文章编号: 1004－0609(2006)12－2138－05

$AlCl_3$-BMIC 离子液体的电导率①

王喜然, 华一新, 赵秋凝, 李 艳
(昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 昆明 650093)

摘 要: 研究 $AlCl_3$-BMIC(氯化-1-甲基-3-丁基咪唑)离子液体电导率与温度、组分之间的关系。结果表明: 当离子液体中 $AlCl_3$ 的摩尔分数 $x(AlCl_3)<0.667$ 时, 离子液体的电导率随着 $x(AlCl_3)$ 的增加而增大; 但在 $0.667<x(AlCl_3)<0.692$ 区域内, $x(AlCl_3)$ 对电导率影响不大; 随着温度的升高, $AlCl_3$-BMIC 离子液体的电导率增大, 电导率 κ 与温度 t 的关系符合 Kohlraush 经验公式; 在 $x(AlCl_3)<0.5$ 的路易斯碱性区域, 温度系数 α、β 均随着 $x(AlCl_3)$ 的增大而减小; 而在 $x(AlCl_3)>0.5$ 的路易斯酸性区域, $x(AlCl_3)$ 对温度系数 α、β 的影响均不明显。

关键词: $AlCl_3$-BMIC 离子液体; 氯化-1-甲基-3-丁基咪唑; 电导率
中图分类号: TQ133.1 **文献标识码**: A

Electrical conductivity of $AlCl_3$-BMIC room temperature ionic liquids

WANG Xi-ran, HUA Yi-xin, ZHAO Qiu-ning, LI Yan
(Faculty of Materials and Metallurgical Engineering,
Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The electrical conductivities of $AlCl_3$-BMIC (1-butyl-3-methylimidazolium chloride) ionic liquid were measured against temperature and composition. The results show that the conductivities of the ionic liquid increases with molar fraction $x(AlCl_3)$ of $AlCl_3$ when $x(AlCl_3)<0.667$. However, the effect of $AlCl_3$ molar fraction on the conductivities is negligible when $0.667<x(AlCl_3)<0.692$. It is demonstrated that the electrical conductivities are increased with increasing temperature, which can be described by Kohlraush empirical equation. For Lewis base ionic liquid ($x(AlCl_3)<0.5$), the temperature coefficients α and β are significantly decreased with increasing molar fraction of $AlCl_3$. For Lewis acid ionic liquid ($x(AlCl_3)>0.5$), however, the molar fraction of $AlCl_3$ has no obvious effect on the temperature coefficients.

Key words: $AlCl_3$-BMIC ionic liquid; 1-butyl-3-methylimidazolium chloride; electrical conductivity

随着铝生产和消费的增长, 产生的废铝也在不断增加, 再生铝的精炼问题越来越受到人们的关注。目前铝的精炼主要采用三层液高温熔盐电解法, 但此法存在电解温度高、操作复杂、能耗高、设备腐蚀严重等缺点[1]。离子液体的出现为铝的电解精炼提供了一种新的可能途径。

离子液体是室温离子液体的简称, 是由特定阳离子和阴离子构成的, 在室温或接近室温下呈液态的离子体系。与其它溶剂相比, 室温离子液体具有宽的电化学窗口、可室温操作、热稳定性高、导热导电性良好等优点[2-3]。将其应用于金属的电沉积, 在室温下即可得到在高温熔盐中才能电沉积得到的金属或合金, 却没有高温熔盐那样的强腐蚀性, 且能耗大大降低; 同时, 在离子液体中进行电沉积,

① 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50564006); 云南省自然科学基金重点项目(2005E0004Z)
收稿日期: 2006－05－12; 修订日期: 2006－10－10
通讯作者: 华一新, 博士, 教授; 电话: 0871－5162008; E-mail: huayixin@public.km.yn.cn

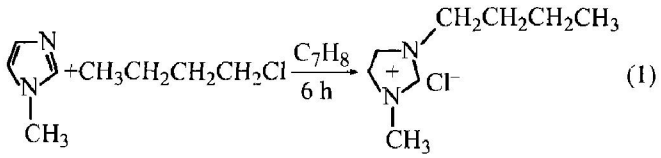
副反应少，因而得到的金属质量更好[4]。

目前，研究者已经成功地从离子液体中电沉积出金属 Al[5-9] 及各种铝合金[10-14]，如 Al-Cr、Al-La、Al-Ni、Al-Mo、Al-Mo-Mn 等。Kamavaram 等[8] 对 $AlCl_3$-BMIC 离子液体做电解液进行再生铝的精炼做了研究，电流密度可达 200~ 500 A/m^2，阴极电流效率为 70%~ 90%，铝的纯度大于 98%。这些工作表明，将离子液体应用于电解精炼铝是可行的。由于离子液体的电导率直接影响电解时的电流密度和电流效率，而且研究电导率对于了解离子液体的性质及其结构有很大的价值，所以本文作者对 $AlCl_3$-BMIC 离子液体组成、温度与电导率的关系进行研究。

1　实验

实验所用的氯代正丁烷、无水三氯化铝、N-甲基咪唑、甲苯、浓硫酸、分子筛等为市售 AR 或 CP 试剂。氯代正丁烷和 N-甲基咪唑使用前分别加入相当其质量 10% 的分子筛除水，然后进行蒸馏提纯；甲苯先用分子筛除水，再用浓硫酸萃取除去甲基噻吩，然后蒸馏提纯。

合成氯化-1-甲基-3-丁基咪唑(BMIC) 的反应方程式如式(1) 所示:



(1)

经纯化处理过的 N-甲基咪唑和氯代正丁烷，以摩尔比 1∶1 加入三颈瓶中，甲苯作为溶剂，在温度 74 ℃，氩气保护气氛下，反应 6~ 9 h。反应完毕后，反应产物经分层除去大部分溶剂，再经过减压蒸馏除去残余的溶剂和未反应物，80 ℃下真空干燥 3 h，得到淡黄色的粘稠性 BMIC 液体。

在充满氩气的手套箱中分别称取 $AlCl_3$ 和 BMIC，将 $AlCl_3$ 缓慢加入到 BMIC 中，搅拌使其混合发生反应，得到 $AlCl_3$-BMIC 离子液体。该离子液体的合成反应为强放热反应，反应速度很快。

在氩气保护气氛下及 25~ 75 ℃的温度范围内，采用 DDS-11A 型电导率仪测定 $AlCl_3$-BMIC 离子液体的电导率。为了准确测定离子液体的电导率，实验时根据电导率的大小，采用不同的电极。当电导率在 10^{-3}~ 1 S/m 时，使用 DJS-1 型铂黑电极；当电导率大于 1 S/m 时，使用 DJS-10 型铂黑电极。

2　结果与分析

2.1　离子液体组成对电导率的影响

在恒温条件下，实验测定了 $AlCl_3$-BMIC 离子液体电导率与组成的关系，其结果如图 1 所示。为了便于比较，现将 Fannin 等[15] 的实验数据也示于图 2。由图可见，在一定温度下，离子液体的电导率与体系中 $AlCl_3$ 的摩尔分数 $x(AlCl_3)$ 有十分密切的关系，其原因分析如下。

由于通过离子液体的电流是由离子的运动完成的，所以电导率是所有带电体对电导率贡献的总和，故电导率可以表示为[16]

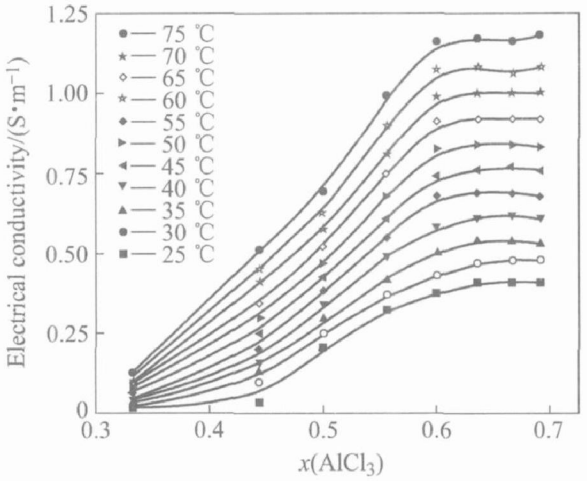


图 1　本研究测定的离子液体的电导率与 $AlCl_3$ 摩尔分数的关系

Fig. 1　Relationship between electrical conductivity and $AlCl_3$ mole fraction by this work

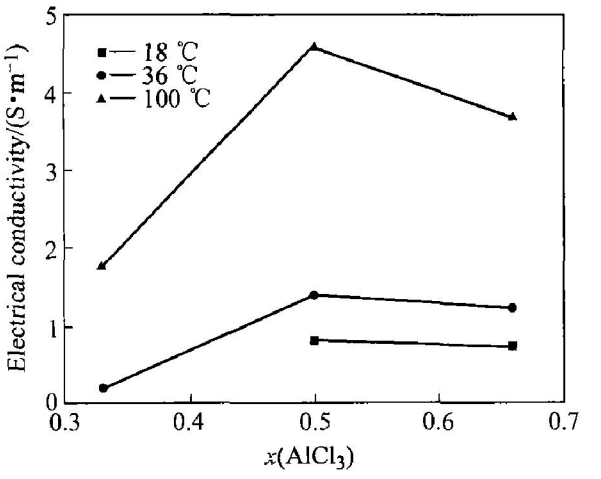


图 2　Fannin 等[15] 测定的离子液体电导率与 $AlCl_3$ 摩尔分数的关系

Fig. 2　Relationship between electrical conductivity and $AlCl_3$ mole fraction by Fannin et al[15]

$$\kappa = F\sum_i |z_i| u_i c_i \quad (2)$$

式中 κ为电导率, S/m; F 为法拉第常数, 96 500 C/mol; $|z_i|$为带电体所带电荷数, 在所研究的离子液体中带电体所带电荷数均为 1; c_i 为带电体摩尔浓度, mol/m^3; u_i 为带电体淌度, m^2/(sV), 可用下式计算[16]:

$$u_i = \frac{|z_i| e}{6\pi\eta r} \quad (3)$$

式中 e为电子电量, $1.602\,2\times10^{-19}$ C; η为介质粘度, Pa·s; r 为带电体半径, m; π为圆周率。

由式(2)和(3)可知, 电导率与带电体摩尔浓度及淌度呈正比, 而淌度与带电体半径及介质粘度成反比。由于 $AlCl_3$ 的加入, 使得体系的组成、带电体的数目、半径及介质粘度都在不断变化, 从而引起电导率的变化。

在 $x(AlCl_3)<0.5$ 的路易斯碱性区域内, 由本文测定的实验数据(图 1)可知, 随着 $x(AlCl_3)$ 的增大, $AlCl_3$-BMIC 离子液体的电导率也随之增大, 这一结果与 Fannin 等[15]的实验数据(图 2)一致。由于 $AlCl_3$ 型离子液体的负离子存在形态主要取决于离子液体的组成, $AlCl_3$-BMIC 离子液体也不例外。在 $x(AlCl_3)<0.5$ 的碱性区, 离子液体中的负离子 Cl^- 与加入的 $AlCl_3$ 反应[2]:

$$Cl^- + AlCl_3 \longrightarrow AlCl_4^- \quad (4)$$

反应生成 $AlCl_4^-$ 负离子。因此, 在碱性区, 离子液体中存在负离子 Cl^- 和 $AlCl_4^-$。如果每个正离子与两个负离子配位, 则此区域内可能存在的低聚体有:

…Cl^--BMI^+-Cl^- …;

…Cl^--BMI^+-$AlCl_4^-$ …;

…$AlCl_4^-$-BMI^+-$AlCl_4^-$ …

这些表达式仅代表低聚体的一部分[17]。低聚体实际是由正负离子交替排列形成的链状聚合体, 链的长度与正负离子的种类、离子间的相互作用力及氢键的强弱有关。虽然正负离子之间的作用力比较弱, 但足以使原来单个的离子失去其独立性, 从而使低聚体或带正电、或带负电、或呈电中性。负离子体积越小, 聚合度越高, 链越长, 低聚体体积相对就大; 反之, 正负离子体积越大, 聚合度就越低, 链越短, 低聚体体积相对要小。未加 $AlCl_3$ 前, 由于 BMIC 中 Cl^- 的体积小, 氢键作用和离子缔合效应大, 有利于形成低聚体 …Cl-BMI^+-Cl^- …, 且低聚体的聚合度比较高, 带电体数目少。随着 $AlCl_3$ 的加入, 氢键的网状结构被破坏, 氢键的受体 Cl^- 被 $AlCl_4^-$ 取代, 氢键作用减弱, 负离子 Cl^- 减少, 低聚体 …Cl^--BMI^+-Cl^- …减少; 同时, $AlCl_4^-$ 增多, 低聚体 …Cl^--BMI^+-$AlCl_4^-$ …及 …$AlCl_4^-$-BMI^+-$AlCl_4^-$ …增多, 且聚合度降低, 实际带电体的数目增多, 带电体半径 r 变小, 离子液体粘度 η降低, 带电体淌度 u_i 增大, 离子液体电导率也随之增大。

在 $0.5<x(AlCl_3)<0.667$ 区域内, 由本文的数据(图 1)可知, $AlCl_3$-BMIC 离子液体的电导率仍然随 $x(AlCl_3)$ 的增加而增大。在此区域内, 离子液体呈路易斯酸性, 体系中的负离子 $AlCl_4^-$ 与加入的 $AlCl_3$ 反应[2]:

$$AlCl_4^- + AlCl_3 \longrightarrow Al_2Cl_7^- \quad (5)$$

反应生成 $Al_2Cl_7^-$ 负离子。随着 $AlCl_3$ 的加入, 负离子 $AlCl_4^-$ 减少, 大量的负离子 $Al_2Cl_7^-$ 生成, 氢键作用减弱直至消失, 离子缔合效应继续减弱, 低聚体 …$AlCl_4^-$-BMI^+-$AlCl_4^-$ …减少, …$AlCl_4^-$-BMI^+-$Al_2Cl_7^-$ …及 …$Al_2Cl_7^-$-BMI^+-$Al_2Cl_7^-$ …增多。虽然 $Al_2Cl_7^-$ 的体积比 $AlCl_4^-$ 的体积大, 但聚合度低, 实际运动带电体的体积变小, 故随着 $x(AlCl_3)$ 的增大, 离子液体的粘度 η降低, 带电体数目增多, 离子淌度 u_i 变大, 电导率随之增大。这种分析与实验结果是一致的。但从 Fannin 等[15]的实验数据看, 当 $x(AlCl_3)>0.5$ 时, $AlCl_3$-BMIC 离子液体的电导率随 $x(AlCl_3)$ 的增加呈下降趋势, 其结果与本实验数据不吻合。本实验在 $x(AlCl_3)>0.5$ 的区域测定了 5 个点, 而 Fannin 等只测定了 1 个点, 从统计角度来看, 本实验的结果应该更可靠一些。

在 $x(AlCl_3)>0.667$ 区域内, 由本实验数据(图 1)可知, 体系中 $AlCl_3$ 的摩尔分数对 $AlCl_3$-BMIC 离子液体的电导率已经没有明显的影响。在此区域内, 离子液体中的阴离子主要为 $Al_2Cl_7^-$, 进一步在离子液体中增加 $AlCl_3$, 可能会产生少量的 $Al_3Cl_{10}^-$[2]:

$$2Al_2Cl_7^- + AlCl_3 \longrightarrow Al_3Cl_{10}^- \quad (6)$$

液体中另有少量 Al_2Cl_6 分子存在。但由于 $Al_3Cl_{10}^-$ 阴离子和 Al_2Cl_6 分子的量非常少, 对电导率的影响很小, 故体系的电导率主要决定于 $Al_2Cl_7^-$ 阴离子的数量。所以在 $0.667<x(AlCl_3)<0.692$ 的区域, $AlCl_3$ 的摩尔分数对电导率的影响很小。

2.2 温度对电导率的影响

本实验数据表明, 在离子液体组成一定的条件下, $AlCl_3$-BMIC 离子液体的电导率随温度的升高

而增大，Fannin 等[15]的实验数据也表明了这一点。这是因为离子液体由阴、阳离子组成，依靠离子迁移来导电，随着温度的升高，离子能量的增加，使得离子容易克服相互间的聚合效应和氢键作用，导致离子液体粘度降低，离子运动的阻力减小，在电场作用下迁移速度加快，电导率增大。

对图 1 中的实验数据进行回归分析发现，离子液体电导率与温度的关系符合 Kohlraush 经验式：

$$\kappa = \kappa_0[1 + \alpha(t - t_0) + \beta(t - t_0)^2] \quad (7)$$

式中　κ_0 为当温度 $t = t_0$ 时体系的电导率，S/m；α、β为温度系数；t 为温度，℃；t_0 为室温(25 ℃)。在一定的 $AlCl_3$ 摩尔分数条件下，$AlCl_3$-BMIC 离子液体的电导率与温度的关系如图 3 所示。由图 3 可以计算出 Kohlraush 经验式(7)中的 κ_0、α和β，其结果列于表 1。

表 1　$AlCl_3$-BMIC 离子液体电导率与温度回归方程(式(7))的相关参数

Table 1　Parameters for Eqn. (7) obtained by regression

$x(AlCl_3)$	κ_0/(S·m^{-1})	Temperature coefficient, α	Temperature coefficient, β/10^{-4}	Correlation coefficient
0.333	0.010 4	0.179	9.144	0.990 3
0.444	0.071 4	0.072	10.49	0.999 7
0.500	0.209 6	0.037	1.632	0.999 2
0.556	0.320 0	0.031	2.084	0.999 3
0.600	0.365 0	0.040	0.740	0.999 3
0.636	0.406 0	0.032	1.044	0.999 9
0.667	0.409 0	0.033	0.616	0.999 4
0.692	0.411 0	0.030	1.487	0.999 6

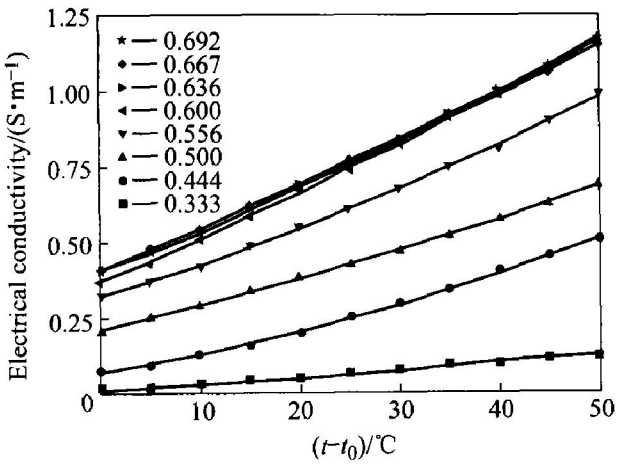


图 3　不同 $x(AlCl_3)$ 下离子液体电导率与温度的关系

Fig. 3　Relationship between electrical conductivity and temperature at various $x(AlCl_3)$

分别用温度系数 α、β对 $AlCl_3$ 的摩尔分数作图，可以得到温度系数与 $x(AlCl_3)$ 的关系，如图 4 和图 5 所示。从图 4 可以看出，在 $x(AlCl_3) < 0.5$ 的路易斯碱性区，随着 $x(AlCl_3)$ 的增大，温度系数 α明显下降；在 $x(AlCl_3) > 0.5$ 的路易斯酸性区，α的下降趋势趋于平缓，说明 $x(AlCl_3)$ 对 α的影响越来越小。α的这种变化规律与 $AlCl_3$-BMIC 离子液体中的氢键作用和缔合效应有关。体系的氢键作用和缔合效应越大，温度对离子液体的结构影响越大。由于增加 $AlCl_3$-BMIC 离子液体中的 $AlCl_3$ 摩尔分数会减少体系中的氢键作用和缔合效应，因而增加 $x(AlCl_3)$ 会降低温度对氢键作用和缔合效应的影响，并使体系的温度系数 α变小。在 $x(AlCl_3) < 0.5$ 的区域，由于体系的氢键作用和缔合效应较大，故 $x(AlCl_3)$ 对温度系数 α的影响比较大；而在 $x(AlCl_3) > 0.5$ 的区域，由于体系的氢键作用和缔合效应较小，故 $x(AlCl_3)$ 对温度系数 α的影响比较小。

从图 5 可以看出，在 $x(AlCl_3) < 0.5$ 的区域，

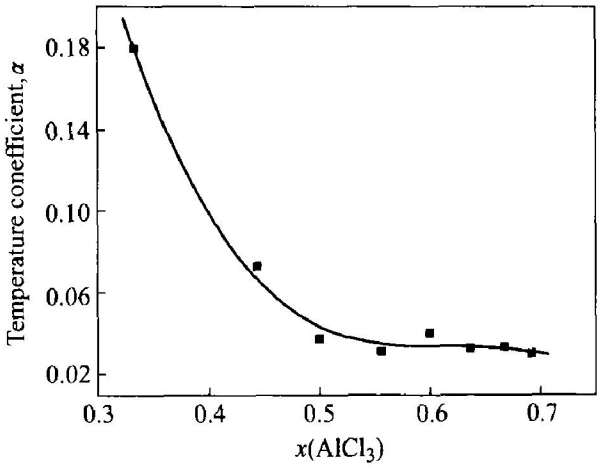


图 4　温度系数 α与 $x(AlCl_3)$ 的关系

Fig. 4　Effect of $x(AlCl_3)$ on α

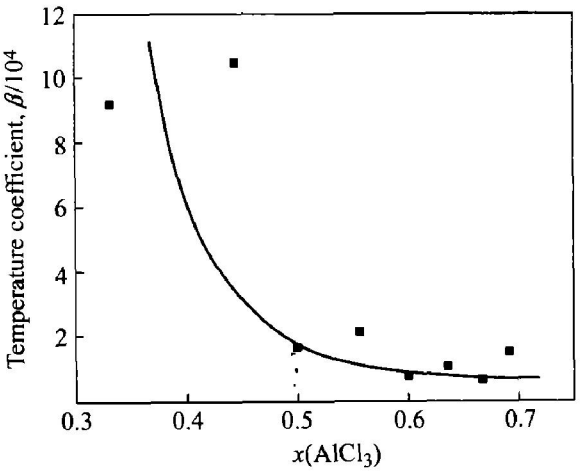


图 5　温度系数 β与 $AlCl_3$ 摩尔分数的关系

Fig. 5　Effect of $x(AlCl_3)$ on β

温度系数 β 随着 $x(AlCl_3)$ 的增大而下降；在 $x(AlCl_3) > 0.5$ 的区域，$x(AlCl_3)$ 对于 β 的影响不明显。温度系数 β 随 $x(AlCl_3)$ 变化的原因与温度系数 α 的情形类似。

3 结论

1) 在 $x(AlCl_3) < 0.667$ 的区域内，随着 $x(AlCl_3)$ 的增加，离子液体电导率升高；在 $0.667 < x(AlCl_3) < 0.692$ 的区域，$x(AlCl_3)$ 对电导率的影响很小。

2) 温度升高，离子液体的电导率随之升高，电导率与温度的关系符合 Kohlraush 经验式。

3) 在 $x(AlCl_3) < 0.5$ 的区域内，离子液体中 $x(AlCl_3)$ 对温度系数 α、β 影响较大；在 $x(AlCl_3) > 0.5$ 的区域，$x(AlCl_3)$ 对 α、β 影响比较小。

REFERENCES

[1] 杨重愚. 轻金属冶金学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1991: 200－204.
YANG Zhong-yu. Metallurgy of Light Metals[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1991: 200－204.

[2] 李汝雄. 绿色溶剂-离子液体的合成及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 10－27.
LI Ru-xiong. Green Solvent-Synthesis and Application of Ionic Liquid [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 20－27.

[3] Welton T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis[J]. Chem Rev, 1999, 99: 2071－2083.

[4] Endres F. Ionic liquids: solvents for the electrodeposition of metals and semiconductors[J]. Chem Physchem, 2002, 3: 144－154.

[5] ZHANG Ming-ming, Kamavaram V, Reddy R G. New electrolytes for aluminum production: Ionic liquids[J]. JOM, 2003, 55(11): 54－57.

[6] ZHAO Yu-guang, Van der Noot T J. Electrodeposition of aluminum from room temperature $AlCl_3$-TMPAC molten salts[J]. Electrochimica Acta, 1997, 42(11): 1639－1643.

[7] LIAO Qing, Pitner W R, Stewart G, et al. Electrodeposition of aluminum from the aluminum chloride-1-methy-3-ethylimidazolium chloride room temperature molten salt + benzene[J]. J Electrochem Soc, 1997, 144(3): 936－943.

[8] Kamavaram V, Mantha D, Reddy R G. Recycling of aluminum metal matrix composite using ionic liquids: effect of process variables on current efficiency and deposit characteristics[J]. Electrochmica Acta, 2005, 50: 3286－3295.

[9] 逄清强. $AlCl_3$-BPC 中电镀铝的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2000.
FENG Qing-qiang. Electroplating of Aluminum from $AlCl_3$-BPC Melt [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2000.

[10] Ali M R, Nishikata A, Tsuru T. Electrodeposition of aluminum-chromium alloys from $AlCl_3$-BPC melt and its corrosion and high temperature oxidation behaviors[J]. Electrochimica Acta, 1997, 42(15): 2347－2354.

[11] Tsuda T, Nohira T, Ito Y. Nucleation and surface morphology of aluminum lanthanum alloy electrodeposited in a $LaCl_3$-saturated $AlCl_3$-EtMeImCl room temperature molten salt[J]. Electrochimica Acta, 2002, 47(17): 2817－2822.

[12] Ali M R, Nishikata A, Tsure T. Electrodeposition of Al-Ni intermetallic compounds from aluminum chloride-N-(n-butyl) pyridinium chloride room temperature molten salt[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2001, 513: 111－118.

[13] Tsuda T, Hussey C L, Staffoud G R. Electrodeposition of Al-Mo alloys from the lewis acidic aluminum chloride-2-ethyl-3-methylimidazolium chloride molten salt[J]. J Electrochem Soc, 2004, 152(9): C379-C384.

[14] Tsuda T, Hussey C L, Staffoud G R. Electrodeposition of Al-Mo-Mn ternary alloys from the lewis acidic $AlCl_3$-EtMeImCI molten salt[J]. J Electrochem Soc, 2005, 152(9): C620-C625.

[15] Fannin A A Jr, Floreani D A, King L A, et al. Properties of 1, 3-dialkylimidazolium chloride-aluminum chloride ionic liquids. 2. phase transitions, densities electrical conductivities and viscosities[J]. J Phys Chem, 1984, 88: 2614－2624.

[16] 高 颖, 邬 冰. 电化学基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 11－14.
GAO Ying, WU Bing. Foundations of Electrochemistry[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 11－14.

[17] Wikes J S, Frye J S, Reynolds G. ^{27}Al and ^{13}C NMR Studies of aluminum chloride-dialkylimidazolium chloride molten salts[J]. Inorg Chem, 1983, 22(26): 3870－3872.

(编辑 何学锋)