

УДК 541.135

ЭЛЕКТРОЛИТЫ ДЛЯ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА НА ОСНОВЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ: РАСТВОРЫ БРОМИДА 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ В АЦЕТОНИТРИЛЕ

© 2009 Ю. В. Ворошилова, Е. А. Дахова, О. Н. Калугин

Представлены результаты кондуктометрического исследования бромида 1-бутил-3-метилимидазолия (BMIMBr) в ацетонитриле в интервале температур 5–55°C. По экспериментальным кондуктометрическим данным с помощью уравнения Ли-Уитона определены значения предельных молярных электрических проводимостей и констант ионной ассоциации BMIMBr. Установлено, что изученный электролит в ацетонитриле характеризуется незначительной ассоциацией и слабой сольватацией ионов.

Ключевые слова: ацетонитрил, бромид 1-бутил-3-метилимидазолия, электропроводность, ассоциация, ионные жидкости.

Введение

Ионные жидкости (ИЖ) представляют собой новый класс низкотемпературных расплавов солей ($t_{пл} < 100^\circ\text{C}$), состоящих, как правило, из большого органического катиона и неорганического аниона. Благодаря своим уникальным свойствам – высокой электрохимической и термической стабильности, низкому давлению паров, высокой электрической проводимости – ИЖ широко используются как растворители, экстрагенты, катализаторы и каталитические среды [1]. Кроме того, ИЖ состоят практически из свободных носителей заряда, что делает особенно интересным их применение в индивидуальном виде и в виде смесей с апротонными диполярными растворителями в электрохимии в качестве электролитов для химических источников тока и суперконденсаторов [2].

Таким образом, актуальным является экспериментальное исследование транспортных свойств и состояния ионной подсистемы в смесях на основе ИЖ и неводных растворителей. Наиболее известными ИЖ являются ИЖ на основе катиона имидазолия. В частности, ИЖ состава RMIMX (R: CH_3- , C_2H_5- , C_4H_9- ; X: TFSI^- , BF_4^- , PF_6^- , Br^-) используются в химических источниках тока, электрокаталитических процессах, а также в процессах электроосаждения и очистки металлов [2]. В настоящей работе изучена электропроводность (ЭП) и ассоциация растворов бромида 1-бутил-3-метилимидазолия ($t_{пл} \approx 65 - 76^\circ\text{C}$ [3]) в ацетонитриле (АН) в области концентраций ИЖ $2 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³ при температурах 5, 15, 25, 35, 45 и 55°C. Структура иона BMIM^+ , полученная нами в результате квантово-химических расчетов с использованием программного пакета Gaussian'03W [4] на уровне B3LYP/cc-pVTZ, показана на рис. 1.

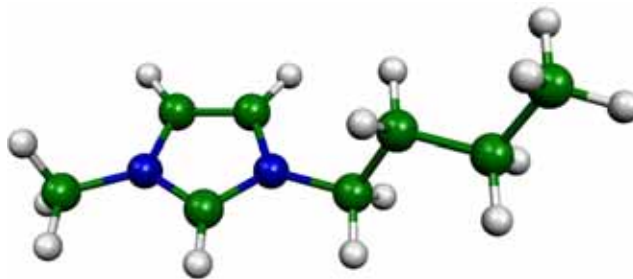


Рис. 1. Структура катиона BMIM^+ по результатам квантово-химического моделирования

Экспериментальная часть

BMIMBr получали по методике микроволнового синтеза [5] с использованием многомодовой микроволновой системы Mags, производства SEM, США, с выходом 91%. Качество полученной ИЖ было подтверждено методом ^1H ЯМР. Методика [5] позволяет получить BMIMBr с температурой плавления 74.6 °C, что соответствует наиболее чистым образцам [3].

Качество АН контролировали методом ^1H ЯМР и по удельной ЭП ($\kappa_{25} = (4 \div 6) \cdot 10^{-7}$ См·см⁻¹, что согласуется с литературными данными [6]). Пятнадцать растворов для измерения ЭП гото-

вили разбавлением по массе с использованием предварительно осушенных ИЖ и АН. Сопротивление растворов измеряли с помощью цифрового автоматического моста переменного тока LCR 821 на частоте 1 кГц (с точностью 0.1%). Кондуктометрические ячейки калибровали по водным растворам KCl по стандартной методике [7]. Термостатирование ячеек осуществляли в водных термостатах с точностью $\pm 0.01^\circ\text{C}$.

Обсуждение результатов

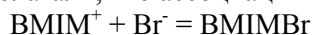
Обработку кондуктометрических данных проводили с использованием нелинейного метода наименьших квадратов путем минимизации суммы квадратов отклонений теоретически рассчитанных значений ЭП от экспериментальных [8]:

$$Q = \sum_{j=1}^n \left[\Lambda_j^{\text{exp}} - \Lambda_j^{\text{th}}(c_{st}; \Lambda_0, K_a, R) \right]^2 \Rightarrow \min ,$$

где Λ_j^{exp} – экспериментальное значение молярной ЭП для j -го раствора, Λ_j^{th} – теоретически рассчитанное, c_{st} – стехиометрическая концентрация электролита, Λ_0 – предельная молярная ЭП, K_a – константа ассоциации, R – параметр наибольшего сближения ионов.

Для описания концентрационной зависимости ЭП полученных кондуктометрических данных использовали уравнение Ли-Уитона, как наиболее теоретически обоснованное уравнение для описания ЭП разбавленных растворов электролитов [9, 10], учитывали уравнение материального баланса и закон действующих масс. Для коэффициентов активности использовали второе приближение теории Дебая-Хюккеля с параметром наибольшего сближения R , равным сумме радиусов катиона и аниона: $R = R_+ + R_- = 4.02 \text{ \AA} + 1.96 \text{ \AA} = 5.98 \text{ \AA}$ [11, 12].

При проведении расчетов предполагали, что ассоциация идет с образованием ионных пар:



При обработке кондуктометрических данных использовали значения вязкости и диэлектрической проницаемости АН, приведенные в работе [13].

Результаты определения значений Λ_0 , $\lg K_a$ представлены в таблице 1.

Из полученных результатов можно сделать вывод, что значения Λ_0 монотонно возрастают с увеличением температуры. Как видно из таблицы, BMIMBr в АН характеризуется незначительной ассоциацией, возрастающей с ростом температуры.

На рис. 2(а) представлена температурная зависимость квадратичного потенциала d_{\pm} , рассчитанного по методике [14]. Как видно из рис. 2(а), значения d_{\pm} отрицательны. Это говорит об энергетически более выгодном существовании в растворе ионных пар по сравнению с ионами за счет специфических ион-молекулярных взаимодействий. С ростом температуры вклад короткодействующих взаимодействий незначительно уменьшается, что способствует возрастанию константы ионной ассоциации.

Таблица 1. Значения предельной молярной электропроводности Λ_0 (См·см²/моль) и константы ассоциации $\lg K_a$ ($[K_a] = \text{дм}^3/\text{моль}$), полученные в результате оптимизации кондуктометрических экспериментальных данных и дисперсия аппроксимации σ_{Λ} (См·см²/моль).

t, °C	Λ_0	$\lg K_a$	σ_{Λ}
5	144.1±0.3	1.41±0.04	0.5
15	160.7±0.3	1.43±0.03	0.5
25	177.3±0.3	1.42±0.03	0.6
35	194.6±0.3	1.44±0.03	0.6
45	211.9±0.3	1.46±0.03	0.5
55	230.1±0.4	1.47±0.03	0.7

На основании литературных данных по предельной молярной проводимости Br^- в АН при 25°C [15] нами были рассчитаны значения эффективных стоковских радиусов R_{st} [16] и толщина эффективной сольватной оболочки для BMIM^+ , как разность R_{st} и R_+ , при температурах 5–55°C. Зависимость толщины эффективной сольватной оболочки катиона BMIM^+ от температуры представлена на рис. 2(б).

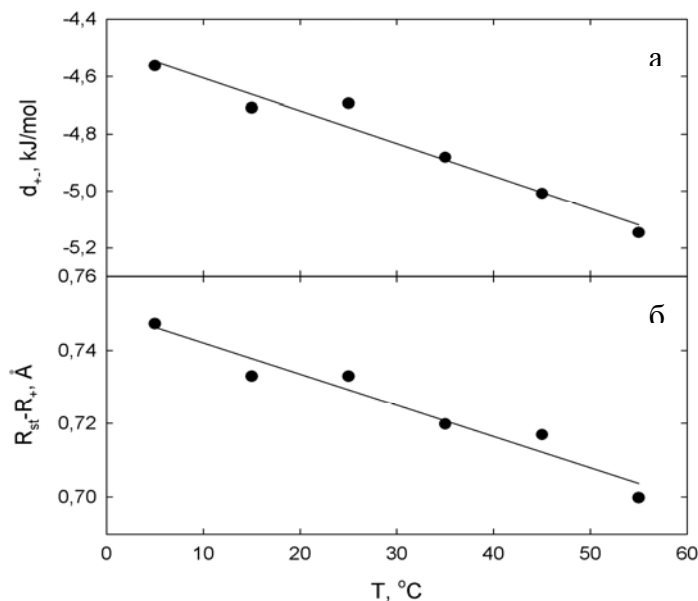


Рис. 2. Зависимость квадратичного потенциала d_{\pm} (а) и толщины эффективной сольватной оболочки катиона VMIM^+ (б) от температуры.

Значения эффективной толщины сольватной оболочки VMIM^+ чрезвычайно малы (не превышают 0.8\AA .) и почти на порядок меньше эффективного диаметра молекулы растворителя. Это указывает на то, что в АН VMIM^+ движется практически несольватированным.

Авторы благодарят сотрудников отдела химии гетероциклических соединений ГНУ «НТК «Институт монокристаллов» Н.Ю. Горобца, С.А. Ермолаева и К.С. Остроя за синтез ионной жидкости для данного исследования.

Литература

1. Endres F., El Abedin Sh.Z. Air and water stable ionic liquids in physical chemistry // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2006. – Vol 8 – P. 2101-2116.
2. Лебедева О.К., Культин Д.Ю., Кустов Л.М., Дунаев С.Ф. Ионные жидкости в электрохимических процессах // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. об-ва им. Д.И. Менделеева)* – 2004. – Т. XLVIII. – №6 – С. 59-73.
3. Ramenskaya L.M., Grishina E.P., Pimenova A.M., Gruzdev M.S. The influence of water on physicochemical characteristics 1-butyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquid // *Rus. J. Phys. Chem. A.* – 2008. – Vol. 82. – № 7. – P. 1098-1103.
4. Gaussian 03, Revision B.01, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 2003.
5. Deetlefs M., Seddon K.R. Improved preparation of ionic liquids using microwave irradiation // *Green Chemistry.* – 2003. – Vol. 5. – P. 181-186
6. Evans D., Zawoyski C., Kay R. The conductance of the symmetrical tetraalkylammonium halides and picrates in acetonitrile at 25°C // *J. Phys. Chem.* – 1965. – Vol. 69. – № 11. – P. 3878-3885.

7. Barthel J., Feuerlein F., Neueder R., Wachter R. Calibration of conductance cells at various temperatures // J. Sol. Chem. – 1980. – V. 9. – No. 3. – P. 209-219.
8. Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. Некоторые вопросы обработки кондуктометрических данных. Алгоритм оптимизации для симметричных электролитов // Журн. общей химии. – 1989. – Т. 59. – № 7. – С. 1628-1633.
9. Lee W.H., Wheaton R.J. Conductance of symmetrical, unsymmetrical and mixed electrolytes. Part 1. – Relaxation terms // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. – 1978. – Vol. 74. – No. 4. – P. 743-766.
10. Lee W.H., Wheaton R. J. Conductance of symmetrical, unsymmetrical and mixed electrolytes. Part 2. – Hydrodynamic terms and complete conductance equation // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. – 1978. – Vol. 74. – No. 8. – P. 1456-1482.
11. Ворошилова Ю.В., Калугин О.Н., Артемкина Ю.М., Щербаков В.В., Плешкова Н.В., Седдон К.Р. Ионные жидкости на основе 1-алкил-3-метилимидазолия как среды для электрохимических процессов и устройств // Вестник Черновецкого университета. – 2008. – № 401. – С. 11-13.
12. Bartel J., Gores H.J., Schmeer G., Wachter R. Non-aqueous electrolyte solution in chemistry and modern technology // Phys. and Inorg. Chem. – 1983. – Vol. 111 – P. 33-144.
13. Barthel J., Wachter R., Gores H.-J. Modern aspects of electrochemistry. – No. 13. New York: Plenum Press, 1979. – P. 1-79.
14. Kalugin O.N., Gubsky S.M., Vyunnik I.N., Grigo M., Saendig R. Temperature dependence of the square-mound potential for 1:1 electrolytes in acetone, dimethyl sulphoxide and alcohols // J. Chem. Soc., Faraday Trans. – 1991. – Vol. 87. – P. 63-71.
15. Schmelzer N., Einfeldt J., Grigo M. Vergleichende Untersuchungen zum Verhalten einiger Ionen in aprotischen protophoben Lösungsmitteln anhand von Leitfähigkeitsmessungen // Wiss. Z. Uni, Rostock. N–Ruhe 39. – 1990. – V.5. – S.41–78.
16. Калугин О.Н. Динамика сольватированного иона в бесконечно разбавленном растворе: от феноменологии до микроскопического описания // Вестник Харьковского университета. – 2002. – № 573, Химия. – Вып. 9 (32). – С. 13-45.

Поступила в редакцию 19 августа 2009 г.

Ю. В. Ворошилова, К. А. Дахова, О. М. Калугин. Электролиты для химических источников тока на основе ионных жидкостей: растворы бромидов 1-бутил-3-метилимидазолия в ацетонитриле.

Наведено результати кондуктометричного дослідження бромиду 1-бутил-3-метилимидазолю (BMIMBr) в ацетонітрилі в інтервалі температур 5–55°C. За експериментальними кондуктометричними даними за допомогою рівняння Лі-Уїтона визначені значення граничних молярних електричних провідностей і констант іонної асоціації BMIMBr. Встановлено, що досліджений електроліт в ацетонітрилі характеризується незначною асоціацією та слабкою сольватацією іонів.

Ключові слова: ацетонітрил, бромід 1-бутил-3-метилимидазолю, електропровідність, асоціація, іонні рідини.

Iu. V. Voroshylova, E. A. Dakhova, O. N. Kalugin. Electrolytes for chemical current sources based on ionic liquids: 1-butyl-3-methylimidazolium bromide solutions in acetonitrile.

The results of conductometric investigation of 1-butyl-3-methylimidazolium bromide (BMIMBr) solutions in acetonitrile over the temperature range 5-55°C are presented. By using Lee- Wheaton equation the limiting molar conductivities and constants of ionic association were determined from experimental conductivity data. It was established that the studied electrolyte in acetonitrile is characterized by low association and weak solvation of the ions.

Key words: acetonitrile, 1-butyl-3-methylimidazolium bromide, conductance, association, ionic liquids.

Kharkov University Bulletin. 2009. №870. Chemical Series. Issue 17(40).