

铝基离子液体(BMIM)Br-AlCl₃ 的制备与电沉积应用

张丽鹏¹, 于先进¹, 洪淑翠², 董云会¹, 李德刚¹, 张欣¹

(1. 山东理工大学 化学工程学院, 淄博 255049;

2. 淄博职业学院 化学工程系, 淄博 255000)

摘要: 在高纯氩气氛下, 将 AlCl₃ 与溴化 1-丁基-3-甲基咪唑(BMIM)Br 反应合成透明的铝基离子液体(BMIM)Br-AlCl₃; 采用红外光谱仪、扫描电镜及 X 射线能谱仪对其结构进行表征。在 298.15 K 下进行 16 h 铝电沉积实验, 通过循环伏安曲线法测定其电化学窗口。研究表明: 铝基离子液体(BMIM)Br-AlCl₃ 的电化学窗口为 3.40 V; 扫描电镜分析表明, 阴极新生态的铝晶粒生长完整、晶界完善; X 射线能谱分析阴极表面新生态铝的结果显示主元素为铝, 微量元素为氧。

关键词: 离子液体; (BMIM)Br-AlCl₃; 电沉积

中图分类号: O 646.51

文献标识码: A

Preparation and electrodeposition of Al-based ionic liquid (BMIM)Br-AlCl₃

ZHANG Li-peng¹, YU Xian-jin¹, HONG Shu-cui², DONG Yun-hui¹, LI De-gang¹, ZHANG Xin¹

(1. School of Chemical Engineering, Shandong University of Technology, Zibo 255049, China;

2. Department of Chemical Engineering, Zibo Vocational Institute, Zibo 255000, China)

Abstract: An ionic liquid was prepared by mixing AlCl₃ and 1-methyl-3-butylimidazolium bromide (BMIM) under dry argon atmosphere. The structure of (BMIM)Br-AlCl₃ was confirmed by IR. Aluminum electrolysis was conducted at 298.15 K for 16 h by the ionic liquid. The electrochemical window was measured at 298.15 K by cyclic voltammetry. Cathode surface was analyzed by SEM and EDS. The results show that the electrochemical window is 3.40 V, the crystal grain of new deposit aluminum is ideal, and the boundary of crystal grain is perfect. The main element is aluminum and trace element is oxygen on the surface of cathode.

Key words: ionic liquid; (BMIM)Br-AlCl₃; electrodeposition

室温离子液体(Room temperature ionic liquids)又称“低温熔盐”、“室温熔盐”, 是由阴、阳离子组成且熔点低于 100 °C 的有机盐^[1-3]。目前, 研究最多, 应用最广泛的室温离子液体有 BPC/AlCl₃ 和 EMIC/AlCl₃ 等, 即 AlCl₃ 和有机盐为基础的离子液体^[4-5], 它们具有许多优良性质: 宽阔的电化学窗口、良好的导电性、可忽略的蒸气压(甚至在高温下蒸气压都很小)、对无机物和有机物的高溶解性、高热稳定性和抗燃性、可调解的酸碱性等^[6-9]。1979 年, GALE 和 OSTERYOUNG^[10]

报道了由 AlCl₃ 与氯化正丁基吡啶(BPC)形成的离子液体。1981 年, HUSSEY 和 LAHER^[11]报道了由 AlCl₃ 与氯化 1-甲基-3-乙基咪唑(EMIC)制成的一种新的室温离子液体。它具有与烷基吡啶类离子液体相似的性质, 但电导率比 AlCl₃-BPC 体系的高 2~3 倍, 粘度约为原来的一半, 而且其电化学窗口明显优于烷基吡啶类的。1992 年, WILKES 和 ZAWOROTKO^[12]合成了 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(EMIBF₄), 开辟了离子液体研究的新阶段。

近几年来, 类似 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐的离子液体不断有新的报道^[13-14], 受到人们的广泛关注。TONG 等^[15-16]采用 1-甲基-3-丁基咪唑四氟硼酸盐(BMIBF₄)室温离子液体为溶剂, 考察了 293.15 K 下 FeCl₃ 在 BMIBF₄ 中的电化学性质, 估算了 Fe³⁺ 的扩散系数, 研究了 BMIAICl₄ 的热力学性质。本文作者采用 AlCl₃ 与溴化 1-丁基-3-甲基咪唑(BMIM)Br 制成铝基离子液体(BMIM)Br-AlCl₃; 用红外光谱进行表征, 采用三电极体系进行铝的电沉积应用研究。

1 实验

1.1 化学试剂

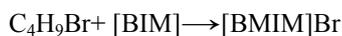
正溴丁烷(分析纯), 上海精细化工科技有限公司生产; AlCl₃(分析纯), 天津市博迪化工有限公司生产; 溴乙烷(分析纯), 天津泰兴试剂厂生产; N-甲基咪唑(工业级), 淄博试剂有限公司生产; 乙酸乙酯(分析纯), 天津市博迪化工有限公司生产; 甲醇(分析纯), 淄博试剂站生产; 四氯化碳(分析纯), 济南试剂厂生产; 三氯化碳(分析纯), 济南试剂厂生产; 乙醚(分析纯), 上海化工一厂生产。溴乙烷、正溴丁烷、N-甲基咪唑经蒸馏纯化后使用。

1.2 离子液体合成

1.2.1 中间体溴化 1-丁基-3-甲基咪唑[BMIM]Br 的合成

由于 AlCl₃ 型离子液体对湿气极其敏感, 所以, 所有反应均在 Ar 保护下进行。

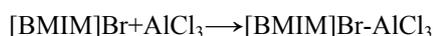
反应方程式为:



在装有搅拌器、回流冷凝管、温度计和氩气导管的四口瓶中加入 N-甲基咪唑与溴代正丁烷(摩尔比 1.2:1.0), 通氩气保护, 70 °C 磁力搅拌, 得到的粘稠液体在室温下缓慢结晶。待完全结晶后, 再用乙酸乙酯反复洗涤直至最后得到无色透明的中间体。

1.2.2 铝基离子液体(BMIM)Br-AlCl₃ 的合成

反应方程式为:



在用 Ar 置换过的真空手套箱内完成, 在烧杯中称取 [BMIM]Br, 然后加入无水 AlCl₃, 二者的摩尔比为 1:1。两固相混合后迅速变为澄清淡黄色液体, 得到 [BMIM]Br-AlCl₃ 离子液体, 蜡封后放入干燥器中备用。采用美国 Thermo Nicolet 公司生产的傅立叶红外

光谱仪(型号: Nicolet)表征离子液体。

1.3 离子液体中铝的电沉积

在 Ar 保护下, 采用三电极, 铝片为阳极, 铜片为阴极, 铂为参比电极。采用直流稳压稳流电源(型号: WYK-305B₂)在 298.15 K 下电沉积 16 h。采用电化学工作站(型号: IM6e)测定循环伏安曲线, 以观察电化学窗口的变化情况。实验结束后, 采用美国 Veeco 公司生产的 Multimode NS-3a 型扫描探针显微镜观察阴极、阳极形貌(SEM); 采用 X 射线能谱 EDS 分析仪(型号: INCA Energy)分析阴极新生铝。

2 结果与讨论

2.1 离子液体的红外光谱分析

红外光谱是分子振动与转动光谱, 其吸收的位置与强度反映分子结构的特征, 因此, 可以用来确定化合物的官能团。[BMIM]Br-AlCl₃ 离子液体的红外光谱如图 1 所示。

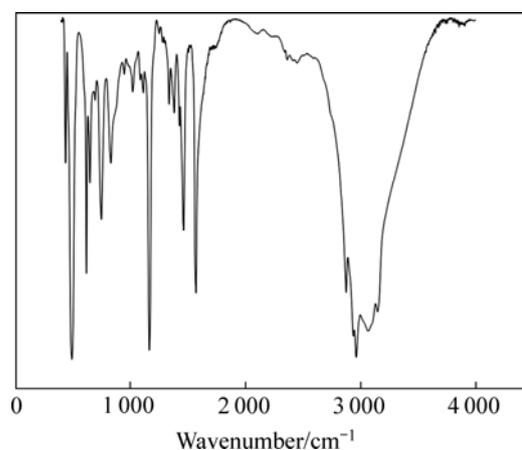


图 1 [BMIM]Br-AlCl₃ 离子液体的红外光谱

Fig.1 FT-IR spectrum of [BMIM]Br-AlCl₃

离子液体的红外光谱能揭示其中的杂质和分子的结构特征。图 1 中 3 400~2 000 cm⁻¹ 波数范围是 C—H 伸缩振动吸收波谱带, 波数大于 3 100 cm⁻¹ 由芳香基 C—H 的伸缩振动引起, 而在 3 000~2 700 cm⁻¹ 波数范围为饱和 C—H 伸缩振动频率区($\nu(C-H)$)。其他主要的吸收谱带列于表 1。

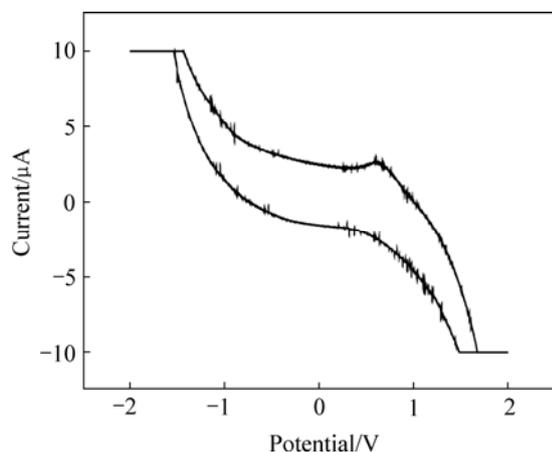
图 1 中 3 400 cm⁻¹ 处无 O—H 的特征吸收谱带, 表明离子液体中不存在水。在 3 100~3 000 cm⁻¹ 波数范围内有较弱的谱带, 表明 C(2)···Cl 氢键存在, 强度较弱, 可能是由于阳离子中含有较长的烷基。因此, 合成产物为 [BMIM]Br-AlCl₃ 离子液体。

表1 [BMIM]Br-AlCl₃ 离子液体的红外光谱数据Table 1 IR data of [BMIM]Br-AlCl₃ ionic liquids

$\nu_{\max}/\text{cm}^{-1}$	Attribution of band
3 145.7-3 168.0	Stretching of aromatic C-H
2 961.2-3 064.9	Aliphatic C-H stretching
1 464.7-1 570.9	Aromatic skeleton vibration
1 337.7-1 382.7	Me-C-H deformation vibration
1 167.7	Aromatic C-H plane deformation vibration

2.2 298.15 K 下[BMIM]Br 的电化学窗口

在 Ar₂ 保护及 293.15 K 下采用直流稳压稳流电源进行实验, 利用电化学工作站测得[BMIM]Br-AlCl₃ 的循环伏安曲线如图 2 所示, 扫描速率为 1 mV/s。

图 2 [BMIM]Br-AlCl₃ 离子液体循环伏安图Fig.2 Cyclic voltammogram of [BMIM]Br-AlCl₃

从图 2 可以看出, [BMIM]Br-AlCl₃ 离子液体的还原氧化电位范围为 -1.65~+1.75 V, 电化学窗口为 3.40 V 左右, 说明该体系在电位为 -1.65~+1.75 V 的范围内适合作电化学反应的介质。可见, [BMIM]Br-AlCl₃ 的电化学窗口较宽。YANG 等^[13]研究表明, 四氟硼酸正丁基吡啶离子液体(BPBF₄)的电化学窗口为 2.43 V, BMIBF₄ 离子液体的电化学窗口为 3.50 V。目前, 关于离子液体中阴、阳极上的电化学反应的详细研究较少。一般认为, 阳极的极限电势是阴离子的氧化电势, 阴极的极限电势是阳离子的还原电势。[BMIM]Br-AlCl₃ 离子液体的还原电位范围对应 1-丁基-3-甲基咪唑正离子 BMI⁺ 的还原反应, 其氧化电位范围对应 [Br-AlCl₃]⁻ 的分解反应。离子液体的电化学窗口比水的电化学窗口(1.229 V)宽很多, 表明离子液体具有较大的潜力, 许多无法通过水溶液电解得到的金属, 可以在此类离子液体中电沉积得到。

2.3 实验后的电极分析

实验后, 取出电极, 小心清洗, 称重。采用扫描探针显微镜观察阴极、阳极形貌(SEM); 用 X 射线能谱(EDS)分析仪分析阴极新生铝。

实验前后阳极质量减少 112 mg/cm², 阴极质量增加 84 mg/cm², 说明阳极的 Al 失去电子成为 Al³⁺ 离子进入离子液体, 溶液中的 Al³⁺ 得到电子沉积到阴极上。此过程中离子液体由透明的淡黄色逐渐变为不透明的茶色, 可能是由于有机阳离子的分解生成有色分解物。实验结束后, 取出铝片电极, 可看到阳极部分铝片的形状尺寸发生了变化, 阳极部分溶解。由此可见, 利用离子液体在室温下可以电沉积得到铝, 因而减少了能量的消耗。

实验后电极表面形貌如图 3 所示。

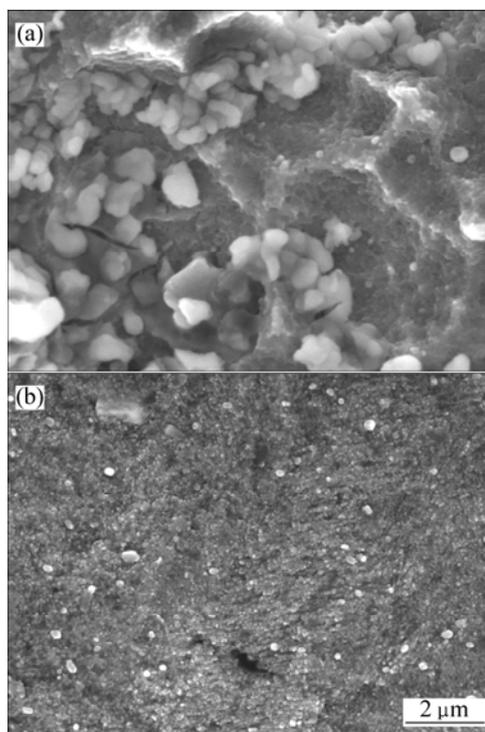


图 3 阴、阳极表面 SEM 扫描照片

Fig.3 SEM images of cathode and anode surface: (a) Cathode; (b) Anode

从图 3(a)可以看出阴极表面沉积了新生态铝, 阴极 Al³⁺ 得到电子成为 Al 单质沉积在阴极表面。铝的晶粒大小均匀, 晶粒生长完整, 晶界明显、完善。由于电沉积时间较短, 铝的沉积不均匀, 造成阴极表面微微不平整。从图 3(b)可以看出, 在阳极表面溶解后的新面上, 铝的晶粒细小均匀, 排列有序, 存在明显的金属原生态晶粒。阳极由于部分溶解, Al 单质失电子变为 Al³⁺ 进入离子液体中, 所以, 阳极表面的原生态

晶粒晶界也比较明显。新生态的晶粒与原生态的晶粒的色泽不同, 新生态的晶粒更加光亮。

为了进一步分析新生态的铝, 采用 X 射线能谱分析仪分析阴极表面新生铝, 阴极新生铝的 X 射线能谱分析(EDS)结果如图 4 所示。从图 4 可以看出, 阴极表面没有杂质, 唯一的强峰为铝元素, 有一个弱峰为氧元素, 含量非常低, 这是因为电沉积结束后, 在清洗电极过程中, 新生态的铝钝化, 晶粒表面产生了氧化铝薄膜, 从而使能谱图出现氧元素的弱峰。

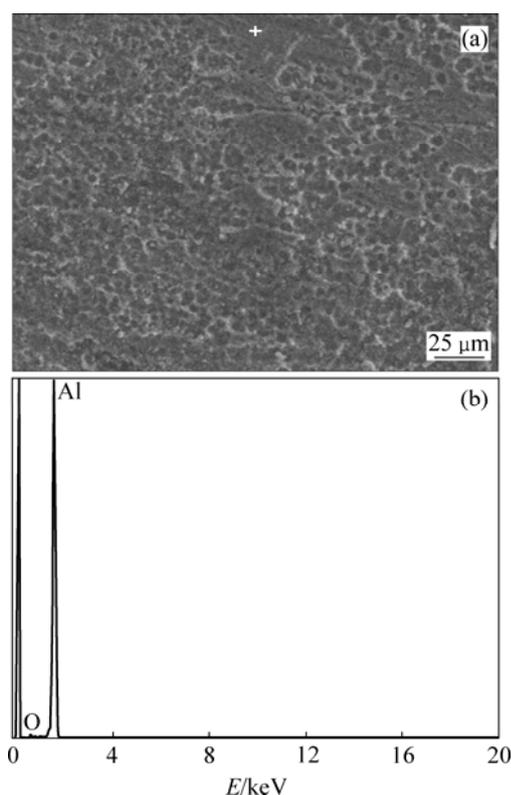


图 4 阴极表面能谱图(EDS)

Fig.4 Energy spectrum of cathode surface: (a) SEM image of surface; (b) EDS

3 结论

1) 将 AlCl₃ 与溴化 1-丁基-3-甲基咪唑(BMIM)Br 反应制成铝基离子液体(BMIM)Br-AlCl₃, 采用红外光谱进行表征, 验证了产物的结构。

2) 对铝的电沉积进行应用研究, 采用扫描探针显微镜观察阴、阳极形貌(SEM), 新生态的铝晶粒生长完整、晶界完善。

3) 采用 X 射线能谱分析仪分析阴极表面新生态铝, 主要元素为铝, 存在微量的氧元素; 该离子液体电化学窗口为 3.40 V, 离子液体在电沉积中具有较大

的潜力。

REFERENCES

- [1] HUSSEY C L. Room temperature haloaluminate ionic liquids—Novel solvents for transition metal solution chemistry[J]. *Pure Appl Chem*, 1988, 60(12): 1763–1772.
- [2] 田鹏, 杨家振, 许维国, 宋溪明, 刘建国, 薛红, 刘尚长, 梁志德. 稀散金属室温离子液体研究(I): InCl₃/BPC 体系[J]. *化学学报*, 2002, 60(10): 1811–1816.
TIAN Peng, YANG Jia-zhen, XU Wei-guo, SONG Xi-ming, LIU Jian-guo, XUE Hong, LIU Shang-chang, LIANG Zhi-de. Studies on room temperature ionic liquid containing rarely scattered metals (I): The system of InCl₃/BPC[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2002, 60(10): 1811–1816.
- [3] 李汝雄. 绿色溶剂——离子液体的合成与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 10–24.
LI Ru-xiong. Research and application on green solvent—The ionic liquid[M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2003, 10–24.
- [4] HUSSY C L. Advances in molten salt chemistry[M]. MAMANTWV G, MAMANTV C, eds. New York: Elsevier, 1983: 185–230.
- [5] 金一, 曹英华, 杨家振. 室温离子液体的电化学研究(I): BMIBF₄+FeCl₃ 体系[J]. *辽宁大学学报*, 2004, 31(2): 97–100.
JIN Yi, CAO Ying-hua, YANG Jia-zhen. Studies on electrochemistry of room temperature ionic liquid (I): The system of BMIBF₄+FeCl₃ [J]. *Journal of Liaoning University*, 2004, 31(2): 97–100.
- [6] 李富伟, 夏林飞, 夏春谷. 溴化锌-离子液体复合催化体系高效催化合成环状碳酸酯[J]. *高等学校化学学报*, 2005, 26(2): 343–345.
LI Fu-wei, XIA Lin-fei, XIA Chun-gu. Synthesis of cyclic carbonates catalyzed by ionic liquid mediated ZnBr₂ catalytic system[J]. *Chem J Chinese Universities*, 2005, 26(2): 343–345.
- [7] ARMSRONG D W, HE L, LIU Y S. Examination of ionic liquids and their interaction with molecules, when used a stationary phases in gas chromatography[J]. *Anal Chem*, 1999, 71(17): 3873–3878.
- [8] 刘景福, 迟玉广, 江桂斌. 基于离子液体的液相微提取法——一种用液相色谱富集样品的过程[J]. *色谱*, 2004, 1026: 143–144.
LIU Jing-fu, CHI Yu-guang, JIANG Gui-bin. Ionic liquid-based liquid-phase microextraction—A new sample enrichment procedure for liquid chromatography[J]. *J Chromatograph A*, 2004, 1026: 143–144.
- [9] KAWANO R, WATANABE M. Equilibrium potentials and charge transport of an I-/I₃-redox couple in ionic liquid[J]. *Chem Commun*, 2003, 3: 330–334.

- [10] GALE R J, OSTERYOUNG R A. Potentionetric investigation of dialuminum heptachloride formation in aluminum chloride-butylpyridinium chloride mixture[J]. *Inorg Chem*, 1979, 18(6): 603-609.
- [11] HUSSEY C L, LAHER T M. Electrochemical and spectroscopic studies of cobalt(II) in molten aluminum chloride-*n*-pyridinium chloride[J]. *Inorg Chem*, 1981, 112(20): 4201-4206.
- [12] WILKES J S, ZAWOROTKO M J. Air and water stable I-ethyl-3-methylindazolium based ionic liquids[J]. *Chem Soc Comman*, 1992,(13): 965-967.
- [13] 杨家振, 金 一, 曹英华, 孙立贤, 谭志诚. 室温离子液体电化学稳定性的研究[J]. *高等化学学报*, 2004, 25(9): 1733-1735.
- YANG Jia-zhen, JIN Yi, CAO Ying-hua, SUN Li-xian, TAN Zhi-cheng. Studies on electrochemical stability of room temperature ionic liquids[J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2004, 25(9): 1733-1735.
- [14] BROOKS C A, DOHERYA P. Electrogenerated radical anions in room-temperature ionic liquids[J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(13): 6267-6271.
- [15] 佟 静, 张国庆, 洪 梅, 杨家振. 铝基离子液体 BMIAICl₄ 的热力学性质[J]. *物理化学学报*, 2006, 22(1): 71-75.
- TONG Jing, ZHANG Guo-qing, HONG Mei, YANG Jia-zhen. Thermodynamic properties of ionic liquid BMIAICl₄[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2006, 22(1): 71-75.
- [16] 杨家振, 金 一, 潘 伟. 在室温离子液体中电化学性质的研究[J]. *化学学报*, 2004, 62(20): 2035-2039.
- YANG Jia-zhen, JIN Yi, PAN Wei. Study on electrochemistry in room temperature ionic liquid[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2004, 62(20): 2035-2039.

(编辑 陈卫萍)