

研究论文

含氯化镁的类离子液体结构和物理化学性质

王怀有¹, 景 燕¹, 吕学海², 尹 刚², 王小华^{1,2}, 姚 颖¹, 贾永忠¹

(¹ 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008; ² 青海省安全生产科学技术中心, 青海 西宁 810008)

摘要: 合成了一种无色、透明、均一的氯化胆碱-尿素-氯化镁类离子液体。采用傅里叶红外光谱仪初步解析了类离子液体的结构。利用电导率仪、旋转式黏度计和密度计等仪器分别测定了该类离子液体的电导率、黏度和密度, 并得出了其随温度和组成的变化关系。根据物理化学性质与温度的关系计算了 Gibbs 自由能、焓变和熵变等热力学数据。同时测定了类离子液体的循环伏安曲线并分析了其电化学行为。

关键词: 类离子液体; 黏度; 电导率; 密度

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2011.z2.004

中图分类号: TQ 150.1; O 646

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2011) S2-021-05

Structure and physico-chemical properties of ionic liquid containing magnesium chloride

WANG Huaiyou¹, JING Yan¹, LÜ Xuehai², YIN Gang²,

WANG Xiaohua^{1,2}, YAO Ying¹, JIA Yongzhong¹

(¹ Qinghai Institute of Salt Lakes, Xining 810008, Qinghai, China;

² Qinghai Security Science and Technology Centre, Xining 810008, Qinghai, China)

Abstract: A homogeneous, colorless ionic liquid analogous containing magnesium chloride is reported. The structure of the ionic liquid analogous is preliminary investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). The physico-chemical properties of ionic liquid analogous of choline chloride-urea-MgCl₂ such as viscosity, conductivity, density and CV are measured as a function of temperature at atmospheric pressure. The thermal expansion coefficients, the molar Gibbs energy of activation for viscous flow, the molar enthalpy of activation and the molar entropy of activation for viscous flow have been calculated.

Key words: ionic liquid analogous; viscosity; conductivity; density

引 言

离子液体由于其优异的物理化学性质, 如高电导率、低黏度、宽的电化学窗口、无毒和低蒸气压等受到广泛关注^[1-3]。最近几年, Abbott 等^[4-6]发现了一类含有氯化胆碱 (ChCl) 的低共熔溶剂。

这类低共熔溶剂具有低黏度、高电导率、无毒等与离子液体性质相似的物理化学性质, Abbott 称之为类离子液体, 如 ChCl/urea^[7]、ChCl/EG^[8] 和 ChCl/GI^[9] 类离子液体。这些类离子液体由于对水和空气稳定, 具有低黏度、高电导率等优点而应用于金属及金属合金的电沉积研究。Abbott 等^[4]合

2011-10-31 收到初稿, 2011-11-30 收到修改稿。

联系人: 贾永忠。第一作者: 王怀有 (1985—), 男, 硕士。

项目基金: 国家重点基础研究发展计划前期项目 (2010CB635100); 国家自然科学基金项目 (201073217)。

Received date: 2011-10-31.

Corresponding author: Dr. JIA Yongzhong, yongzhongjiaqh@yahoo.com.cn

Foundation item: supported by the National Basic Research Program of China (2010CB635100) and the National Natural Science Foundation of China (201073217).

成了 $\text{ChCl}/\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 类离子液体并从该类离子液体中成功电沉积出 Cr 金属单质。Whitehead 等^[10]从 ChCl-EG-ZnCl_2 中电沉积锌并深入地研究了锌的电沉积形貌及电极种类对锌沉积的影响。Popescu 等^[11]和 Abbott 等^[12]研究了 ChCl-urea-CuCl_2 类离子液体的基本性质,对铜的电沉积进行了探索。但是含镁的类离子液体尚未见报道。本文合成了一种含氯化镁的无色、透明、均一的类离子液体,解析了其结构;同时测定其物理化学性质并计算该类离子液体的热力学数据;测定了其循环伏安 (CV) 曲线并研究了其电化学行为。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

氯化胆碱 (ChCl), 国药集团化学试剂有限公司; 尿素 (urea), 天津市红岩化学试剂厂; 氯化镁 (MgCl_2), 天津市科密欧化学试剂有限公司。

NEXUS 傅里叶红外光谱仪 (美国热电尼高力仪器公司); DDSJ-318 电导率仪 (上海精密科学仪器有限公司); NDJ-1 旋转式黏度计 (上海越平科学仪器有限公司); 标准比重计 (日本计量器工业株式会社); CS310 电化学工作站 (武汉科思特仪器有限责任公司)。

1.2 氯化胆碱-尿素-氯化镁类离子液体的制备

称取摩尔比为 1 : 2 的氯化胆碱和尿素于圆底烧瓶中, 80°C 下加热搅拌直至为无色透明的液体。之后按不同摩尔比合成氯化镁含量不同的类离子液体。

2 结果分析与讨论

2.1 结构分析

结构分析采用傅里叶红外光谱仪, 溴化钾压片, 用液膜法测定了类离子液体的红外谱图。红外光谱用来研究分子中不同基团之间的相互作用, 分析和确定物质结构。图 1 为 ChCl-urea-MgCl_2 类离子液体的傅里叶红外光谱。

由图可知, $3000 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$ 的宽峰说明在该类离子液体中形成了大量的氢键, 形成的氢键可能有 $\text{N-H} \cdots \text{N}$ 和 $\text{N-H} \cdots \text{O}$ 。 1672.38 cm^{-1} 和 1617.26 cm^{-1} 处的峰说明在该体系中形成了 $\text{H-O} \cdots \text{H}$ 氢键。氯化胆碱在 955.31 cm^{-1} 的 C—C 键的振动吸收峰并没有明显的变化, 说明液体中存在 Ch^+ 。氯化胆碱在该类离子液体中可能存在和其他

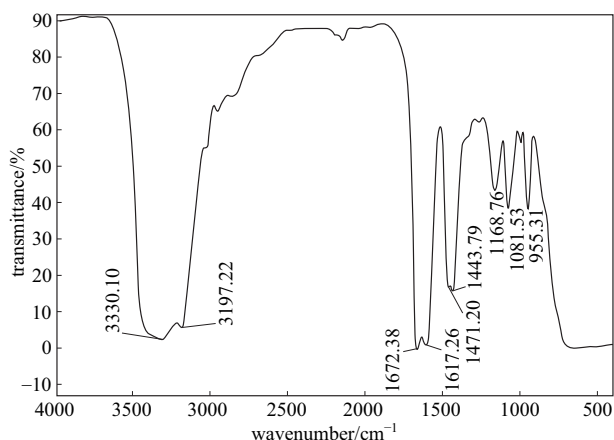
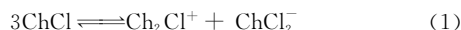


图 1 ChCl-urea-MgCl_2 类离子液体的傅里叶红外光谱图

Fig. 1 FTIR spectra of ChCl-urea-MgCl_2 ionic liquid analogous (molar ratio 1 : 2 : 0.1)

非水溶液中一样的反应^[13-14]



2.2 类离子液体黏度分析

黏度是离子液体一个非常重要的物化性质, 并且黏度越低越好。一般认为离子液体的黏度由范德华力、氢键和库仑力决定。

图 2 为离子液体的黏度随温度和组成的变化。从图中可以看出该类离子液体的黏度随温度的升高而降低; 随氯化镁含量的增加而增加。这是因为随着氯化镁含量的增加, 在离子液体中形成更多镁配合物, 从而影响了离子的移动速率, 进而增大了离子液体的黏度。与 $\text{ChCl-Urea}^{[7]}$ 离子液体相比, ChCl-urea-MgCl_2 离子液体的黏度略大于前者。与 $\text{ChCl-CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^{[4]}$ 离子液体相比, ChCl-urea-MgCl_2 离子液体的黏度明显减小。

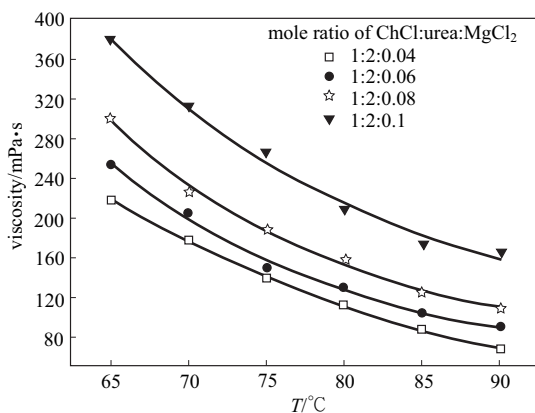


图 2 ChCl-urea-MgCl_2 类离子液体的黏度随温度和组成的变化

Fig. 2 Viscosities of ChCl-urea-MgCl_2 ionic liquid analogous as function of temperature and composition

黏度随温度的变化可由式（2）计算^[15]

$$\ln\eta=\ln\eta_0+\frac{E_\eta}{RT}\tag{2}$$

式中 η 为黏度， η_0 为常数， E_η 为黏度活化能， R 为气体常数。根据式（2）和图 2 数据计算得到的黏度活化能及其相关系数见表 1。

表 1 类离子液体的黏度活化能 (E_η) 和电导率活化能 (E_A) 及相关系数 (r)

Table 1 Activation energies for viscous flow (E_η), conductivity (E_A) and coefficients of correlation (r)

Mole ratio of ChCl/urea/MgCl ₂	E_η /kJ·mol ⁻¹	r	E_A /kJ·mol ⁻¹	$-r$
1 : 2 : 0.04	2.408	0.9653	1.979	0.9984
1 : 2 : 0.06	2.193	0.9974	2.261	0.9986
1 : 2 : 0.08	1.948	0.9980	2.268	0.9984
1 : 2 : 0.1	1.712	0.9911	2.375	0.9987

离子液体的黏度受温度的影响很大，同时表现出 Arrhenius 行为。为了更好地理解黏度，黏度的一些热力学数据可由式（3）计算^[16-17]得到

$$\eta=\frac{hN_A}{V}\exp\left(\frac{\Delta G^*}{RT}\right)\tag{3}$$

式中 η 为黏度， N_A 是阿伏伽德罗常数， h 为普朗克常量， V 为离子液体的摩尔体积（可由摩尔质量和密度计算得出）， ΔG^* 为黏度的摩尔 Gibbs 活化能。结合式（4）

$$\Delta G^*=\Delta H^*-T\Delta S^*\tag{4}$$

可得到式（5）

$$\ln\left(\frac{\eta V}{hN_A}\right)=\frac{\Delta H^*}{RT}-\frac{\Delta S^*}{R}\tag{5}$$

由黏度和密度数据， $\ln(\eta V/hN_A)$ 对 $1/T$ 作图可以得到熵变 (ΔH^*) 和焓变 (ΔS^*)，再根据式（4）计算得到 ΔG^* 。温度为 80℃ 时，类离子液体的热力学数据见表 2。

表 2 类离子液体的热力学函数及相关系数

Table 2 Thermodynamic functions of activation of viscous flow and coefficients of correlation

Mole ratio of ChCl/urea/MgCl ₂	ΔH^* /kJ·mol ⁻¹	$T\Delta S^*$ /kJ·mol ⁻¹	ΔG^* /kJ·mol ⁻¹	r
1 : 2 : 0.1	59.902	-84.489	144.391	0.9911

2.3 类离子液体的电导率

离子液体的电导率和黏度通常呈相反关系，所以低黏度的离子液体有高的电导率。一些研究者认为低共熔离子液体有高的电导率，这是因为在这种

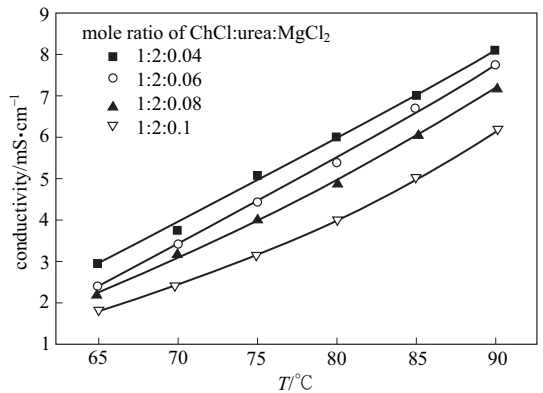


图 3 ChCl-urea-MgCl₂ 类离子液体的电导率随温度和组成的变化

Fig. 3 Conductivity of ChCl-urea-MgCl₂ ionic liquid analogous as function of temperature and composition

离子液体中粒子能够自由移动。图 3 为类离子液体的电导率随温度和组成的变化曲线。

由图 3 可知，离子液体的电导率随温度的升高而增大，随氯化镁含量的增加而降低。在所测量的温度范围内，离子液体的电导率为 1.83~8.11 mS·cm⁻¹，最大值为 8.11 mS·cm⁻¹。并与离子液体 ChCl/urea^[7]、ChCl/ethylene glycol^[8]、ChCl/GI^[9] 和 phosphonium-based ionic liquids analogous^[18] 的电导率相近。与黏度类似，离子液体的电导率符合式（6）^[15]

$$\ln\sigma=\ln\sigma_0-\frac{E_A}{RT}\tag{6}$$

式中 σ 为电导率， σ_0 为常数， E_A 为电导率活化能， T 为温度， R 为气体常数。代入电导率数据得到的 E_A 和相关系数见表 1。

2.4 密度的测定

图 4 为类离子液体的密度随温度和组成的变化关

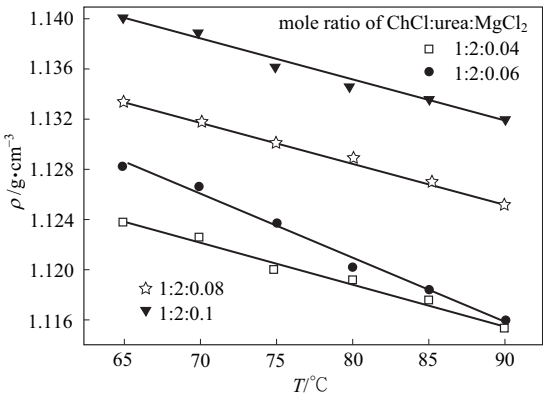


图 4 ChCl-urea-MgCl₂ 类离子液体的密度随温度和组成的变化

Fig. 4 Densities of ChCl-urea-MgCl₂ ionic liquid analogous as function of temperature and composition

系, 由图可知, 密度和温度呈线性关系并符合式(7)^[18]

$$\rho = at + b \quad (7)$$

式中 ρ 为密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; t 为时间, $^{\circ}\text{C}$; a 和 b 为与离子液体种类有关的常数。

对于所研究的体系, 在测量的温度范围内密度为 $1.1238 \sim 1.1321 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 在所测的温度范围内离子液体的密度变化并不大, 与文献报道一致^[8]。

2.5 循环伏安曲线分析

含有镁的类离子液体一个很重要的应用是镁的电沉积研究, 循环伏安曲线是研究金属电沉积的一种重要有效的方法和手段。本文采用三电极体系, 以 Pt 为工作电极和参比电极, Ag 为对电极测量了该体系的循环伏安曲线如图 5 所示。

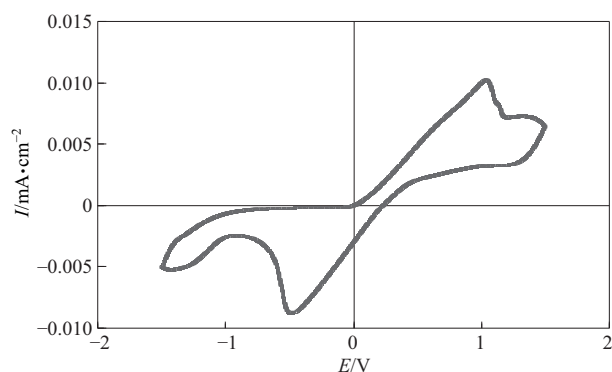


图 5 类离子液体在 90°C 、 $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 扫描速率下的循环伏安曲线

Fig. 5 CV curves of ionic liquids analogous at 80°C , scanning rate of $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

由图 5 可知, 类离子液体在 -0.5 V 附近有一个明显的还原峰, 可能是 Mg^{2+} 的还原峰; 在 1.1 V 附近有一个明显的氧化峰, 可能是镁的溶出峰。氧化还原电位不相等并相差很大, 说明类离子液体中镁的氧化还原反应为非可逆氧化还原反应。从循环伏安曲线可以初步认为镁可能在该类离子液体中沉积得到。

3 结 论

本文合成了一种无色、透明和均一的类离子液体。利用傅里叶红外光谱仪测定了其结构, 并测定了该类离子液体的物理化学性质; 采用电化学工作站测定了其循环伏安曲线。得出主要结论如下。

(1) 红外光谱表明该类离子液体存在大量的

氢键, 如 $\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}$ 、 $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ 和 $\text{H}-\text{O} \cdots \text{H}$ 氢键。

(2) 该体系为低黏度、高电导率 (最高 $8.11 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$) 的类离子液体。黏度随温度的升高而降低, 随氯化镁含量的增加而增加; 电导率随温度的升高而增大, 随氯化镁含量的增加而减小。此体系的密度随温度变化不大, 但随温度的升高而减小。

(3) 循环伏安曲线显示在 -0.5 V 附近有还原峰可能是镁的还原峰, 在 1.1 V 附近有氧化峰。镁的氧化还原为不可逆氧化还原。

References

- [1] Wasserscheid P, Welton T. *Ionic Liquids in Synthesis* [M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2003
- [2] Parvulescu V I, Hardacre C. *Catalysis in ionic liquids* [J]. *Chem. Re.*, 2007, **107**: 2615-2665
- [3] Abbott A P, McKenzie K J. Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2006, **8**: 4265-4279
- [4] Abbott A P, Glen C, Davies D L, Rasheed R K. Ionic liquid analogues formed from hydrated metal salts [J]. *Chem. Eur. J.*, 2004, **10**: 3769-3774
- [5] Abbott A P, Harris R C, Ryder K S. Application of hole theory to define ionic liquids by their transport properties [J]. *J. Phys. Chem. B*, 2007, **111**: 4910-4913
- [6] Abbott A P, Katy G, McKenzie C J, Ryder K S. Electrodeposition of zinc-tin alloys from deep eutectic solvents based on choline chloride [J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2007, **599**: 288-294
- [7] Abbott A P, Capper G, Davies D L, Rasheed R K, Tambyrajah V. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures [J]. *Chem. Commun.*, 2003, **1**: 70-71
- [8] Ciocirlan O, Iulian O, Croitoru O. Effect of temperature on the physico-chemical properties of three ionic liquids containing choline chloride [J]. *Rev. Chim. (Bucharest)*, 2010, **8** (61): 721-723
- [9] Abbott A P, Harris R C, Ryder K S, Agostino C D, Gladden L F, Mantle M D. Glycerol eutectics as sustainable solvent systems [J]. *Green Chem.*, 2011, **13**: 82-90
- [10] Whitehead A H, Pölzler M, Gollas B. Zinc electrodeposition from a deep eutectic system containing choline chloride and ethylene glycol [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2010, **57** (6): D328-D334
- [11] Popescu A M, Constantin V, Cojocaru A, Olteanu M. Electrochemical behaviour of copper (II) chloride in choline chloride-urea deep eutectic solvent [J]. *Rev. Chim. (Bucharest)*, 2011, **62**: 206-211
- [12] Abbott A P, Khalid E T, Gero F, McKenzie K J, Ryder K S. Electrodeposition of copper composites from deep eutectic solvents based on choline chloride [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, **11**: 4269-4277

- [13] Robinson R A, Stokes R H. Electrolyte Solutions [M]. Mineola: Dover Pub. , 2002
- [14] Abbott A P, Schiffrin D J. Conductivity of tetra-alkylammonium salts in polyaromatic solvents [J]. *J. Chem. Soc. , Faraday Trans. ,* 1990, **86**: 1453
- [15] Bockris J O M, Reddy A K N. Modern Electrochemistry [M]. New York: Plenum, 1970
- [16] Eyring H, John M S. Significant Liquid Structure [M]. New York: Wiley, 1969
- [17] Martins R J, Marcio J E, Cardoso M, Barcia O E. Excess Gibbs free energy model for calculating the viscosity of binary liquid mixtures [J]. *Ind. Eng. Chem. Res. ,* 2000, **39**: 849-854
- [18] Kareem M A, Mjalli F S, Hashim M A, AlNashe I M. Phosphonium-based ionic liquids analogues and their physical properties [J]. *J. Chem. Eng. Data*, 2010, **55** (11): 4632-4637