1</sub>OC<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Pyrr TFSI (●), C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Pyrr OTf (■) y P<sub>4,4,4,4</sub> FAP (▲). Los experimentos han sido realizados a (995 ± 6) hPa de presión atmosférica.

En cuanto a C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Pyrr OTf, solo González *et al.* [167] reportaron valores de C<sub>p</sub> a 288.15 K, 298.15 K y 308.15 K, obtenidos con un DSC de Mettler Toledo (cuya incertidumbre experimental fue de 7 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>). Al igual que en el anterior grupo de LIs, las desviaciones relativas con respecto a

los valores experimentales de este trabajo son inferiores al 4% (excepto en el caso de Gómez et al. [164] con una desviación de aproximadamente el 10%), lo cual está dentro de las incertidumbres combinadas.

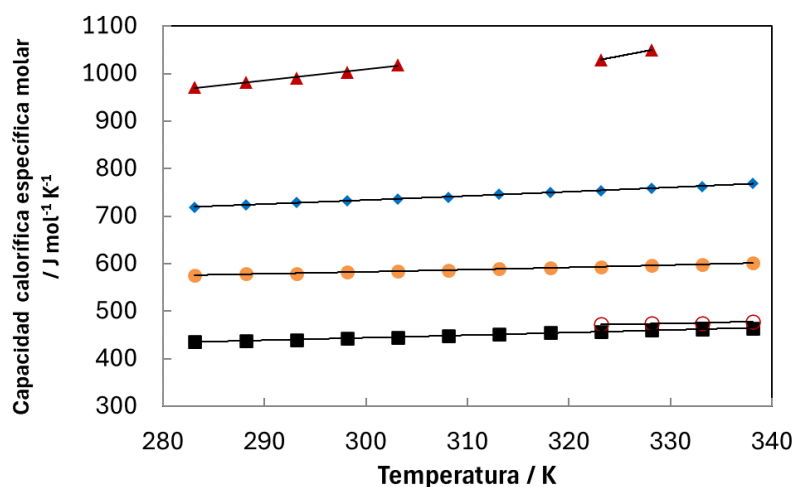


Figura 4.34. Comparación de la capacidad calorífica específica molar para los distintos LIs:  $C_1OC_2C_1Pyrr$  FAP ( $\blacklozenge$ ),  $C_1OC_2C_1Pyrr$  TFSI ( $\bullet$ ),  $C_4C_1Pyrr$  OTf ( $\blacksquare$ ) y  $P_{4,4,4,4}$  FAP ( $\blacktriangle$ ). Los experimentos han sido realizados a  $(995 \pm 6)$  hPa de presión atmosférica. Las líneas representan su correlación polinómica.

Se ha utilizado una ecuación polinómica de segundo grado para ajustar la capacidad calorífica específica molar en función de la temperatura. Los resultados de los parámetros del ajuste, así como los valores del porcentaje medio absoluto de desviación (AAD%), el porcentaje máximo de desviación (DMAX%) y el porcentaje medio de desviación (Bias%) se presentan en la Tabla 4.25.

Tabla 4.25. Parámetros obtenidos del ajuste de los datos experimentales de la capacidad calorífica específica molar a una ecuación polinómica de segundo grado.  $C_{p,m}=a+bT+cT^2$  y AAD%, DMAX% y Bias%.

LI	a / J mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	b / J mol <sup>-1</sup> K <sup>-2</sup>	c / J mol <sup>-1</sup> K <sup>-3</sup>	AAD%	DMAX %	Bias %
$C_1OC_2C_1Pyrr$ FAP	592.02	0.091	-0.0013	0.058	0.099	0.0005
$C_1OC_2C_1Pyrr$ TFSI	577.76	-0.39	0.0014	0.099	0.18	-0.0007
$C_4C_1Pyrr$ OTf	320.87	0.22	0.005	0.14	0.27	-0.0002

Al igual que en los grupos de LIs anteriores, se han ajustado los valores de la capacidad calorífica específica molar isobárica con la temperatura para el LI  $P_{4,4,4,4}$  FAP que es el único de este grupo que presenta transiciones de fase, empleando una ecuación polinómica de primer grado, recogiendo los resultados en la Tabla 4.26.

Tabla 3.26. Ecuaciones de ajuste y desviaciones de la capacidad calorífica específica molar ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ) de las fases sólida y líquida de los LIs  $C_4C_1C_1Im$  OTf y  $P_{4,4,4,4}$  FAP

LI	Fase	Ecuación	R <sup>2</sup>	AAD/%	DMAX/%	Bias/%
$P_{4,4,4,4}$ FAP	Sólido I	$C_p=2.3359T+308.06$	0.98	0.15	0.26	$3.8 \cdot 10^{-4}$
	Sólido II	$C_p=4.0832T-290.1$	--	--	--	--

La Figura 4.35 muestra una recopilación de las capacidades caloríficas molares para algunos de los LIs seleccionados.

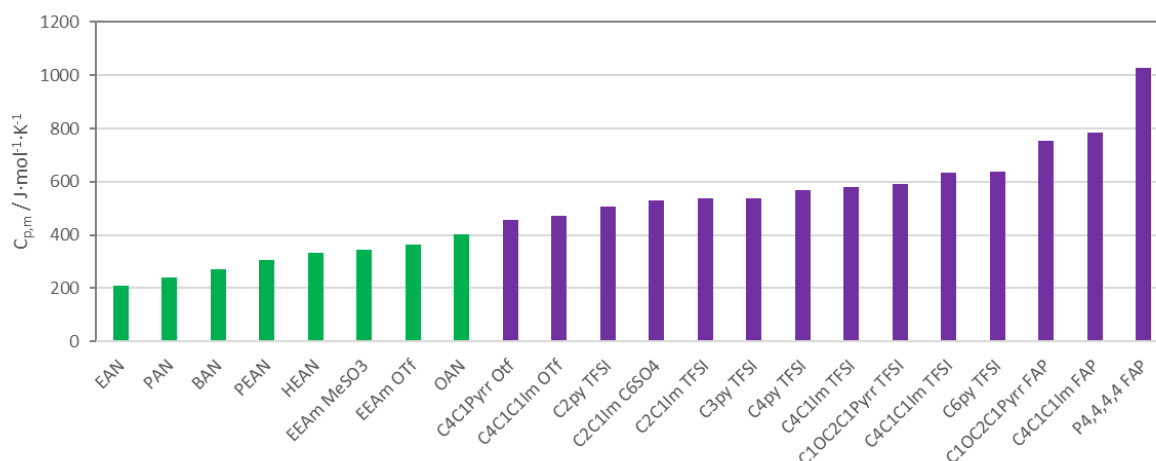


Figura 4.35. Comparación de la capacidad calorífica específica molar para algunos de los LIs seleccionados. Próticos en verde y apróticos en violeta.

Se puede observar una clara diferenciación entre los LIs según su naturaleza, los LIs próticos presentan valores más bajos. Claramente este parámetro,  $C_{p,m}$ , tiene una gran dependencia directa con la masa molecular. Aunque se necesitaría un estudio más profundo, se observa una gran influencia del anión, como ya ha sido previamente reportado [44,47,49,50,148,150,163]

#### 4.4.3. Capacidad calorífica volumétrica

La capacidad calorífica específica volumétrica es una propiedad importante que indica cuánta energía térmica puede almacenar un material por unidad de volumen y por cada grado de aumento de temperatura.

Siguiendo el trabajo de Nicoletti [168] se determinó la capacidad calorífica específica volumétrica de algunos de los LIs seleccionados (para aquellos que se han encontrado datos bibliográficos de sus densidades a las temperaturas a las cuales se ha determinado su capacidad calorífica) a partir del producto de su capacidad calorífica específica isobárica por la densidad. Para este cálculo, se usaron valores de densidad de estos compuestos en el intervalo de temperatura, obtenidos por diferentes autores: Gaciño *et al.* [169], Jacquemin *et al.* [170], Geppert-Rybczynska *et al.* [171] y Okuniewski *et al.* [172]. Los resultados se presentan en la Figura 4.36.

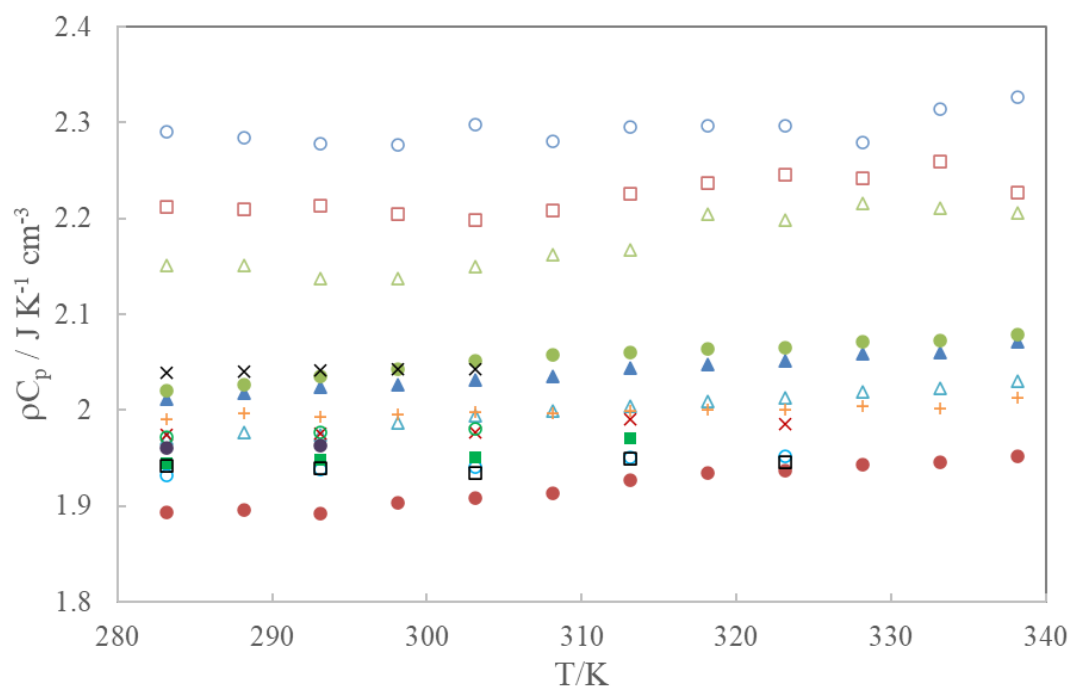


Fig. 4.36. Capacidad calorífica volumétrica isobárica ( $\rho^*C_p$ ), para distintos LIs que son líquidos a temperatura ambiente y de los cuales se han encontrado datos de su densidad en el intervalo de temperatura estudiado: EAN (●), PAN (□), BAN (△),  $C_4C_1C_1Im$  FAP (●),  $C_2C_1Im$  TFSI (×),  $C_4C_1C_1Im$  TFSI (×),  $C_4C_1Im$  TFSI (■),  $C_2py$  TFSI (■),  $C_3py$  TFSI (●),  $C_4py$  TFSI (■),  $C_6py$  TFSI (□),  $C_2C_1Im$   $C_6SO_4$  (△),  $C_1OC_2C_1Pyrr$  FAP (▲),  $C_1OC_2C_1Pyrr$  TFSI (+),  $C_4C_1Pyrr$  OTf (●).

La tendencia observada es la siguiente:  $C_4C_1Pyrr$  OTf <  $C_2C_1Im$   $C_6SO_4$   $\approx$   $C_1OC_2C_1Pyrr$  TFSI <  $C_1OC_2C_1Pyrr$  FAP  $\approx$   $C_2C_1Im$  TFSI  $\approx$   $C_4C_1C_1Im$  FAP  $\ll$   $NO_3$ . Por lo tanto, entre los LIs apróticos, aquellos con los aniones FAP y TFSI, es decir, los más pesados, presentan los valores más altos de este parámetro, lo que sugiere que estos últimos LIs podrían ser mejores lubricantes para rodamientos hidrodinámicos [168]. Pero los LIs próticos EAN, PAN y BAN, son los que presentan un mayor valor para esta propiedad, pese a ser los menos “pesados”, e incluso esta tendencia se invierte, siendo el EAN, el más ligero, el que presenta un mayor valor de la capacidad calorífica específica volumétrica. Este hecho puede explicarse considerando las pequeñas diferencias en la masa molecular de las muestras, ya que entre ellas solo se incrementa un grupo metilo.

#### 4.4.4. Efecto de la absorción de agua atmosférica en la capacidad calorífica específica, molar y volumétrica

Con el objetivo de determinar el posible efecto en las propiedades termofísicas debido a la capacidad de absorción de agua de los LIs próticos, se expusieron muestras de EAN, BAN y PAN a la atmósfera durante varios días en un recipiente abierto, a temperatura y humedad ambiente, hasta alcanzar la saturación.

El contenido de agua en los LIs se midió mediante gravimetría. Como era de esperar, los tres LIs experimentaron un aumento significativo en sus masas debido a la alta afinidad por el agua de los LIs próticos. También se observó que el equilibrio se alcanzó después de una semana, aunque se expusieron durante 20 días para comprobar si dicho equilibrio era estable, confirmando que la absorción de agua oscilaba dependiendo de la humedad relativa del ambiente, la cual es extremadamente sensible a los cambios meteorológicos. Las fracciones en masa y moles de agua tras 20 días de exposición de cada IL se muestran en la Tabla 4.27 La fracción molar de agua se calculó como:

$$x_{H_2O} = \frac{n_{H_2O}}{n_{H_2O} + n_{LI}} \quad (24)$$

Donde n representa el número de moles de cada componente en la mezcla.

La masa molecular de la mezcla para las muestras saturadas ( $M_{m_{ss}}$ ) fue calculada a través de la ecuación:

$$M_{m_{ss}} = M_{m_{LI}} + \gamma M_{m_{H_2O}} \quad (25)$$

$$\gamma = \frac{x_{H_2O}}{x_{LI}} \quad (26)$$

donde  $\gamma$  es la relación entre la fracción molar del agua y la del LI.

**Tabla 4.27. Contenido en agua de las muestras saturadas de EAN, PAN y BAN en % en masa de LI seco, fracción molar de agua correspondiente y masa molecular de la mezcla.**

LI	Absorción de agua / %	Fracción molar de agua	Masa molecular / g mol <sup>-1</sup>
EAN	22.5	0.574	132.41
PAN	15.2	0.507	140.7
BAN	10.2	0.435	150.0

Como se puede observar, cuanto menor es la masa molar (o la longitud de la cadena alquílica) del LI, mayor es la absorción de agua. Esto es de esperar, ya que la hidrofiliidad disminuye a medida que aumenta la longitud de la cadena [92,173].

Como se ha establecido en el apartado anterior, se observaron pequeñas diferencias en los valores de  $C_p$ , para los compuestos seleccionados, con una secuencia clara: EAN < PAN < BAN. Sin embargo, al examinar las muestras saturadas con agua, se invierte esta tendencia (Fig. 4.37 (a)), mostrando EAN > PAN > BAN. Esto no resulta sorprendente, ya que el EAN es el compuesto con mayor contenido de agua. A 298 K, el cambio porcentual en la capacidad calorífica específica es de 19.3%, 14.1% y 9.6% para EAN, PAN y BAN, respectivamente, reflejando la influencia del contenido de agua de hidratación en las muestras.

Los valores de las capacidades caloríficas específicas molares isobáricas,  $C_{p,m}$ , para los tres LIs seleccionados frente a la temperatura (entre 293.15 y 348.15 K) se muestran en la Figura 4.37 (b) (los valores se resumen en las Tablas 4.28 y 4.29). En este caso, la secuencia de  $C_p$  con respecto a la temperatura es la misma tanto para los LIs secos como para los saturados con agua (EAN < PAN < BAN). Esto concuerda con la observación de Zorebsky *et al.* [174], que indica que  $C_p$  a menudo correlaciona con la masa molar, ya que los grados de libertad de la molécula aumentan con la longitud de la cadena alquilo del catión. Esto se confirma con nuestros datos experimentales, ya que las masas molares de las muestras saturadas son de 132.4, 140.7 y 150.0 g mol<sup>-1</sup> para EAN, PAN y BAN, respectivamente, lo que significa que la tendencia de esta propiedad no cambia con la presencia de agua.

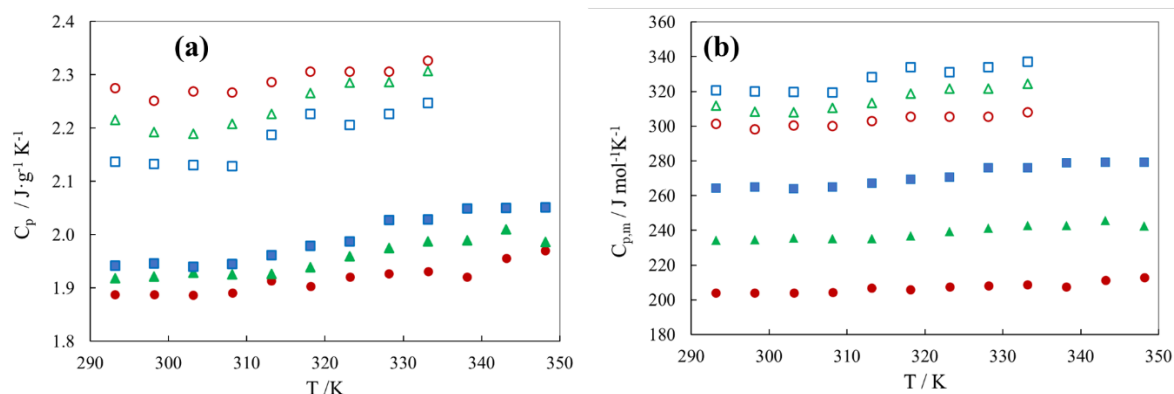


Figura 4.37. Comparación de la capacidad calorífica específica isobárica (a) y capacidad calorífica específica isobárica molar (b) de los tres LIs, secos y saturados: ● EAN, ▲ PAN, ■ BAN, ○ EAN sat, △ PAN sat, y □ BAN sat. Los experimentos han sido realizados a una presión atmosférica de  $(978 \pm 5)$  hPa.

Tabla 4.28. Capacidades calorífica específica, específica molar y específica volumétrica isobáricas de los tres LIs secos a una presión atmosférica de  $(990 \pm 12)$  hPa. Todos los valores representados corresponden a muestras en estado líquido:  $U(T) = 0.1$  K;  $U_r(C_p) = 2\%$ .

T / K	$C_{p,m} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$			$C_p / \text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$			$C_p \cdot \rho / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{cm}^{-3}$		
	EAN	PAN	BAN	EAN	PAN	BAN	EAN	PAN	BAN
293.15	204.10	234.25	266.18	1.888	1.918	1.942	2.291	2.212	2.151
298.15	204.06	234.62	266.76	1.888	1.921	1.947	2.284	2.210	2.151
303.15	204.00	235.56	267.05	1.887	1.929	1.940	2.278	2.213	2.138
308.15	204.43	235.19	265.07	1.891	1.926	1.945	2.277	2.204	2.137
313.15	206.81	235.23	267.28	1.913	1.926	1.962	2.298	2.199	2.150
318.15	205.80	236.83	268.71	1.904	1.939	1.979	2.281	2.208	2.163
323.15	207.65	239.28	269.53	1.921	1.959	1.988	2.296	2.225	2.167
328.15	208.26	241.14	273.37	1.927	1.975	2.028	2.297	2.237	2.204
333.15	208.74	242.75	276.15	1.931	1.988	2.028	2.297	2.246	2.199
338.15	207.64	242.94	273.56	1.921	1.989	2.049	2.279	2.242	2.215
343.15	211.40	245.49	273.69	1.956	2.010	2.050	2.315	2.260	2.211
348.15	212.96	242.58	271.14	1.970	1.986	2.051	2.326	2.227	2.206

**Tabla 4.29. Capacidades calorífica específica, específica molar y específica volumétrica isobáricas de los tres LIs saturados a una presión atmosférica de  $(990 \pm 12)$  hPa. Todos los valores representados corresponden a muestras en estado líquido:  $U(T) = 0.1$  K;  $Ur(Cp) = 2\%$ .**

T / K	$C_{p,m} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$			$C_p / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$			$C_p \cdot \rho / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{cm}^{-3}$		
	EAN	PAN	BAN	EAN	PAN	BAN	EAN	PAN	BAN
293.15	301.23	311.66	320.53	2.275	2.216	2.137	2.679	2.525	2.359
298.15	298.13	308.38	320.01	2.252	2.192	2.133	2.644	2.492	2.348
303.15	300.39	308.02	319.64	2.269	2.190	2.131	2.657	2.482	2.339
308.15	300.15	310.55	319.38	2.267	2.208	2.129	2.647	2.495	2.330
313.15	302.78	313.27	328.15	2.287	2.227	2.187	2.663	2.510	2.387
318.15	305.32	318.77	334.01	2.306	2.266	2.226	2.678	2.547	2.423
323.15	305.30	321.54	331.01	2.306	2.286	2.206	2.671	2.562	2.394
328.15	305.34	321.58	334.03	2.306	2.286	2.227	2.664	2.555	2.409
333.15	308.05	324.47	337.10	2.327	2.307	2.247	2.680	2.571	2.425

No se han encontrado datos sobre la capacidad calorífica específica molar isobárica de los LIs estudiados en la literatura. Solo en el caso del EAN se ha publicado un valor de  $(207.47 \pm 0.51)$  J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>, obtenido mediante calorimetría de flujo a 298.15 K por Allen *et al.* [149]. Este valor coincide bastante bien con el de 204.06 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup> obtenido aquí a la misma temperatura. La pequeña discrepancia probablemente se deba al menor contenido de agua en la muestra de EAN analizada en este trabajo.

La densidad de almacenamiento de energía térmica, que está directamente relacionada con la capacidad calorífica específica volumétrica, es un parámetro crítico (más importante que la capacidad calorífica específica, como hemos comentado previamente) para usar estos fluidos como acumuladores o portadores de calor. Valores más altos de este parámetro permiten temperaturas más bajas en los espacios de los cojinetes. Como ya se ha indicado para otros LIs analizados anteriormente en esta tesis, los datos de la capacidad calorífica específica volumétrica correspondientes a los LIs secos y saturados se han obtenido como el producto de la capacidad calorífica específica (en J g<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>) y los valores de densidad (en g cm<sup>-3</sup>) [92,175], y se muestran

## **5. CONCLUSIONES**

## 5. CONCLUSIONES

En este capítulo se recoge el análisis de los resultados obtenidos mediante estas tres técnicas. Todos ellos ya se han publicado en revistas del *Journal Citation Report*, todas ellas en el primer cuartil de su categoría en el año de la publicación:

1. J. J. Parajó<sup>1,2</sup>, P. Vallet<sup>1</sup>, M.J. Guimarey<sup>1,3</sup>, A. Santiago<sup>1</sup>, T. Teijeira<sup>1</sup>, A. Amigo<sup>4</sup>, L.M. Varela<sup>1</sup>, J. Salgado<sup>1</sup>, M. Villanueva<sup>1</sup>; Thermophysical properties of n-alkyl-ammonium nitrate ionic liquids (n = 2,3,4) pure and water saturated for energy applications. Ed. Springer. *J Therm Anal Cal.* **2023**, 148, 6699-6714. <https://doi.org/10.1007/s10973-023-12194-1>. Factor de impacto (2023): 3. Posición en la categoría Termodinámica (2023): 21/78.
  1. Grupo de Nanomateriais, Fotónica e Materia Branda, Departamentos de Física Aplicada y Física de Partículas, Universidade de Santiago de Compostela, Campus Vida S/N, 15782 Santiago de Compostela, Spain
  2. Departamento de Química e Bioquímica, CIQUP Centro de Investigación em Química da Universidade do Porto, Universidade do Porto, Rua do Campo Alegre, 4169-007 Porto, Portugal
  3. Department of Design and Engineering, Faculty of Science and Technology, Bournemouth University, Poole, Dorset BH12 5BB, UK
  4. Grupo de Propiedades Termofísicas e Superficiais de Líquidos, Departamento de Física Aplicada, Universidade de Santiago de Compostela, Campus Vida S/N, 15782 Santiago de Compostela, Spain
2. M. Villanueva<sup>1</sup>, P. Vallet<sup>1</sup>, T. Teijeira<sup>1</sup>, A. Santiago-Alonso<sup>1</sup>, A. Amigo<sup>2</sup>, E. Tojo<sup>3</sup>, L. M. Varela<sup>1</sup>, J. J. Parajó<sup>1</sup>, J. Salgado<sup>1</sup>; Effect of alkyl chain length on the thermal properties and toxicity of n-alkyl-ammonium nitrate ionic liquids (n = 2, 3, 4, 5, 6, 8) for energy applications. Ed. Springer. *J Therm Anal Cal*, **2024**. <https://doi.org/10.1007/s10973-024-13333-y>. Factor de impacto (2023): 3. Posición en la categoría Termodinámica (2023): 21/78.
  1. Grupo de Nanomateriais, Fotónica e Materia Branda, Departamentos de Física Aplicada y Física de Partículas, Universidade de Santiago de Compostela, Campus Vida s/n, 15782 Santiago de Compostela, Spain
  2. Grupo de Propiedades Termofísicas e Superficiais de Líquidos, Departamento de Física Aplicada, Universidade de Santiago de Compostela, Campus Vida s/n, 15782 Santiago de Compostela, Spain
  3. Department of Organic Chemistry, Universidade de Vigo, Marcosende, Vigo, Spain

Contribución de la doctoranda a las publicaciones relacionadas: Metodología, adquisición y tratamiento de datos y escritura del borrador inicial.

Open access articles in Springer Nature journals are published under Creative Commons licences. These provide an industry-standard framework to support easy re-use of open access material. Under Creative Commons licences, authors retain copyright of their articles.

Journal of Thermal Analysis and Calorimetry articles are published open access under a CC BY licence (Creative Commons Attribution 4.0 International licence). CC BY articles may be shared and adapted for any purpose, including commercially, so long as the authors are credited.

Esta tesis doctoral se realizó en el marco de varios proyectos de investigación. Entre ellos se encuentra una Red Gallega de Líquidos Iónicos (R2014/015, ED431D 2017/06), un grupo de referencia competitiva (ED431D 2017/06, ED431C 2020/10, ED431C 2024/06), y un proyecto autonómico (ED481D 2023/014), centrado, entre otras áreas, en la evaluación de las propiedades de los líquidos iónicos (LIs) para su uso en almacenamiento de energía. Las principales conclusiones de este trabajo son las siguientes:

- Las transiciones de fase (fusión, cristalización, transición vítrea, etc.) de diecisiete LIs fueron determinadas mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido. La mayoría de estos LIs presentaron picos de fusión, lo que indica que mostraron una fase cristalina.
- La temperatura de fusión de los LIs seleccionados osciló entre  $-19\text{ }^{\circ}\text{C}$  (para el  $[\text{C}_2\text{C}_1\text{Im TFSI}]$ ) y  $69\text{ }^{\circ}\text{C}$  (para el  $\text{P}_{4444}\text{ FAP}$ ).
- Se observó sobreenfriamiento en todos los LIs que presentaron pico de cristalización, con temperaturas significativamente inferiores a las de fusión para la mayoría de ellos. El desfase entre la temperatura de fusión y cristalización,  $|t_m - t_f|$ , se encontró en un rango de (4 a 53)  $^{\circ}\text{C}$ ; estas diferencias tan altas sugieren una tasa de cristalización muy lenta.
- Se analizó la estabilidad térmica a corto plazo de trece LIs, así como la influencia de la atmósfera y la velocidad de calentamiento sobre algunos de ellos. Los resultados de este trabajo muestran que esta propiedad es ligeramente mayor en atmósfera de nitrógeno que en aire, pero no se puede concluir que exista una dependencia sistemática, como sí ocurre con otros parámetros. Se comprobó que la velocidad de calentamiento es un parámetro fundamental para determinar la estabilidad térmica, con diferencias superiores a  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  en las temperaturas características cuando la velocidad de calentamiento varió de (1 a 20)  $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ .
- La influencia del anión en la estabilidad térmica de los LIs es mayor que la del catión. Los aniones más estables fueron TFSI y OTf, mientras que el menos estable fue el anión nitrato. En cuanto a los cationes, la tendencia observada fue piridinio > colina > amonio.
- Los experimentos isoterms realizados a temperaturas inferiores a la  $t_{\text{onset}}$  para analizar la estabilidad térmica a largo plazo mostraron una degradación significativa. Como estos ensayos son altamente dependientes de la  $t_{\text{onset}}$  del LI analizado, se presenta una gran variabilidad de temperaturas. Por ejemplo, en el caso del  $\text{C}_2\text{C}_1\text{Im TFSI}$  se hicieron ensayos isoterms entre  $380\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $260\text{ }^{\circ}\text{C}$ , mientras que para el  $\text{EEAm MeSO}_3$  los ensayos se realizaron entre  $240\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ .
- La Temperatura Máxima de Operación (MOT) se calculó mediante el criterio de Wooster, basado en ensayos dinámicos, y también mediante ensayos isoterms para algunos de los LIs seleccionados, a tres niveles diferentes de degradación: (1, 5 y 10) % de pérdida de masa inicial en un periodo de 10 horas. Los resultados mostraron que la MOT obtenida mediante un experimento dinámico subestima la obtenida a través de análisis isotérmicos; por ejemplo, la MOT del Chol DCN obtenida a partir de exploraciones dinámicas fue de  $83\text{ }^{\circ}\text{C}$ , mientras que en el estudio isotérmico fue de  $116\text{ }^{\circ}\text{C}$  (con una pérdida de masa del 1% en 10 horas).
- La energía de activación del proceso de degradación se calculó a partir de estudios isotérmicos para 6 LIs en atmósfera de aire y 5 LIs en atmósfera de  $\text{N}_2$ , empleando la ecuación de Arrhenius. Los valores obtenidos oscilan entre  $103\text{ kJ mol}^{-1}$  para Chol DCN y  $151\text{ kJ mol}^{-1}$  para  $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im OTf}$  en atmósfera de aire, y  $86\text{ kJ mol}^{-1}$  para PAN y  $144\text{ kJ mol}^{-1}$  para  $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im OTf}$ .
- Se realizó también un análisis cinético utilizando dos métodos dinámicos diferenciales (Kissinger y Friedman) y dos métodos dinámicos integrales (Flynn-Wall-Ozawa y Kissinger-Akahira-Sunose) para tres LIs:  $\text{C}_2\text{C}_1\text{Im TFSI}$ ,  $\text{C}_3\text{C}_1\text{Im TFSI}$  y  $\text{C}_4\text{C}_1\text{Im TFSI}$ . Los valores de energía obtenidos para cada LI a través de los 4 métodos seleccionados fueron comparables entre sí y se aprecia una ligera subida en su valor al aumentar la

longitud de cadena. Esos valores de la energía fueron muy similares a los determinados en el estudio isotérmico.

- El rango líquido, calculado como la diferencia entre  $t_{W00ster}$  y la temperatura de fusión, varía entre 47 °C para EEAm MeSO<sub>3</sub> y 221 °C para el C<sub>2</sub>py TFSI, y se aprecia dos comportamientos claramente influenciados por la naturaleza del LI, siendo ideal para su uso en procesos que requieren estabilidad térmica en un amplio rango de temperaturas.
- Se ha analizado la relación entre la capacidad calorífica específica y capacidad calorífica específica molar isobáricas con la temperatura, comprobando que la longitud de la cadena alquílica ejerce una notable influencia sobre este parámetro. En concreto, se ha observado un incremento de aproximadamente 30-35 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> en la capacidad calorífica molar por cada grupo CH<sub>2</sub> añadido, en concordancia con estudios previos reportados en la literatura.
- Se ha determinado la capacidad calorífica volumétrica de algunos de los LIs seleccionados y se ha encontrado que dentro de los LIs apróticos, los que mayores valores presentaron fueron los de masa molecular mayor. Sin embargo, los LIs próticos con anión nitrato son lo que mayores valores tienen en este parámetro.
- Finalmente se ha analizado la influencia que la absorción de agua por parte de LIs hidrofílicos como los de la familia de amonios EAN, PAN y BAN, tiene sobre los valores de la capacidad calorífica específica, capacidad calorífica específica molar y capacidad calorífica volumétrica isobáricas y su dependencia con la temperatura, observándose en general un aumento de la capacidad calorífica con la absorción de agua.

Los LIs presentan un conjunto de propiedades térmicas excepcionales que los posicionan como candidatos prometedores para diversas aplicaciones en el ámbito energético. Uno de los hallazgos más relevantes es su amplio rango líquido, siendo éste idóneo para determinadas aplicaciones que requieran estabilidad térmica en un amplio rango de temperaturas. Esta característica, junto con su capacidad para exhibir un comportamiento de transición vítrea y cristalina, permite adaptar su uso según las necesidades específicas de cada aplicación. Por otro lado, los LIs con aniones nitrato, aunque menos estables térmicamente, presentan ventajas en términos de capacidad calorífica volumétrica, un parámetro crucial en aplicaciones como el almacenamiento y transporte de energía térmica. Estas propiedades hacen de los LIs materiales con un enorme potencial para su implementación en dispositivos de almacenamiento de energía, transferencia térmica y como componentes clave en sistemas energéticos avanzados, consolidando su relevancia en la transición hacia tecnologías más limpias y eficientes.

## **6. REFERENCIAS**

## 6. REFERENCIAS

1. Ritchie H, Rosado P, Roser M. Greenhouse gas emissions. Our World in Data. 2020.
2. Alva G, Lin Y, Fang G. An overview of thermal energy storage systems. *Energy* [Internet]. 2018;144:341–78. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S036054421732056X>
3. Sarbu I, Sebarchievici C. A Comprehensive Review of Thermal Energy Storage. *Sustainability* [Internet]. 2018;10. Available from: <https://www.mdpi.com/2071-1050/10/1/191>
4. Demir H, Mobedi M, Ülkü S. A review on adsorption heat pump: Problems and solutions. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2008;12:2381–403.
5. Seddon KR. Ionic liquids for clean technology. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology*. 1997;68:351–6.
6. Rogers RD, Seddon KR. Ionic Liquids - Solvents of the Future? *Science* (1979). 2003;302:792–3.
7. Parajó JJ, Villanueva M, Sánchez PB, Salgado J. Liquid window of some biologically-active ionic liquids. *Journal of Chemical Thermodynamics*. 2018;126:1–10.
8. Parajó JJ, Villanueva M, Salgado J. 1. Thermal stability of ionic liquids. In: Fehrmann R, Santini C, editors. *Synthesis, Properties, Technologies and Applications* [Internet]. De Gruyter; 2019. p. 1–16. Available from: <https://doi.org/10.1515/9783110583632-001>
9. Santiago-Alonso A, Sánchez-Pico JM, Emeterio RS, Villanueva M, Salgado J, Parajó JJ. Pyrrolidinium-Based Ionic Liquids as Advanced Non-Aqueous Electrolytes for Safer Next Generation Lithium Batteries. *Batteries* [Internet]. 2024;10. Available from: <https://www.mdpi.com/2313-0105/10/9/319>
10. Holbrey JD, Seddon KR. Ionic Liquids. *Clean Products and Processes* [Internet]. 1999;1:223–36. Available from: <https://doi.org/10.1007/s100980050036>
11. Castner EWJr, Wishart JF, Shirota H. Intermolecular Dynamics, Interactions, and Solvation in Ionic Liquids. *Acc Chem Res* [Internet]. 2007;40:1217–27. Available from: <https://doi.org/10.1021/ar700169g>
12. Plechkova N V, Seddon KR. Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chem Soc Rev* [Internet]. 2008;37:123–50. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/B006677J>
13. Zhao H, Baker GA. Ionic liquids and deep eutectic solvents for biodiesel synthesis: a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2013;88:3–12.

14. Greaves TL, Drummond CJ. Protic Ionic Liquids: Evolving Structure–Property Relationships and Expanding Applications. *Chem Rev* [Internet]. 2015;115:11379–448. Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00158>
15. Greaves TL, Drummond CJ. Protic ionic liquids: Properties and applications. *Chem Rev*. 2008. p. 206–37.
16. Koutsoukos S, Becker J, Dobre A, Fan Z, Othman F, Philippi F, et al. Synthesis of aprotic ionic liquids. *Nature Reviews Methods Primers* [Internet]. 2022;2:49. Available from: <https://doi.org/10.1038/s43586-022-00129-3>
17. Markiewicz R, Klimaszuk A, Jarek M, Taube M, Florczak P, Kempka M, et al. Influence of alkyl chain length on thermal properties, structure, and self-diffusion coefficients of alkyltriethylammonium-based ionic liquids. *Int J Mol Sci*. 2021;22.
18. Han Q, Broomhall HC, Veríssimo NV, Ryan TM, Drummond CJ, Pereira JFB, et al. Protic Ionic Liquid Cation Alkyl Chain Length Effect on Lysozyme Structure. *Molecules*. 2022;27.
19. Xue L, Gurung E, Tamas G, Koh YP, Shadeck M, Simon SL, et al. Effect of Alkyl Chain Branching on Physicochemical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids. *J Chem Eng Data* [Internet]. 2016;61:1078–91. Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00658>
20. Fernandes AM, Rocha MAA, Freire MG, Marrucho IM, Coutinho JAP, Santos LMNBF. Evaluation of Cation–Anion Interaction Strength in Ionic Liquids. *J Phys Chem B* [Internet]. 2011;115:4033–41. Available from: <https://doi.org/10.1021/jp201084x>
21. Seki S, Kobayashi T, Kobayashi Y, Takei K, Miyashiro H, Hayamizu K, et al. Effects of cation and anion on physical properties of room-temperature ionic liquids. *J Mol Liq*. 2010;152:9–13.
22. Biczak R, Pawłowska B, Bałczewski P, Rychter P. The role of the anion in the toxicity of imidazolium ionic liquids. *J Hazard Mater*. 2014;274:181–90.
23. Zhang L-Y, Liu S-H, Wang Y. Exploring the influence of the type of anion in imidazolium ionic liquids on its thermal stability. *J Therm Anal Calorim* [Internet]. 2023;148:4985–95. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10973-023-12037-z>
24. MacFarlane DR, Tachikawa N, Forsyth M, Pringle JM, Howlett PC, Elliott GD, et al. Energy applications of ionic liquids. *Energy Environ Sci* [Internet]. 2014;7:232–50. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C3EE42099J>
25. Smiglak M, Pringle JM, Lu X, Han L, Zhang S, Gao H, et al. Ionic liquids for energy, materials, and medicine. *Chemical Communications* [Internet]. 2014;50:9228–50. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C4CC02021A>

26. Matuszek K, Piper SL, Brzeczek-Szafran A, Roy B, Saher S, Pringle JM, et al. Unexpected Energy Applications of Ionic Liquids. *Advanced Materials* [Internet]. 2024;n/a:2313023. Available from: <https://doi.org/10.1002/adma.202313023>
27. Watanabe M, Thomas ML, Zhang S, Ueno K, Yasuda T, Dokko K. Application of Ionic Liquids to Energy Storage and Conversion Materials and Devices. *Chem Rev. American Chemical Society*; 2017. p. 7190–239.
28. Ren F, Wang J, Xie F, Zan K, Wang S, Wang S. Applications of ionic liquids in starch chemistry: a review. *Green Chemistry* [Internet]. 2020;22:2162–83. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C9GC03738A>
29. Sheldon RA. Biocatalysis in ionic liquids: state-of-the-union. *Green Chemistry* [Internet]. 2021;23:8406–27. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/D1GC03145G>
30. Shukla SK, Mikkola J-P. Use of Ionic Liquids in Protein and DNA Chemistry. *Front Chem* [Internet]. 2020;8. Available from: <https://www.frontiersin.org/journals/chemistry/articles/10.3389/fchem.2020.598662>
31. Vallet P, Parajó JJ, Santiago-Alonso A, Villanueva M, Cabeza Ó, Varela LM, et al. Anomalous behaviour of the ionic conductivity of nanoconfined IL -lithium salt mixtures. *J Mol Liq* [Internet]. 2024;401:124630. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016773222400686X>
32. Salgado J, Parajó JJ, Fernández J, Villanueva M. Long-term thermal stability of some 1-butyl-1-methylpyrrolidinium ionic liquids. *Journal of Chemical Thermodynamics*. 2014;74.
33. Salgado J, Villanueva M, Parajó JJ, Fernández J. Long-term thermal stability of five imidazolium ionic liquids. *Journal of Chemical Thermodynamics*. 2013;
34. Parajó JJ, Otero-Mato JM, Lobo Ferreira AIMC, Varela LM, Santos LMNBF. Enthalpy of solvation of alkali metal salts in a protic ionic liquid: Effect of cation charge and size. *J Mol Liq* [Internet]. 2022;360:119228. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732222007668>
35. Hallett JP, Welton T. Room-Temperature Ionic Liquids: Solvents for Synthesis and Catalysis. 2. *Chem Rev* [Internet]. 2011;111:3508–76. Available from: <https://doi.org/10.1021/cr1003248>
36. Bodachivskiy I, Page CJ, Kuzhiumparambil U, Hinkley SFR, Sims IM, Williams DBG. Dissolution of Cellulose: Are Ionic Liquids Innocent or Noninnocent Solvents? *ACS Sustain Chem Eng* [Internet]. 2020;8:10142–50. Available from: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c02204>

37. Cheng W, Xian F, Zhou Z, Hu K, Gao J. Solubility and Stability of Carotenoids in Ammonium- and Phosphonium-Based Ionic Liquids: Effect of Solvent Nature, Temperature and Water. *Molecules* [Internet]. 2023;28. Available from: <https://www.mdpi.com/1420-3049/28/8/3618>
38. Ali MdK, Moshikur RM, Goto M, Moniruzzaman M. Recent Developments in Ionic Liquid-Assisted Topical and Transdermal Drug Delivery. *Pharm Res* [Internet]. 2022;39:2335–51. Available from: <https://doi.org/10.1007/s11095-022-03322-x>
39. Hussain Solangi N, Hussin F, Anjum A, Sabzoi N, Ali Mazari S, Mubarak NM, et al. A review of encapsulated ionic liquids for CO<sub>2</sub> capture. *J Mol Liq* [Internet]. 2023;374:121266. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732223000697>
40. Gupta NK. Ionic liquids for TRansUranic Extraction (TRUEX)—Recent developments in nuclear waste management: A review. *J Mol Liq* [Internet]. 2018;269:72–91. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732218331842>
41. Parajó JJ, Santiago-Alonso A, Vallet P, Teijeira T, Emeterio RS, Villanueva M, et al. Comprehensive Analysis of the Acute Toxicity of Ionic Liquids Using Microtox® Bioassays. *Applied Sciences* [Internet]. 2024;14. Available from: <https://www.mdpi.com/2076-3417/14/6/2480>
42. Rogers RD, Seddon KR. Ionic Liquids--Solvents of the Future? *Science* (1979) [Internet]. 2003;302:792 LP – 793. Available from: <http://science.sciencemag.org/content/302/5646/792.abstract>
43. Glasser L. Lattice and phase transition thermodynamics of ionic liquids. *Thermochim Acta* [Internet]. 2004;421:87–93. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004060310400125X>
44. Crosthwaite JM, Muldoon MJ, Dixon JK, Anderson JL, Brennecke JF. Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids. *J Chem Thermodyn* [Internet]. 2005;37:559–68. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002196140500056X>
45. Fredlake CP, Crosthwaite JM, Hert DG, Aki SNVK, Brennecke JF. Thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids. *J Chem Eng Data*. 2004;49:954–64.
46. Vieira JCB, Villetti MA, Frizzo CP. Thermal stability and decomposition mechanism of dicationic imidazolium-based ionic liquids with carboxylate anions. *J Mol Liq* [Internet]. 2021;330:115618. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732221003433>

47. Troncoso J, Cerdeiriña CA, Sanmamed YA, Romaní L, Rebelo LPN. Thermodynamic Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids: Densities, Heat Capacities, and Enthalpies of Fusion of [bmim][PF<sub>6</sub>] and [bmim][NTf<sub>2</sub>]. *J Chem Eng Data* [Internet]. 2006;51:1856–9. Available from: <https://doi.org/10.1021/je060222y>
48. Kurtoğlu-Öztulum SF, Jalal A, Uzun A. Thermal stability limits of imidazolium, piperidinium, pyridinium, and pyrrolidinium ionic liquids immobilized on metal oxides. *J Mol Liq* [Internet]. 2022;363:119804. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732222013423>
49. Salgado J, Teijeira T, Parajó JJ, Fernández J, Troncoso J. Isobaric heat capacity of nanostructured liquids with potential use as lubricants. *Journal of Chemical Thermodynamics*. 2018;123:107–16.
50. Calvar N, Gómez E, Macedo EA, Domínguez Á. Thermal analysis and heat capacities of pyridinium and imidazolium ionic liquids. *Thermochim Acta* [Internet]. 2013;565:178–82. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S004060311300261X>
51. Bevis J, Bottom R, Duncan J, Farhat I, Forrest M, Furniss D, et al. Principles and applications of thermal analysis. Wiley Online Library; 2008.
52. Villanueva M, Parajó JJ, Sánchez PB, García J, Salgado J. Liquid range temperature of ionic liquids as potential working fluids for absorption heat pumps. *Journal of Chemical Thermodynamics*. 2015;91.
53. Salgado J, Parajó JJ, Villanueva M, Rodríguez JR, Cabeza O, Varela LM. Liquid range of ionic liquid – Metal salt mixtures for electrochemical applications. *J Chem Thermodyn* [Internet]. 2019 [cited 2019 Jun 27];134:164–74. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021961418306566>
54. Hatakeyama T, Quinn FX i. Thermal analysis: fundamentals and applications to polymer science. [sl]; 1999.
55. Kosmulski M, Gustafsson J, Rosenholm JB. Thermal stability of low temperature ionic liquids revisited. *Thermochim Acta* [Internet]. 2004;412:47–53. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603103004416>
56. Parajó JJ, Teijeira T, Fernández J, Salgado J, Villanueva M. Thermal stability of some imidazolium [NTf<sub>2</sub>] ionic liquids: Isothermal and dynamic kinetic study through thermogravimetric procedures. *Journal of Chemical Thermodynamics*. 2017;112.
57. Elmer P. Users Manual. Series TGA7 Thermal Analysis System. 1993.

58. Juan J. Parajó. Application of calorimetry and thermal analysis to determine the liquid range and the environmental toxicity of ionic liquids. [Santiago de Compostela]: University of Santiago de Compostela; 2016.
59. Hao Y, Peng J, Hu S, Li J, Zhai M. Thermal decomposition of allyl-imidazolium-based ionic liquid studied by TGA–MS analysis and DFT calculations. *Thermochim Acta* [Internet]. 2010;501:78–83. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603110000213>
60. Fox DM, Gilman JW, De Long HC, Trulove PC. TGA decomposition kinetics of 1-butyl-2,3-dimethylimidazolium tetrafluoroborate and the thermal effects of contaminants. *J Chem Thermodyn* [Internet]. 2005;37:900–5. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S002196140500100X>
61. Cai M, Yu Q, Liu W, Zhou F. Ionic liquid lubricants: when chemistry meets tribology. *Chem Soc Rev* [Internet]. 2020;49:7753–818. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/D0CS00126K>
62. Xu C, Cheng Z. Thermal Stability of Ionic Liquids: Current Status and Prospects for Future Development. *Processes* [Internet]. 2021;9. Available from: <https://www.mdpi.com/2227-9717/9/2/337>
63. Chen Y, Han X, Liu Z, Li Y, Sun H, Wang H, et al. Thermal decomposition and volatility of ionic liquids: Factors, evaluation and strategies. *J Mol Liq* [Internet]. 2022;366:120336. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S016773222201875X>
64. Parajó JJ, Villanueva M, Troncoso J, Salgado J. Thermophysical properties of choline and pyridinium based ionic liquids as advanced materials for energy applications. *Journal of Chemical Thermodynamics*. 2020;141.
65. Parajó JJ, Villanueva M, Otero I, Fernández J, Salgado J. Thermal stability of aprotic ionic liquids as potential lubricants. Comparison with synthetic oil bases. *Journal of Chemical Thermodynamics*. 2018;116:185–96.
66. Huang Y, Chen Z, Crosthwaite JM, N.V.K. Aki S, Brennecke JF. Thermal stability of ionic liquids in nitrogen and air environments. *J Chem Thermodyn* [Internet]. 2021;161:106560. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021961421001749>
67. Liu S-H, Zhang B. Using thermal analysis technology to assess the thermal stability of 1,3-dimethylimidazolium nitrate. *Process Safety and Environmental Protection* [Internet]. 2019;124:181–6. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0957582018310747>

68. Wooster TJ, Johanson KM, Fraser KJ, MacFarlane DR, Scott JL. Thermal degradation of cyano containing ionic liquids. *Green Chemistry*. 2006;8:691–69.
69. Núñez L, López FF, Grueiro LF, Añón JAR. Activation energies and rate constants for an epoxy/cure agent reaction. *Journal of thermal analysis* [Internet]. 1996;47:743–50. Available from: <https://doi.org/10.1007/BF01981809>
70. Erceg M, Kovačić T, Perinović S. Kinetic analysis of the non-isothermal degradation of poly(3-hydroxybutyrate) nanocomposites. *Thermochim Acta* [Internet]. 2008;476:44–50. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603108002281>
71. Yang X, Wang J, Zou W, Wu J. Synthesis and thermodynamic properties of a novel pyridinium-based asymmetrical gemini ionic liquid. *Korean Journal of Chemical Engineering* [Internet]. 2015;32:2369–74. Available from: <https://doi.org/10.1007/s11814-015-0222-8>
72. Friedman HL. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia* [Internet]. 1964;6:183–95. Available from: <https://doi.org/10.1002/polc.5070060121>
73. Khan AS, Man Z, Bustam MA, Kait CF, Ullah Z, Nasrullah A, et al. Kinetics and thermodynamic parameters of ionic liquid pretreated rubber wood biomass. *J Mol Liq* [Internet]. 2016;223:754–62. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732216307887>
74. Ullah Z, Bustam MA, Man Z, Khan AS. Thermal Stability and Kinetic Study of Benzimidazolium Based Ionic Liquid. *Procedia Eng* [Internet]. 2016;148:215–22. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1877705816310451>
75. P. Murray, J. White. Kinetics of the thermal dehydration of clays, Part IV: Interpretation of the differential thermal analysis of clays. *Trans Br Ceram Soc*. 1955;54:204–38.
76. Doyle C D. Series Approximations to the Equation of Thermogravimetric Data. *Nature* [Internet]. 1965;207:290–1. Available from: <https://doi.org/10.1038/207290a0>
77. Wang Z, Fang W, Li L, Li Y, Yu X, Gu Q, et al. Effects of an ionic liquid as an additive on the thermal denaturation/degradation of lysozyme crystals. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* [Internet]. 2015;10:163–9. Available from: <https://doi.org/10.1002/apj.1855>
78. Muhammad N, Gao Y, Khan MI, Khan Z, Rahim A, Iqbal F, et al. Effect of ionic liquid on thermo-physical properties of bamboo biomass. *Wood Sci Technol* [Internet]. 2015;49:897–913. Available from: <https://doi.org/10.1007/s00226-015-0736-6>

79. Pas SJ, Dargusch MS, MacFarlane DR. Crystallisation kinetics of some archetypal ionic liquids: isothermal and non-isothermal determination of the Avrami exponent. *Physical Chemistry Chemical Physics* [Internet]. 2011;13:12033–40. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C1CP00040C>
80. Göbel R, Friedrich A, Taubert A. Tuning the phase behavior of ionic liquids in organically functionalized silica ionogels. *Dalton Transactions* [Internet]. 2010;39:603–11. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/B913482D>
81. Kamavaram V, Reddy RG. Thermal stabilities of di-alkylimidazolium chloride ionic liquids. *International Journal of Thermal Sciences* [Internet]. 2008;47:773–7. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1290072907001494>
82. Arellano IHJ, Guarino JG, Paredes FU, Arco SD. Thermal stability and moisture uptake of 1-alkyl-3-methylimidazolium bromide. *J Therm Anal Calorim* [Internet]. 2011;103:725–30. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10973-010-0992-5>
83. Baranyai KJ, Deacon GB, MacFarlane DR, Pringle JM, Scott JL. Thermal Degradation of Ionic Liquids at Elevated Temperatures. *Aust J Chem* [Internet]. 2004;57:145–7. Available from: <https://doi.org/10.1071/CH03221>
84. Tovar CA, Carballo E, Cerdeiriña CA, Legido JL, Romani L. Effect of temperature on W-shaped excess molar heat capacities and volumetric properties: Oxaalkane-nonane systems. *Int J Thermophys* [Internet]. 1997;18:761–77. Available from: <https://doi.org/10.1007/BF02575132>
85. Cerdeiriña CA, Míguez JA, Carballo E, Tovar CA, de la Puente E, Romani L. Highly precise determination of the heat capacity of liquids by DSC: calibration and measurement. *Thermochim Acta* [Internet]. 2000;347:37–44. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603199004141>
86. Clavaguera-Mora MT, Suriñach S, Baró MD, Clavaguera N. Thermodynamic and thermokinetic characteristics of the glass transition in a GeSe<sub>2</sub>–GeTe–Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> alloy. *J Non Cryst Solids* [Internet]. 1986;86:311–21. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022309386900190>
87. Gates JA, Wood RH, Cobos JC, Casanova C, Roux AH, Roux-Desgranges G, et al. Densities and heat capacities of 1-butanol + n-decane from 298 K to 400 K. *Fluid Phase Equilib* [Internet]. 1986;27:137–51. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378381286870467>
88. Lugo L, Segovia JJ, Martín MC, Fernández J, Villamañán MA. An experimental setup for isobaric heat capacities for viscous fluids at high pressure: Squalane, bis(2-ethylhexyl) sebacate and bis(2-ethylhexyl) phthalate. *J Chem Thermodyn* [Internet]. 2012;49:75–80. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021961412000183>

89. Villanueva M, Vallet P, Teijeira T, Santiago A, Amigo A, Tojo E, et al. Effect of the alkyl chain length on thermal properties and toxicity of n-alkyl-ammonium nitrate ionic liquids (n=2, 3, 4, 5, 6, 8) for energy applications. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* - Submitted. 2024;
90. Lorenzo M, Vilas M, Verdía P, Villanueva M, Salgado J, Tojo E. Long-term thermal stabilities of ammonium ionic liquids designed as potential absorbents of ammonia. *RSC Adv* [Internet]. 2015;5:41278–84. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C5RA03192C>
91. Gómez E, Calvar N, Domínguez Á. Thermal Behaviour of Pure Ionic Liquids. In: Handy S, editor. *Ionic Liquids* [Internet]. Rijeka: IntechOpen; 2015. p. Ch. 8. Available from: <https://doi.org/10.5772/59271>
92. Parajó JJ, Vallet P, Guimarey MJG, Santiago A, Teijera T, Amigo A, et al. Thermophysical properties of n-alkyl-ammonium nitrate ionic liquids (n = 2,3,4) pure and water saturated for energy applications. *J Therm Anal Calorim*. 2023;148:6699–714.
93. Villanueva M, Vallet P, Teijeira T, Santiago-Alonso A, Amigo A, Tojo E, et al. Effect of alkyl chain length on the thermal properties and toxicity of n-alkyl-ammonium nitrate ionic liquids (n = 2, 3, 4, 5, 6, 8) for energy applications. *J Therm Anal Calorim* [Internet]. 2024; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10973-024-13333-y>
94. Greaves TL, Weerawardena A, Fong C, Krodkiewska I, Drummond CJ. Protic Ionic Liquids: Solvents with Tunable Phase Behavior and Physicochemical Properties. *J Phys Chem B* [Internet]. 2006;110:22479–87. Available from: <https://doi.org/10.1021/jp0634048>
95. Abe H, Takekiyo T, Yoshimura Y, Hamaya N, Ozawa S. Crystal Polymorphs and Multiple Crystallization Pathways of Highly Pressurized 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Nitrate. *Aust J Chem* [Internet]. 2019;72:87–92. Available from: <https://doi.org/10.1071/CH18368>
96. Atkin R, Warr GG. The Smallest Amphiphiles: Nanostructure in Protic Room-Temperature Ionic Liquids with Short Alkyl Groups. *J Phys Chem B* [Internet]. 2008;112:4164–6. Available from: <https://doi.org/10.1021/jp801190u>
97. Vázquez-Fernández I. *Studies of Hydrogen Bonding in Protonic Ionic Liquids and Their Binary Mixtures*. [Belfast]: Queen's University ; 2018.
98. Rodrigues ASMC, Santos LMNBF. Nanostructuring Effect on the Thermal Behavior of Ionic Liquids. *ChemPhysChem*. 2016;17:1512–7.
99. Appetecchi GB, Montanino M, Zane D, Carewska M, Alessandrini F, Passerini S. Effect of the alkyl group on the synthesis and the electrochemical properties of N-alkyl-

N-methyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide ionic liquids. *Electrochim Acta*. 2009;54:1325–32.

100. Jeremias S, Carewska M, Conte L, Passerini S, Appetecchi GB. Asymmetry effect of novel per(fluoroalkylsulfonyl)imide anions in pyrrolidinium ionic liquids. *RSC Adv* [Internet]. 2013;3:17755–61. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C3RA42980F>

101. Bagno A, Butts C, Chiappe C, D'Amico F, Lord JCD, Pieraccini D, et al. The effect of the anion on the physical properties of trihalide-based N,N-dialkylimidazolium ionic liquids. *Org Biomol Chem*. 2005;3:1624–30.

102. Machanová K, Wagner Z, Andresová A, Rotrekl J, Boisset A, Jacquemin J, et al. Thermal properties of alkyl-triethylammonium bis {(trifluoromethyl)sulfonyl}imide ionic liquids. *J Solution Chem*. 2015;44:790–810.

103. Yaghini N, Garaga MN, Martinelli A. Transport Properties, Local Coordination, and Thermal Stability of the Water/Diethylmethylammonium Methanesulfonate Binary System. *Fuel Cells* [Internet]. 2016;16:46–54. Available from: <https://doi.org/10.1002/fuce.201500064>

104. Yasuda T, Kinoshita H, Miran MS, Tsuzuki S, Watanabe M. Comparative Study on Physicochemical Properties of Protic Ionic Liquids Based on Allylammonium and Propylammonium Cations. *J Chem Eng Data* [Internet]. 2013;58:2724–32. Available from: <https://doi.org/10.1021/je301284x>

105. Lee S-Y, Ogawa A, Kanno M, Nakamoto H, Yasuda T, Watanabe M. Nonhumidified Intermediate Temperature Fuel Cells Using Protic Ionic Liquids. *J Am Chem Soc* [Internet]. 2010;132:9764–73. Available from: <https://doi.org/10.1021/ja102367x>

106. Lobo Ferreira AIMC, Rodrigues ASMC, Villas M, Tojo E, Rebelo LPN, Santos LMNBF. Crystallization and Glass-Forming Ability of Ionic Liquids: Novel Insights into Their Thermal Behavior. *ACS Sustain Chem Eng* [Internet]. 2019;7:2989–97. Available from: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04343>

107. Yue X, Chen X, Li Q. Comparison of Aggregation Behaviors of a Phytosterol Ethoxylate Surfactant in Protic and Aprotic Ionic Liquids. *J Phys Chem B* [Internet]. 2012;116:9439–44. Available from: <https://doi.org/10.1021/jp305230r>

108. Papović S, Vraneš M, Barta Holló B, Mészáros Szécsényi K. Tutorial for thermal analysis of ionic liquids. *J Therm Anal Calorim* [Internet]. 2023; Available from: <https://doi.org/10.1007/s10973-023-12439-z>

109. Götz M, Reimert R, Bajohr S, Schnetzer H, Wimberg J, Schubert TJS. Long-term thermal stability of selected ionic liquids in nitrogen and hydrogen atmosphere. *Thermochim Acta* [Internet]. 2015;600:82–8. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603114005036>

110. Cao Y, Mu T. Comprehensive Investigation on the Thermal Stability of 66 Ionic Liquids by Thermogravimetric Analysis. *Ind Eng Chem Res* [Internet]. 2014;53:8651–64. Available from: <https://doi.org/10.1021/ie5009597>

111. Greer AJ, Jacquemin J, Hardacre C. Industrial Applications of Ionic Liquids. *Molecules* [Internet]. 2020;25. Available from: <https://www.mdpi.com/1420-3049/25/21/5207>

112. Ray A, Saruhan B. Application of Ionic Liquids for Batteries and Supercapacitors. *Materials* [Internet]. 2021;14. Available from: <https://www.mdpi.com/1996-1944/14/11/2942>

113. Vallet P, Parajó JJ, Santiago-Alonso A, Villanueva M, Varela LM, Salgado J. Thermal Characterization of [C2Im][NO<sub>3</sub>] and Multivalent Nitrate Salts Mixtures. *Crystals (Basel)* [Internet]. 2024;14. Available from: <https://www.mdpi.com/2073-4352/14/6/502>

114. Parajó JJ, Villanueva M, Fernández-Míguez L, Sotuela F, Doural ML, Varela LM, et al. Thermophysical Characterization of Two DyethylMethylAmmonium Ionic Liquids. *Multidisciplinary Digital Publishing Institute Proceedings*. 2018. p. 29.

115. Liu Y, Yao X, Yao H, Zhou Q, Xin J, Lu X, et al. Degradation of poly(ethylene terephthalate) catalyzed by metal-free choline-based ionic liquids. *Green Chemistry* [Internet]. 2020;22:3122–31. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/D0GC00327A>

116. Miao S, Atkin R, Warr G. Design and applications of biocompatible choline amino acid ionic liquids. *Green Chemistry* [Internet]. 2022;24:7281–304. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/D2GC02282F>

117. Lim E, Yon Pang J-S, Lau E Von. A comparative study of thermophysical properties between choline chloride-based deep eutectic solvents and imidazolium-based ionic liquids. *J Mol Liq* [Internet]. 2024;395:123895. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732223027022>

118. Raiguel S, Dehaen W, Binnemans K. Stability of ionic liquids in Brønsted-basic media. *Green Chemistry* [Internet]. 2020;22:5225–52. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/D0GC01832E>

119. Wu W, Yu D, Luo Y, Guan X, Zhang S, Ma G, et al. Introduction of polymeric ionic liquids containing quaternary ammonium groups to construct high-temperature proton exchange membranes with high proton conductivity and stability. *J Colloid Interface Sci* [Internet]. 2024;675:689–99. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979724014425>

120. Fox EB, Smith LT, Williamson TK, Kendrick SE. Aging Effects on the Properties of Imidazolium-, Quaternary Ammonium-, Pyridinium-, and Pyrrolidinium-Based Ionic

Liquids Used in Fuel and Energy Production. *Energy & Fuels* [Internet]. 2013;27:6355–61. Available from: <https://doi.org/10.1021/ef401148j>

121. Clarke CJ, Bui-Le L, Hallett JP, Licence P. Thermally-Stable Imidazolium Dicationic Ionic Liquids with Pyridine Functional Groups. *ACS Sustain Chem Eng* [Internet]. 2020;8:8762–72. Available from: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c02473>

122. Ezzat AO, Tawfeek AM, Al-Lohedan HA. Synthesis and application of novel gemini pyridinium ionic liquids as demulsifiers for arabian heavy crude oil emulsions. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* [Internet]. 2022;634:127961. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927775721018306>

123. Villanueva M, Coronas A, García J, Salgado J. Thermal Stability of Ionic Liquids for Their Application as New Absorbents. *Ind Eng Chem Res* [Internet]. 2013;52:15718–27. Available from: <https://doi.org/10.1021/ie401656e>

124. Liang R, Yang M, Xuan X. Thermal Stability and Thermal Decomposition Kinetics of 1-Butyl-3-methylimidazolium Dicyanamide. *Chin J Chem Eng* [Internet]. 2010;18:736–41. Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1004954109601221>

125. Ngo HL, LeCompte K, Hargens L, McEwen AB. Thermal properties of imidazolium ionic liquids. *Thermochim Acta* [Internet]. 2000 [cited 2019 Jun 21];357–358:97–102. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603100003737>

126. Liu S-H, Xia R. Evaluation of the thermal stability and pyrolysis mechanism of 1-ethyl-3-methylimidazolium dicyanamide and 1-Butyl-3-methylimidazolium dicyanamide by STA, DSC, TG-FTIR. *J Loss Prev Process Ind* [Internet]. 2023;85:105153. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950423023001833>

127. Zhang J-B, Tan Z-C, Meng S-H, Li S-H, Zhang L-M. Heat capacity and thermal decomposition of dicyandiamide. *Thermochim Acta* [Internet]. 1997;307:11–5. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603197003237>

128. Seeberger A, Andresen A-K, Jess A. Prediction of long-term stability of ionic liquids at elevated temperatures by means of non-isothermal thermogravimetric analysis. *Physical Chemistry Chemical Physics* [Internet]. 2009;11:9375–81. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/B909624H>

129. Paporakis S, Liu KT-C, Brown SJ, Harper JB, Martin A V, Greaves TL. Thermal Stability of Protic Ionic Liquids. *J Phys Chem B* [Internet]. 2024;128:4208–19. Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c08011>

130. Liu S-H, Yu C-F, Wu K-F, Chen C-C. Comprehensive investigation of two environmentally-friendly imidazolium nitrate ionic liquids: from calorimetry to thermal risk evaluation. *J Therm Anal Calorim* [Internet]. 2023;148:4913–25. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10973-022-11488-0>
131. Quraishi KS, Bustam MA, Krishnan S, Khan MI, Wilfred CD, Lévêque J-M. Thermokinetics of alkyl methylpyrrolidinium [NTf<sub>2</sub>] ionic liquids. *J Therm Anal Calorim* [Internet]. 2017;129:261–70. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5994-5>
132. Zhu J, Shen W, Ma Y, Ma L, Zhou Q, Yuan P, et al. The influence of alkyl chain length on surfactant distribution within organo-montmorillonites and their thermal stability. *J Therm Anal Calorim* [Internet]. 2012;109:301–9. Available from: <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1761-9>
133. Awad WH, Gilman JW, Nyden M, Harris RH, Sutto TE, Callahan J, et al. Thermal degradation studies of alkyl-imidazolium salts and their application in nanocomposites. *Thermochim Acta* [Internet]. 2004;409:3–11. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603103003344>
134. Chen Y, Mu T. Thermal Stability of Ionic Liquids. In: Zhang S, editor. *Encyclopedia of Ionic Liquids* [Internet]. Singapore: Springer Nature Singapore; 2022. p. 1288–99. Available from: [https://doi.org/10.1007/978-981-33-4221-7\\_103](https://doi.org/10.1007/978-981-33-4221-7_103)
135. Merkel N, Weber C, Faust M, Schaber K. Influence of anion and cation on the vapor pressure of binary mixtures of water+ionic liquid and on the thermal stability of the ionic liquid. *Fluid Phase Equilib* [Internet]. 2015;394:29–37. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S037838121500103X>
136. Williams ML, Dickmann JS, McCorkill ME, Hassler JohnC, Kiran E. The kinetics of thermal decomposition of 1-alkyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquids under isothermal and non-isothermal conditions. *Thermochim Acta* [Internet]. 2020;685:178509. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603119309256>
137. Huddleston JG, Visser AE, Reichert WM, Willauer HD, Broker GA, Rogers RD. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation. *Green Chemistry* [Internet]. 2001;3:156–64. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/B103275P>
138. Shirota H, Mandai T, Fukazawa H, Kato T. Comparison between Dicationic and Monocationic Ionic Liquids: Liquid Density, Thermal Properties, Surface Tension, and Shear Viscosity. *J Chem Eng Data* [Internet]. 2011;56:2453–9. Available from: <https://doi.org/10.1021/jc2000183>

139. Noda A, Hayamizu K, Watanabe M. Pulsed-Gradient Spin–Echo  $^1\text{H}$  and  $^{19}\text{F}$  NMR Ionic Diffusion Coefficient, Viscosity, and Ionic Conductivity of Non-Chloroaluminate Room-Temperature Ionic Liquids. *J Phys Chem B* [Internet]. 2001;105:4603–10. Available from: <https://doi.org/10.1021/jp004132q>
140. Tokuda H, Hayamizu K, Ishii K, Susan MdABH, Watanabe M. Physicochemical Properties and Structures of Room Temperature Ionic Liquids. 1. Variation of Anionic Species. *J Phys Chem B* [Internet]. 2004;108:16593–600. Available from: <https://doi.org/10.1021/jp047480r>
141. Noack K, Schulz PS, Paape N, Kiefer J, Wasserscheid P, Leipertz A. The role of the C2 position in interionic interactions of imidazolium based ionic liquids: a vibrational and NMR spectroscopic study. *Physical Chemistry Chemical Physics* [Internet]. 2010;12:14153–61. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C0CP00486C>
142. Heym F, Etzold BJM, Kern C, Jess A. Analysis of evaporation and thermal decomposition of ionic liquids by thermogravimetric analysis at ambient pressure and high vacuum. *Green Chemistry* [Internet]. 2011;13:1453–66. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C0GC00876A>
143. Zubeir LF, Rocha MAA, Vergadou N, Weggemans WMA, Peristeras LD, Schulz PS, et al. Thermophysical properties of imidazolium tricyanomethanide ionic liquids: experiments and molecular simulation. *Physical Chemistry Chemical Physics* [Internet]. 2016;18:23121–38. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C6CP01943A>
144. Reddy Ramana G., Zhang Zhijing, Arenas Mario F., Blake Daniel M. Thermal Stability and Corrosivity Evaluations of Ionic Liquids as Thermal Energy Storage Media. 2003;22:87–94. Available from: <https://doi.org/10.1515/HTMP.2003.22.2.87>
145. Meine N, Benedito F, Rinaldi R. Thermal stability of ionic liquids assessed by potentiometric titration. *Green Chemistry* [Internet]. 2010;12:1711–4. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/C0GC00091D>
146. Rogers RD, Voth GA. Ionic Liquids. *Acc Chem Res* [Internet]. 2007;40:1077–8. Available from: <https://doi.org/10.1021/ar700221n>
147. Forsyth SA, Pringle JM, MacFarlane DR. Ionic Liquids—An Overview. *Aust J Chem* [Internet]. 2004;57:113–9. Available from: <https://doi.org/10.1071/CH03231>
148. Gardas RL, Coutinho JAP. A group contribution method for heat capacity estimation of ionic liquids. *Ind Eng Chem Res*. 2008;47:5751–7.
149. Allen M, Evans DF, Lumry R. Thermodynamic properties of the ethylammonium nitrate + water system: Partial molar volumes, heat capacities, and expansivities. *J Solution Chem* [Internet]. 1985;14:549–60. Available from: <https://doi.org/10.1007/BF00649520>

150. Gómez E, Calvar N, Domínguez Á, Macedo EA. Thermal behavior and heat capacities of pyrrolidinium-based ionic liquids by DSC. *Fluid Phase Equilib* [Internet]. 2018;470:51–9. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381218301419>
151. Rocha MAA, Bastos M, Coutinho JAP, Santos LMNBF. Heat capacities at 298.15 K of the extended [C nC 1im][Ntf 2] ionic liquid series. *Journal of Chemical Thermodynamics*. 2012;53:140–3.
152. Cerdeirin Aa CA, Mõ Águez JA, Carballo E, Tovar CA, De La Puente E, Romanõ L. Highly precise determination of the heat capacity of liquids by DSC: calibration and measurement.
153. Ross RG, Andersson P, Bäckström G. Thermal conductivity and heat capacity of solid phases of benzene under pressure. *Mol Phys* [Internet]. 1979;38:377–85. Available from: <https://doi.org/10.1080/00268977900101741>
154. Miyazawa T, Kondo S, Suzuki T, Sato H. Specific Heat Capacity at Constant Pressure of Ethanol by Flow Calorimetry. *J Chem Eng Data* [Internet]. 2012;57:1700–7. Available from: <https://doi.org/10.1021/je2013473>
155. Jones WM, Giauque WF. The Entropy of Nitromethane. Heat Capacity of Solid and Liquid. Vapor Pressure, Heats of Fusion and Vaporization. *J Am Chem Soc* [Internet]. 1947;69:983–7. Available from: <https://doi.org/10.1021/ja01197a001>
156. Lord Jr. RC, Ahlberg JE, Andrews DH. Calculation of the Heat Capacity Curves of Crystalline Benzene and Benzene-d6. *J Chem Phys* [Internet]. 1937;5:649–54. Available from: <https://doi.org/10.1063/1.1750092>
157. Liaqat S, Shahin MB, Nancarrow P, Zeinab S, Ibrahim T, Abdel Jabbar N, et al. Prediction of Liquid Phase Heat Capacity of Ionic Liquids: Comparison of Existing Methods and Development of New Hybrid Group Contribution Models. *Ind Eng Chem Res* [Internet]. 2023;62:16093–112. Available from: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.iecr.3c00675>
158. Dong Q, Muzny CD, Kazakov A, Diky V, Magee JW, Widegren JA, et al. ILThermo: A free-access web database for thermodynamic properties of ionic liquids. *J Chem Eng Data*. 2007. p. 1151–9.
159. Coelho de Sousa Marques MA, Guimarey MJG, Domínguez-Arca V, Amigo A, Fernández J. Heat capacity, density, surface tension, and contact angle for polyalphaolefins and ester lubricants. *Thermochim Acta*. 2021;703.
160. Serra PBP, Ribeiro FMS, Rocha MAA, Fulem M, Růžička K, Coutinho JAP, et al. Solid-liquid equilibrium and heat capacity trend in the alkylimidazolium PF6 series. *J Mol Liq*. 2017;248:678–87.

161. Ge R, Hardacre C, Jacquemin J, Nancarrow P, Rooney DW. Heat Capacities of Ionic Liquids as a Function of Temperature at 0.1 MPa. Measurement and Prediction. *J Chem Eng Data* [Internet]. 2008;53:2148–53. Available from: <https://doi.org/10.1021/je800335v>
162. Dzida M, Chorażewski M, Geppert-Rybczyńska M, Zorębski E, Zorębski M, Żarska M, et al. Speed of Sound and Adiabatic Compressibility of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide under Pressures up to 100 MPa. *J Chem Eng Data* [Internet]. 2013;58:1571–6. Available from: <https://doi.org/10.1021/je301192s>
163. Waliszewski D, Stępnia I, Piekarski H, Lewandowski A. Heat capacities of ionic liquids and their heats of solution in molecular liquids. *Thermochim Acta* [Internet]. 2005;433:149–52. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040603105001553>
164. Gómez E, Calvar N, Domínguez Á, A. Macedo E. Thermal Analysis and Heat Capacities of 1-Alkyl-3-methylimidazolium Ionic Liquids with NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>, TFO<sup>-</sup>, and DCA<sup>-</sup> Anions. *Ind Eng Chem Res* [Internet]. 2013;52:2103–10. Available from: <https://doi.org/10.1021/ie3012193>
165. Ferreira AF, Simões PN, Ferreira AGM. Quaternary phosphonium-based ionic liquids: Thermal stability and heat capacity of the liquid phase. *J Chem Thermodyn* [Internet]. 2012;45:16–27. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021961411002953>
166. Paulechka YU, Blokhin A V, Kabo GJ, Strechan AA. Thermodynamic properties and polymorphism of 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(triflamides). *J Chem Thermodyn* [Internet]. 2007;39:866–77. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021961406002643>
167. González EJ, Domínguez Á, Macedo EA. Physical and Excess Properties of Eight Binary Mixtures Containing Water and Ionic Liquids. *J Chem Eng Data* [Internet]. 2012;57:2165–76. Available from: <https://doi.org/10.1021/je201334p>
168. Nicoletti R. The Importance of the Heat Capacity of Lubricants With Nanoparticles in the Static Behavior of Journal Bearings. *J Tribol* [Internet]. 2014;136. Available from: <https://doi.org/10.1115/1.4027861>
169. Gaciño FM, Regueira T, Lugo L, Comuñas MJP, Fernández J. Influence of Molecular Structure on Densities and Viscosities of Several Ionic Liquids. *J Chem Eng Data* [Internet]. 2011;56:4984–99. Available from: <https://doi.org/10.1021/je200883w>
170. Jacquemin J, Husson P, Padua AAH, Majer V. Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids. *Green Chemistry* [Internet]. 2006;8:172–80. Available from: <http://dx.doi.org/10.1039/B513231B>

171. Geppert-Rybczyńska M, Heintz A, Lehmann JK, Golus A. Volumetric Properties of Binary Mixtures Containing Ionic Liquids and Some Aprotic Solvents. *J Chem Eng Data* [Internet]. 2010;55:4114–20. Available from: <https://doi.org/10.1021/je100315g>
172. Okuniewski M, Padaszyński K, Domańska U. Effect of Cation Structure in Trifluoromethanesulfonate-Based Ionic Liquids: Density, Viscosity, and Aqueous Biphasic Systems Involving Carbohydrates as “Salting-Out” Agents. *J Chem Eng Data* [Internet]. 2016;61:1296–304. Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00931>
173. Anaredy RS, Lucio AJ, Shaw SK. Adventitious Water Sorption in a Hydrophilic and a Hydrophobic Ionic Liquid: Analysis and Implications. *ACS Omega* [Internet]. 2016;1:407–16. Available from: <https://doi.org/10.1021/acsomega.6b00104>
174. Zorębski E, Zorębski M, Dzida M, Goodrich P, Jacquemin J. Isobaric and Isochoric Heat Capacities of Imidazolium-Based and Pyrrolidinium-Based Ionic Liquids as a Function of Temperature: Modeling of Isobaric Heat Capacity. *Ind Eng Chem Res* [Internet]. 2017;56:2592–606. Available from: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04780>
175. Vallet P, Bouzón-Capelo S, Méndez-Morales T, Gómez-González V, Arosa Y, de la Fuente R, et al. On the physical properties of mixtures of nitrate salts and protic ionic liquids. *J Mol Liq* [Internet]. 2022;350:118483. Available from: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732222000186>



Esta tesis se centra en la caracterización experimental de líquidos iónicos puros para su uso en el almacenamiento de energía térmica. El objetivo principal es evaluar el potencial de estos materiales como medios de almacenamiento térmico mediante la determinación de su rango líquido y capacidad calorífica. Para ello, se emplean técnicas de análisis térmico, como la calorimetría diferencial de barrido (DSC) y el análisis termogravimétrico (TGA), que permiten obtener información clave sobre su estabilidad térmica, transiciones de fase y comportamiento calorífico en un amplio rango de temperaturas. Los resultados obtenidos proporcionan una base sólida para el diseño de sistemas avanzados de almacenamiento térmico basados en líquidos iónicos, contribuyendo al desarrollo de tecnologías energéticas eficientes y sostenibles.