Journal of Korea TAPPI
Vol. 56. No. 1, 2024, 38-44p
ISSN (Print): 0253-3200
Printed in Korea
https://doi.org/10.7584/JKTAPPI.2024.2.56.1.38

물의 혼합비율과 온도 변화에 따른 공융용매의 물성 변화

이철우[1], 이광섭[2], 류정용[3‡], 최경화[2†]

접수일(2024년 2월 3일), 수정일(2024년 2월 18일), 채택일(2024년 2월 20일)

Changes in Properties of Various Deep Eutectic Solvents According to Water Mixing Ratio and Temperature Changes

Cheol Woo Lee[1], Kwang Seob Lee[2], Jeong-Yong Ryu[3‡], Kyoung-Hwa Choi[2†]

Received February 3, 2024; Received in revised form February 18, 2024; Accepted February 20, 2024

ABSTRACT

The basic properties such as pH, electrical conductivity, and viscosity of four different deep eutectic solvents (DESs) were analyzed in this study. Additionally, the effects of temperature and mixing ratio of water on the properties of DESs were evaluated. As a result, the pH of DES was found to be affected by the pH of the two eutectic reagents includeed in DES. Organic acid based DES (lactic acid:choline chloride = 5:1) had the lowest viscosity and highest conductivity. While, alkaline inorganic salt based DES (glycerine: potassium carbonate = 5:1) had the highest viscosity and relatively low conductivity. Additionally, as the temperature increased, the conductivity value of DES increased, while the viscosity of DES decreased. The change due to the increase in water mixing ratio was also consistent with the change due to the increase in temperature.

Keywords: *Deep eutectic solvent (DES), pH change, conductivity increase, viscosity decrease, temperature condition, water mixing ratio*

1 강원대학교 창강제지기술연구소(Changgang Institute of Paper Science and Technology, Kangwon National University, Chuncheon, Republic of Korea), 전임연구원
2 강원대학교 창강제지기술연구소(Changgang Institute of Paper Science and Technology, Kangwon National University, Chuncheon, Republic of Korea), 연구교수
3 강원대학교 산림환경과학대학 목재종이과학부 종이소재과학전공(Dept. of Paper Science & Engineering, College of Forest and Environmental Sciences, Kangwon National University, Chuncheon, Republic of Korea), 교수
† 교신저자(Corresponding Author): E-mail: bleaching@kangwon.ac.kr (Address: Changgang Institute of Paper Science and Technology, Kangwon National University, Chunchon, Republic of Korea)
‡ 공동교신저자(Co-Corresponding Author): E-mail: jyryu@kangown.ac.kr (Address: Dept. of Paper Science & Engineering, College of Forest and Environmental Sciences, Kangwon National University, Chuncheon, Republic of Korea)

1. 서 론

세계적으로 환경 오염과 온실가스 배출에 따른 이상기후 문제가 심각해짐에 따라 친환경 소재와 청정생산기술 개발의 필요성이 대두되었다. 펄프·제지 산업 분야도 온실가스 감축 및 에너지 저감 등 친환경적인 글로벌 정책에 부응하기 위해 다양한 청정생산기술 개발에 힘쓰고 있다. 대표적인 예로서 친환경 녹색 용매로 알려진 공융용매(deep eutectic solvents, DESs)를 이용한 펄프화 공정 개발을 위한 연구가 진행되고 있다.[1-9] 공융용매(DESs)는 혼합 물질 간의 수소결합에 의해 상온에서도 비교적 쉽게 공융되는 성질을 이용하여 제조되는 용매로 수소결합받개(hydrogen bond acceptor, HBA)로 4급 암모늄염이 주로 이용되며, 수소결합주개(hydrogen bond donor, HBD)로 아미드, 유기산, 당, 알코올 등의 다양한 물질이 사용된다. 공융용매(DESs)는 제조 시 조성 및 비율에 따라 다양한 물리화학적 특성을 가기지 때문에 'tailer-made solvent'로서 활용이 가능하여 리그노셀룰로오스 섬유 제조에 적용 가능성이 클 것으로 기대된다.[1-4]

공융용매의 pH, 전기전도도, 극성, 점도, 밀도, 표면장력 등의 물리화학적 성질은 공융용매의 적용성에 영향을 줄 수 있다. 산업 분야에서는 일반적으로 밀도, 점도, 표면 장력이 낮은 공융용매가 바람직하다고 보고되고 있다.[10,11] 공융용매를 이용한 리그노셀룰로오스의 추출 시 추출용매의 pH, 전기전도도는 각 물질의 추출 효율에 영향을 미칠 수 있으며, 공융용매의 점도가 너무 높을 경우 리그노셀룰로오스 물질로의 침투 특성이 저하될 수 있다.[12-15] 따라서 리그노셀룰로오스 섬유의 추출 시 사용되는 공융용매의 물리화학적 특성을 분석할 필요가 있다.

본 연구에서는 리그노셀룰로오스 물질의 추출을 위해 제조한 유기산 기반 공융용매, 페놀류 기반 공융용매, 알칼리 유기물 기반 공융용매, 알칼리 무기염 기반 공융용매 등 4종의 공융용매의 pH, 점도, 전기전도도를 분석하였으며, 각 공융용매의 적용 시 온도 및 물의 혼합비율이 미치는 영향을 살펴보기 위해 온도 및 물의 혼합비율에 따른 공융용매의 특성 변화를 비교 분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1 공시재료

2.1.1 공융용매 제조 시약

공융용매 제조를 위한 시약으로는 젖산(lactic acid, $C_3H_6O_3$, 90%, extra pure, DaeJeong, Korea), 레조시놀(resorcinol, $C_6H_6O_2$, 98%, extra pure, DaeJeong, Korea), 이미다졸(imidazole, $C_3H_4N_2$, 99.5%, guaranteed reagent, DaeJeong, Korea), 탄산칼륨(potassium carbonate, K_2CO_3, 99.5%, extra pure, DaeJeong, Korea), 염화콜린(choline chloride, $C_5H_{14}ClNO$, 99%, guaranteed reagent, DaeJeong, Korea), 글리세롤(glycerol, 99%, extra pure, DaeJeong, Korea) 등을 사용하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 공융용매 제조

본 연구에서는 유기산 기반 공융용매, 페놀류 기반 공융용매, 알칼리 유기물 기반 공융용매, 알칼리 무기염 기반 공융용매 등 4종류의 공융용매에 대한 분석을 수행하였으며, 자세한 제조 조건은 Table 1에 나타내었다.

2.2.2 공융용매 특성 분석

pH 미터(AB 150, Fisher Scientific, USA), 전기전도도 측정기(COM-100, HM Digital, Korea), Brookfiled

Table 1. DESs type and its preparation conditions

Classification	Hydrogen bonding donor	Hydrogen bonding acceptor	Molar ratio	Temp. (℃)	Time (min)
Carboxylic acid based DES (LC 5:1)	Lactic acid	Chlorine chloride	5:1	70	60
Phenol based DES (RC 1:1)	Resorcinol	Chlorine chloride	1:1	90	120
Alkaline organic compound based DES (GI 1:1)	Glycerine	Imidazole	1:1	50	60
Alkaline inorganic salt based DES (GP 5:1)	Glycerine	Potassium carbonate	5:1	90	120

Table 2. Changing conditions in the temperature and water mixing ratio for evaluating DESs characteristics

Classification	Conditions
Temperature	30–70℃
Water mixing ratio	0–50% (at 30℃)

점도계(DV-I Prime, BROOKFIELD, USA)를 이용하여 각 공융용매의 pH, 전기전도도, 점도 등의 특성을 분석하였다. 온도는 점도, pH, 전기전도도 등의 용매 특성에 영향을 미칠 수 있으므로 본 연구에서는 각 공융용매의 특성 측정 시 온도를 30℃로 일정하게 유지하였다. 한편 4종의 공융용매 적용 시 물의 혼합비율 및 온도에 따라 각 용매 특성이 어떻게 변화하는지를 평가하기 위해 이후 Table 2에 명시된 조건에서 각 공융용매의 pH, 전기전도도, 점도 등의 변화를 측정하여 비교 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 4종의 공융용매 특성

유기산 기반 공융용매, 페놀류 기반 공융용매, 알칼리 유기물 기반 공융용매, 알칼리 무기염 기반 공융용매를 제조한 후 각 공융용매의 특성을 분석한 결과를 Figs. 1–3에 나타내었다. 먼저 각 공융용매의 pH 측정 결과, 젖산(10% 용액, pH 1.75)과 염화콜린(10% 용액, pH 4.7)을 5:1의 비율로 공융시킨 유기산 기반의 공융용매(LC 5:1)는 pH 0.7, 레조시놀(10% 용액, pH 4.5)과 염화콜린을 1:1로 공융시킨 페놀류 기반 공융용매(RC 1:1)는 pH 4.5, 글리세롤(pH 6–7)과 이미다졸(38 g/L 용액, pH 10.5)을 1:1의 비율로 공융시킨 알칼리 유기물 기반 공융용매(GI 1:1)는 pH 10.8, 글리세롤과 탄산칼륨(수용액, pH 11.6)을 5:1의 비율로 공융시킨 알칼리 무기염 기반 공융용매(GP 5:1)는 pH 12.6으로 공융용매를 구성하는 약품들의 pH에 영향을 받았다. 추출용매의 pH는 리그노셀룰로오스 바이오매스의 반응에 영향을 주는 주요 인자 중 하나이다. 셀룰로오스는 산에 의해 쉽게 가수분해될 수 있으므로 강한 산성을 띠는 공융용매 처리 시 주의할 필요가 있다. 실제로 젖산 등 카복실산 기반의 강한 산성을 띠는 공융용매로 리그노셀룰로오스 바이오매스를 처리한 경우 상당량의 홀로셀룰로오스를 추출시켜 선택성이 낮은 것으로 보고된 바 있으며,[6,7] 셀룰로오스의 다크닝(darkening) 현상을 발생시키는 것으로 보고된 바 있다.[16] 또한 셀룰로오스는 강알칼리 조건에

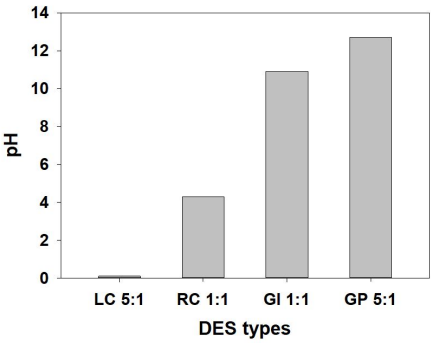

Fig. 1. pH values of four types of deep eutectic solvents.

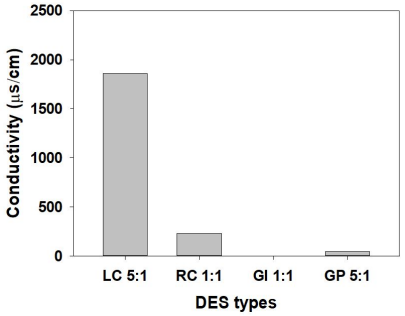

Fig. 2. Conductivity of four types of deep eutectic solvents.

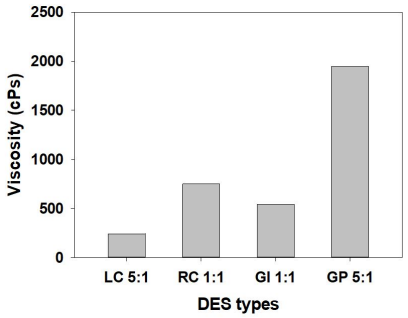

Fig. 3. Viscosity of four types of deep eutectic solvents.

서 셀룰로오스의 알칼리 가수 분해(peeling-off 반응)나 다크닝 반응이 발생할 수 있다.[17] 따라서 강알칼리 기반의 공융용매 처리 시 주의를 기울일 필요가 있다.

전기전도도의 경우에는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 LC 5:1(1859 μs/cm), RC 1:1(231 μs/cm), GP 5:1(46.1 μs/cm), GI 1:1(3 μs/cm) 순으로 유기산 기반의 공융용매의 전기전도도가 가장 높게 나타났다. DES의 전기전도도가 높으면 처리 과정 동안 더 많은 이온을 제공하여 리그닌의 추출 효율을 개선시킬 수 있다.[18] 실제로 이전 연구 결과[8]에 의하면 전기전도도가 높은 공융용매를 처리한 경우의 리그닌 표준물질의 추출 효율이 상대적으로 높게 나타났다.

공융용매는 물이나 다른 유기용매들에 비해 상대적으로 높은 점성을 가지고 있어 유동성에 제한이 있어 공융용매의 적용 시 단점으로 작용한다.[18,19] 따라서 공융용매의 점도는 리그노셀룰로오스 바이오매스의 추출, 분리 시 중요한 영향인자로 작용할 수 있다. 각 공융용매의 점도는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 GP 5:1(1,944 cPs), RC 1:1(748.3 cPs), GI 1:1(540 cPs), LC 5:1(241.7 cPs) 순으로 유기산 기반 공융용매의 용매 유동성이 가장 높았으며, 알칼리 무기염 기반 공융용매(GP 5:1)의 유동성이 가장 낮은 것으로 확인되었다. 공융용매의 점도는 유동성뿐만 아니라 용매의 전기전도도에도 영향을 미칠 수 있는데 공융성 시약의 이온 크기나 수소결합 강도에 따라 달라지기는 하지만, 대체로 공융용매의 점도는 전기전도도에 반비례하는 경향을 가진다.[20-23] Hansen 등은 공융성 시약의 이온 크기, 수소결합 세기, 점도 등에 따라 공융용매의 전기전도도가 달라진다고 보고한 바 있다.[23]

3.2 온도에 따른 공융용매 특성

적용 온도에 따른 각 공융용매의 특성 변화를 살펴보기 위해 온도 조건에 따른 4종의 pH, 전기전도도, 점도의 변화를 분석한 결과를 Figs. 4-6에 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 페놀류 기반 공융용매(RC 1:1)의 경우 60℃ 이상이 온도에서 pH가 소폭 감소한 것을 제외하고 모두 그 변화가 미미하여 온도 증가에 따른 pH 변화는 발생하지 않는 것으로 나타났다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 온도가 증가할수록 각 공융용매의 전기전도도는 증가하였으며, 각 공융용매별 온도 증가에 따른 전기전도도 증가율은 LC 5:1, RC 1:1, GP 5:1, GI 1:1 순으로 유기산 기반 공융용매의 전기전도도 증가율이 가장 높게 나타났다. 이와 같은 공융용매의 전기전도도 증가는 온도 증가에 의해 분자 충돌(molecular collision)이 증가한 결과에 기인한 것으로 온도 증가 및

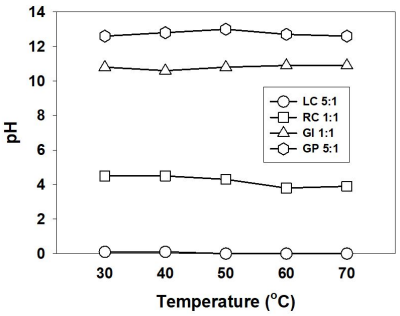

Fig. 4. Effect of temperature on the pH of four types of deep eutectic solvents.

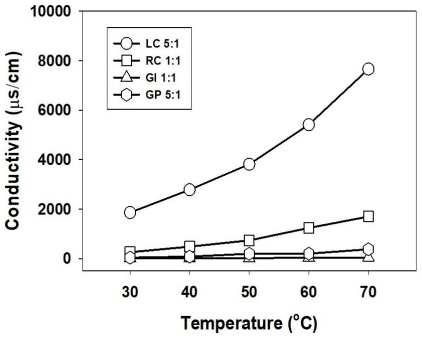

Fig. 5. Effect of temperature on the conductivity of four types of deep eutectic solvents.

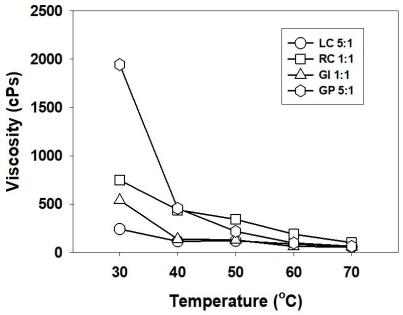

Fig. 6. Effect of temperature on the viscosity of four types of deep eutectic solvents.

극초단파 조사에 의해 공융용매의 전기전도도 증가가 가능하다고 보고된 바 있으며,[18] Al-Murshedi 등의 연구[24]에서도 온도 증가에 따라 공융용매의 전기전도도가 증가함을 확인한 바 있다. 따라서 공융용매 처리 시 온도를 증가시키면 리그노셀룰로오스의 반응 효율 개선이 가능할 것으로 판단된다.

온도 증가에 따른 각 공융용매의 점도 변화는 Fig. 6에서 볼 수 있다. 그림에서 보는 바와 같이 온도가 증가함에 따라 공융용매의 점도는 모두 두드러지게 감소하여, 4종의 공융용매 모두 70℃ 이상의 온도에서 우수한 유동성을 가질 것으로 예상된다. 이와 같은 결과는 Al-Murshedi 등의 연구[24]와도 일치한다. 따라서 공융용매를 이용한 리그노셀룰로오스 추출 온도는 각 공융용매의 온도에 따른 점도 변화를 고려하여 70℃ 이상에서 사용하는 것이 적합할 것으로 판단된다.

3.3 물의 혼합비율에 따른 공융용매 특성

적용 온도에 따른 각 공융용매의 특성 변화를 살펴보기 위해 온도 조건에 따른 4종의 pH, 전기전도도, 점도의 변화를 분석한 결과를 Figs. 7-9에 나타내었다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 유기산 기반 공융용매인 LC 5:1의 경우 물의 혼합률이 증가함에 따라 pH가 소폭 증가한 반면, RC 1:1, GI 1:1, GP 5:1 등은 물을 혼합하였을 때 소폭 감소하는 경향을 보였으나 그 변화는 미미하였다.

한편 물을 혼합할 경우 각 공융용매의 전기전도도가 급격히 증가하였으며, 물의 혼합비율에 비례하였다. 각 공융용매들의 물의 혼합비율에 따른 증가폭을 살펴보면, 10%의 물을 혼합한 경우 RC 1:1의 전기전도도 증가폭이 가장 높았으며, 이후 GP 5:1, GI 1:1, LC 5:1 순이었다. 이후 20% 이상의 물을 혼합한 경우에는 GP 5:1의 전기전도도 증가폭이 가장 두드러졌으며, RC 1:1, GI 1:1, LC 5:1 순으로 증가하였다. Hu 등[18]은 공융용매 내 수분 함량이 증가하면 전기전도가 높아진다고 보고한 바 있으며, 이와 같은 전기전도도 증가는 반응의 균일성을 개선시킨다고 보고한 바 있다. 그러나 60% 이상의 물을 혼합하면 전해질이 희석되어 오히려 전기전도도가 감소된다고 보고하였다. 따라서 공융용매 적용 시 물의 혼합비율을 달리하여 전기전도도를 제어할 경우 공융용매의 반응성 개선이 가능할 것으로 판단된다.

각 공융용매의 점도는 물을 혼합할 경우 감소하였으며,

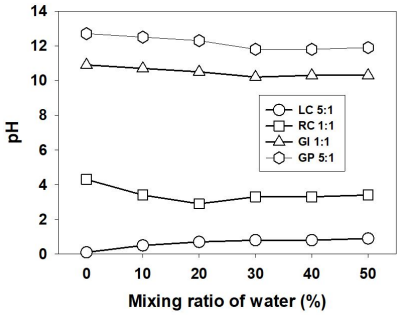

Fig. 7. Effect of mixing ratio of water on the pH of four types of deep eutectic solvents.

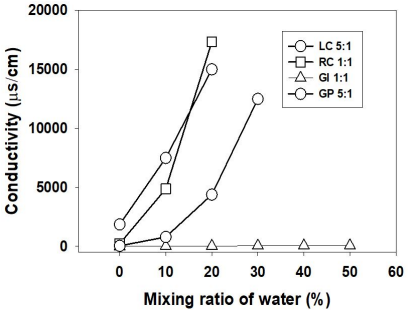

Fig. 8. Effect of mixing ratio of water on the conductivity of four types of deep eutectic solvents.

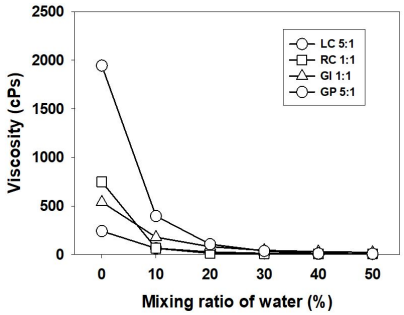

Fig. 9. Effect of mixing ratio of water on the viscosity of four types of deep eutectic solvents.

감소폭은 물의 혼합비율에 비례하였다(Fig. 9). 특히 40% 이상의 물을 혼합한 경우 각 공융용매의 점도가 크게 저하되어 각 공융용매의 유동성이 개선됨을 확인하였다. 이와 같은 결과는 Al-Murshedi등의 연구[24]와도 일치한

다. 그러나 물을 혼합하면 공융성 시약 간의 상호작용(수소결합 등)에 영향을 미칠 수 있어 리그노셀룰로오스의 추출 효율에 영향을 미칠 수 있으므로 이를 고려하여 물을 혼합해 주어야 할 필요가 있다. 실제로 공융용매에 물을 혼합할 경우 공융성 시약 간의 상호작용이 저하된다고 보고된 바 있다.[22,24,25)]

4. 결 론

본 연구에서는 바이오매스로부터 리그노셀룰로오스를 추출하기 위해 제조한 유기산 기반 공융용매, 페놀류 기반 공융용매, 알칼리 유기물 기반 공융용매, 알칼리 무기염 기반 공융용매 등 4종의 공융용매의 특성을 분석하고 온도 및 물의 혼합비율에 따른 각 공융용매 특성 변화를 비교 분석하였다. 실험 결과, 각 공융용매의 pH는 공융성 시약의 pH 특성에 영향을 받는 것으로 나타났다. 한편 유기산 기반 공융용매인 LC 5:1의 전기전도도가 가장 높았던 반면 점도는 가장 낮게 나타났으며, 알칼리 무기염 기반 공융용매의 경우에는 가장 점도가 높은 반면, 상대적으로 전기전도도가 낮아 점도와 전기전도도가 반비례하는 것으로 나타났다. 또한 온도가 증가함에 따라 공융용매의 전기전도도가 증가하고 점도는 감소하는 경향을 보였으며, 물의 혼합비율에 따른 변화 역시 이와 유사한 경향을 나타냈다. 이러한 공융성 시약의 조성, 반응온도, 물 첨가 등의 조건에 따른 공융용매의 특성 변화 분석을 통해 리그노셀룰로오스 추출에 적합한 공융용매의 종류 및 적용 조건 탐색이 가능할 것으로 기대된다.

사 사

이 성과는 2019년도 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (NRF-2019R1A2C1009096).

Literature Cited

1. Francisco, M., van den Bruinhorst, A., and Kroon, M. C., New natural and renewable low transition temperature mixtures (LTTMs): Screening as solvents for lignocellulosic biomass processing, Green Chemistry 14:2153-2157 (2012).
2. Kroon, M. C., Francisco, M., and van den Bruinhorst, A., Pretreatment of lignocellulosic biomass and recovery of substituents using natural deep eutectic solvents/compound mixures with low transition temperatures, US patent 14/391,165 (2014).
3. Kumar, A. K., Parikh, B. S., and Pravakar, M., Natural deep eutectic solvent mediated pre-treatment of rice straw: Bioanalytical characterization of lignin extract and enzymatic hydrolysis of pretreated biomass residue, Online version, Environmental Science and Pollution Research (2015).
4. Domínguez de María, P., Recent trends in (ligno)cellulose dissolution using neoteric solvents: Switchable, distillable, and bio-based ionic liquids, Journal of Chemical Technology and Biotechnology 89(1):11-18 (2014).
5. Zhang, Q., Benoit, M., De Oliverial Vigier, K., Barrault, J., and Jérôme, F., Green and inexpensive choline-derived solvent for cellulose decrystallization, Chemistry-A European Journal 18(4):1043-1046 (2012).
6. Jablonský, M., Škulcová, A., Kamenská, L., Vrška, M., and Šima, J., Deep eutectic solvents: Fractionation of wheat straw, BioResoureces 10(4):8039-8047 (2015).
7. Choi, K. H., Lee, C. W., Lee, M. K., and Ryu, J. Y, A study for evaluating applicability of deep eutectic solvent in a lignin extraction, Proceedings of Spring Conference of the Korea Technical Association of the Pulp and Paper Industry, p.22 (2018).
8. Choi, K. H., Lee, C. W., Lee, K. S., and Ryu, J. Y, Exploring deep eutectic solvents for the extraction of lignocellulosic materials (Ⅱ)-Extraction test for lignin- and cellulose-based standard materials-, Journal of Korea TAPPI 53(3):29-35 (2021).
9. Satlewal, A., Agrawal, R., Bhagia, S., Sangoro,

J., and Ragauskas, A. J., Natural deep eutectic solvents for lignoncellulosic biomass pretreatment; Recent developments, challenges and novel opportunities, Biotechnology Advances 36(8):2032-2050 (2018).

10. Omar, K. A. and Sadeghi, R., Physicochemical properties of deep eutectic solvents: A review, Journal of Molecular Liquids 360:119524 (2022).
11. Qin, H., Hu, X., Wang, J., Cheng, J., Chen, L., and Qi, ZS., Overview of acidic deep eutectic solvents on synthesis, properties and applications, Green Energy & Environment 5:8-21 (2020).
12. Torres, P. Balcells, M., Cequier, E., and Canela-Garayoa, R., Effect of four novel bio-based DES (deep eutectic solvents) on hardwood fractionation, Molecules 25(2157):1-14 (2020).
13. Ünlü, A. E. and Takaç, S., Chapter 6. Use of deep eutectic solvents in the treatment of agro-industrial lignocellulosic wastes for bioactive compounds, In Agroecosystems, Larramendy, M. L. (ed.), IntechOpen (2021).
14. Chen, Y. and Mu, T., Application of deep eutectic solvents in biomass pretreatment and conversion, Green Energy & Environment 4:95-115 (2019).
15. Marino, D. D., Stöckmann, D., Kriescher, S., Stiefel, S., and Wessling, M., Electrochemical depolymerisation of lignin in a deep eutectic solvent, Green Chemistry 18:6021-6028 (2016).
16. Suopajärvi, T., Ricci, P., Karvonen, V., Ottolina, G., and Liimatainen, H., Acidic and alkaline deep eutectic solvents in delignification and nanofibrillation of corn stalk, wheat straw, and rapeseed stem residues, Industrial Crops and Products 145:111956 (2020).
17. Fengel, D. and Wegener, G., Chapter 11 Reactions in Alkaline Medium in Wood - Chemistry, Ultrastructure, Reactions, Walter de Gruyer, Berlin, pp. 296-318 (1981).
18. Hu, M., Yu, Y., Li, X., Wang, X., and Liu, Y., The dawn of aqueous deep eutectic solvents for lignin extraction, Green Chemistry 25: 10235-10262 (2023).
19. Rashid, T., Sher, F., Rasheed, T., Zafar, F., Zhang, S., and Murugesan, T., Evaluation of current and future solvents for selective lignin dissolution-A review, Journal of Molecular Liquids 321:114577 (2021).
20. Zaidi, W., Timperman, L., and Anouti, M., Deep eutectic solvent based on sodium cation as an electrolyte for Supercapacitor application, RSC Advances 4(86):4547-45652 (2014).
21. Ismail, H. K., Alesary, H. F., Al-Murshedi, A., and Kareem, J. H., Ion and solvent transfer of polyaniline films electrodeposited from deep eutectic solvents via EQCM, Journal of Solid State Electrochemistry 23(11):3107-3121 (2019).
22. Shah, D. and Mjalli, F. S., Effect of water on the thermo-physical properties of Reline: An experimental and molecular simulation based approach, Physical Chemistry Chemical Physics 16(43):23900-23907(2014).
23. Hansen, B. B., Horton, A., Chen, B., Poe, D., Zhang, Y., Spittle, S., Klein, J., Adhikari, L., Zelovich, T., Doherty, B. W., Gurkan, B., Maginn, E., Ragauskas, A., Dadmun, M., Zawodzinski, T., Baker, G. A., Tuckerman, M., Savinell, R. F., and Sangoro, J. R., Deep Eutectic Solvents: A Review of Fundamentals and Applications, Chemical Reviews 121(3):1232-1285 (2021).
24. Al-Murshedi, A., Y. M., Alesary, H. F., and Al-Hadrawi, R., Thermophysical properties in deep eutectic solvents with/without water, Journal of Physics: Conference Series 1294(5): 052041 (2019).
25. Hammond, O. S., Bowron, D. T., and Edler, K. J., The Effect of Water upon Deep Eutectic Solvent Nanostructure: An Unusual Transition from Ionic Mixture to Aqueous Solution, Angewandte Chemie International Edition 56(33):9627-9997 (2017).