УДК 544.032:547.781

А. Ф. Ягфарова, Л. Р. Минибаева, А. В. Клинов

ОБЗОР ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ EMIM-BF_4 И ЕЕ СМЕСЕЙ

Ключевые слова: ионная жидкость, EMIM-BF_4, теплофизические свойства.

Приведен обзор некоторых свойств ионной жидкости 1-этил-3-метилимидазолий тетрафторборат и ее смесей с различными растворителями.

Key words: ionic liquid, EMIM-BF_4, thermophysical properties.

Shown a review of some properties of the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and mixtures thereof with various solvents.

Введение

Научный и технологический интерес к ионным жидкостям (ИЖ) и их смесям с различными жидкостями в последние годы быстро возрастает [1-4], в то время как их термодинамические и структурные свойства еще не до конца изучены [5, 6].

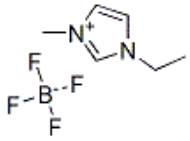
Интерес, проявляемый исследователями к ИЖ, связан с их уникальными свойствами, такими как хорошая растворимость органических и неорганических соединений, практическое отсутствие давления насыщенного пара, электропроводность, высокая термическая и электрохимическая стабильность. Особенность свойств ИЖ открывают широкий спектр их использования [7 - 9]. В зависимости от области применения интерес представляют одни или другие свойства ИЖ. Пожалуй, самым важным и привлекательным свойством ИЖ является возможность управления физическими и химическими свойствами ИЖ путем подбора структуры катиона и аниона [7-8, 10-11]. Например, в случае электрохимических процессов, важную роль играет такое свойство, как электропроводность [12, 13]. В технологии ИЖ применяются, как в чистом виде, так и виде различных растворов, причем присутствующие примеси могут оказывать существенное влияние на свойства ИЖ [14].

В данной работе приведен обзор свойств 1-этил-3-метилимидазолия.

1-Этил-3-метилимидазолий тетрафторборат

1-Этил-3-метилимидазолий тетрафторборат (EMIM-BF_4) – это ИЖ, содержащая катион имидазолия и анион тетрафторбората, которая при комнатной температуре является жидкостью.

Структурная формула 1-этил-3-метилимидазолия (EMIM-BF_4):

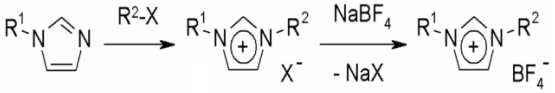


Получение ионной жидкости

Синтез ИЖ включает в себя стадию формирования катиона и обмена аниона. Природа аниона влияет на следующие свойства ионных жидкостей: температуру плавления, термическую и электрохимическую стабильность, вязкость. Полярность, гидрофильность и гидрофобность ИЖ можно оптимизировать путем соответствующего выбора пары катион/анион. Варьируя природой катиона и аниона, можно синтезировать ионные жидкости с заданными свойствами [13, 15, 16].

Тетрафторбораты имидазолия с ненасыщенными алифатическими боковыми цепями получают в соответствии с модифицированной методикой, описанной в работах [17, 18].

Схема получения тетрафторборатов имидазолия с ненасыщенными алифатическими боковыми цепями, где R1 – метил, R2 – этил, X – Cl, Br:



Нами по стандартной методике из EMIM-Cl была получена ИЖ EMIM-BF_4, т.е. рассматривалась только вторая стадия.

Свойства 1-этил-3-метилимидазолий тетрафторбората

В данной работе приведен обзор свойств ионной жидкости EMIM-BF_4, представленный в литературе. В таблице 1 приведены некоторые свойства чистого 1-этил-3-метилимидозолий тетрафторбората, взятые из различных источников.

Таблица 1 – Свойства чистого EMIM-BF_4

Свойство	Значение	Источник
Температура плавления, °С	12,0-12,5 6	[19] [20]
Электропроводность при 25 °С, мСм·см$^{-1}$	13,0 4,69 11,0	[19] [21] [22]
Динамическая вязкость при 25 °С, Па·с	0,043 0,032 0,054	[21] [23] [22]
Плотность при 25 °С, кг/м^3	1517 1260 1240	[19] [21] [22]
Поверхностное натяжение при 25°С, дин/см	41	[19]
Температура кристаллизации, °С	-92	[24]
Температура разложения, °С	447	[20]
Молярная масса, г/моль	197,84	[21]

Ионная проводимость ИЖ имеет большое значение для электрохимических исследований [25].

Электропроводность ИЖ оказывается значительно ниже, чем электропроводность концентрированных водных растворов. В работе [26] это связывают со снижением количества возможных носителей заряда из-за образования ионных пар или агрегатов и снижения подвижности больших ионов.

На рисунке 1 показаны зависимости электропроводности EMIM-BF_4 от температуры из различных источников.

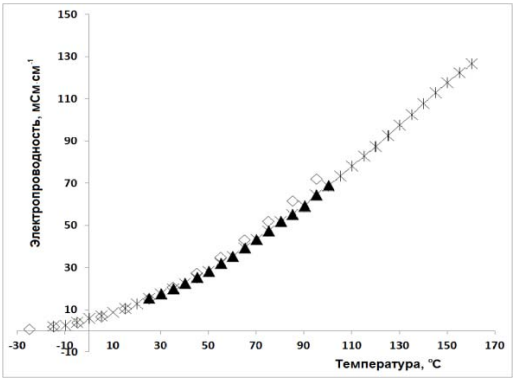


Рис. 1 – Зависимость электропроводности EMIM-BF_4 от температуры (▲- [27], + - [28], ◊ - [29])

Большинство ИЖ характеризуются высокой плотностью и обладают относительно высокой вязкостью. Высокая плотность и вязкость объясняются образованием некоторой упорядоченной структуры (домены, цепочки, ионные пары, квазимолекулярные упаковки, ассоциаты) [13, 30].

В таблице 2 приведены данные по плотности и показателю преломления ИЖ EMIM-BF_4, из которой видно, что с увеличением температуры значения плотности и коэффициента преломления уменьшаются.

Таблица 2 – Плотность и коэффициент преломления ИЖ EMIM-BF_4 при разных температурах

T, ^{0}C	Плотность, кг/м^3		Показатель преломления	
	[31]	[32]	[31]	[32]
10	-	1304,1	-	1,4085
20	1288,5	1297	1,4123	1,4072
25	1282,3	-	1,4109	-
26	1281,6	-	1,4107	-
27	1280,8	-	1,4105	-
28	1280,1	-	1,4102	-
29	1279,4	-	1,41	-
30	1278,7	1289,3	1,4098	1,4051
31	1277,9	-	1,4096	-
32	1277,2	-	1,4093	-
33	1276,5	-	1,4091	-
34	1275,8	-	1,4089	-
35	1275	-	1,4087	-
40	1271,4	1281,9	-	1,4026
45	1267,8	-	-	-
50	1264,2	1274,5	-	1,4003
60	1256,9	1267	-	1,3989
70	1249,7	1259,7	-	1,3966
80	1242,4	1252,6	-	1,3933
90	-	1245,6	-	1,3915

Вязкость чистого EMIM-BF_4 на 1 или 2 порядка больше, чем вязкость традиционных органических растворителей и более сопоставима с типичной нефтью [33].

В таблице 3 представлены данные по динамической вязкости, поверхностному натяжению, коэффициенту объемного теплового расширении EMIM-BF_4 в диапазоне температур от 10 до 90 ºС. Можно заметить, что с увеличением температуры вышеназванные свойства уменьшаются [32]. Наблюдается сильная зависимость вязкости от температуры при значениях 10-30ºС, при 80-90ºС это влияние ослабевает и изменение вязкости составляет всего 15%.

Таблица 3 – Динамическая вязкость, повехностное натяжение, коэффициент объемного теплового расширения ИЖ EMIM-BF_4 при различных температурах [32]

T, ^{0}C	Динамическая вязкость, мПа с	Поверхностное натяжение, мН/м	Коэффициент объемного теплового расширения, 10^{-4} К
10	57,362	48,28	6,089
20	38,208	48,17	6,08
30	27,083	48,07	6,071
40	20,008	47,86	6,061
50	15,35	47,75	6,05
60	12,103	47,3	6,04
70	9,7709	46,8	6,028
80	8,0817	46,65	6,017
90	6,795	46,41	6,005

В [32] также предлагаются следующие зависимости для расчета свойств от температуры, полученные на основании экспериментальных данных, приведенных в таблицах 2 и 3:

- для плотности ρ (г/см^3), поверхностного натяжения σ (мН/м) и показателя преломления n_D:

$$z(T)=A_0+A_1T+A_2T^2, \quad (1)$$

- для вязкости (мПа·с):

$$\ln\eta(T)=A_0T-A_1. \quad (2)$$

Значения параметров A_0, A_1, A_2 и стандартное отклонение от экспериментальных данных сведены в таблицу 4.

Таблица 4 – Параметры уравнений (1), (2) и стандартное отклонение

Свойство	A_0	A_1	A_2	Стандартное отклонение
ρ, г/см^3	1,3119	-0,0008	$3\cdot10^{-7}$	0,0020
n_D	1,4105	-0,0002	$-5\cdot10^{-7}$	0,0018
σ, мН/м	48,058	0,0154	$-5\cdot10^{-4}$	0,1570
η, мПа·с	107,97	-23,176		0,1982

Свойства смесей EMIM-BF_4 с различными растворителями

Зависимость электропроводности смеси EMIM-BF_4 с различными растворителями от мольной концентрации ИЖ показана на рисунке 2. Можно заметить, что электропроводность водного раствора ИЖ имеет максимум при содержании воды 30 мольн. %. Для электропроводности бинарных смесей, где в качестве растворителя выступают соединения с нитрильной группой (-CN), поведение обратное – она достигает максимума при содержании EMIM-BF_4 до 30 мольн.%. Увеличение электропроводности является более выраженным, когда используются растворители с низкой молекулярной массой и высокой диэлектрической проницаемостью [22].

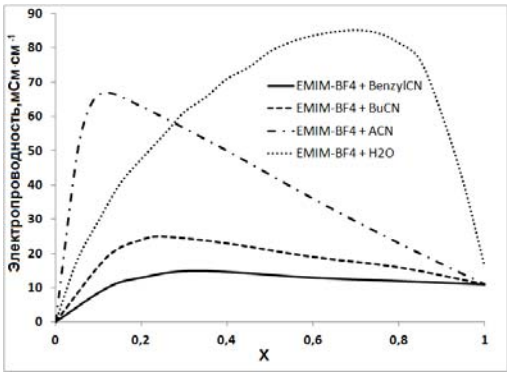


Рис. 2 – Зависимость электропроводности смесей EMIM-BF_4 с различными растворителями

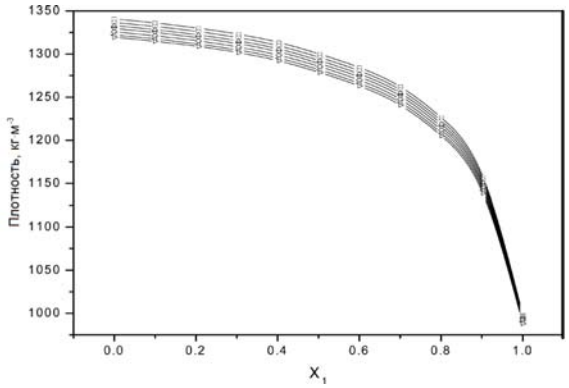


Рис. 3 – Зависимость плотности водного раствора EMIM-BF_4 от мольного содержания воды при температурах: □ – 20 ºС, ○ – 25 ºС, Δ - 30 ºС, ⌂ - 35ºС, ◊ - 40 ºС

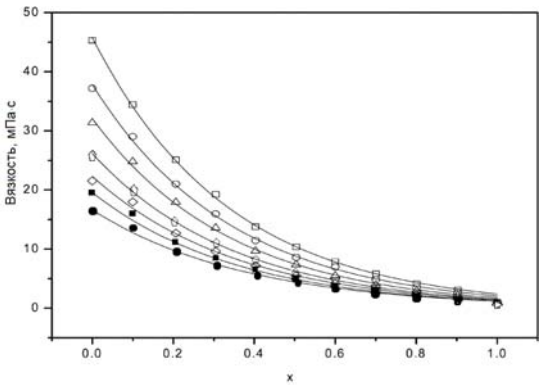


Рис. 4 – Зависимость вязкости водного раствора EMIM-BF_4 от мольного содержания воды при температурах: □ – 20 ºС, ○ – 25 ºС, Δ - 30 ºС, ⌂ - 35 ºС, ◊ - 40 ºС, ■ – 45 ºС, ● – 50 ºС

Плотность и вязкость также зависят от чистоты ИЖ. В работе [33] описано поведение кривых плотности и вязкости бинарной смеси EMIM-BF_4+H_2O (рисунок 3, рисунок 4), в которой показано, что увеличение содержания воды в растворе или температуры приводит к уменьшению плотности и вязкости. Особо сильное влияние на плотность отмечено при содержании воды в растворе от 80 мольн.%, а на вязкость – до 40 мольн.% [22].

Заключение

В данной работе приведен обзор свойств чистой ионной жидкости EMIM-BF_4 и ее смесей с различными растворителями, имеющийся в литературе. Электропроводность, плотность, вязкость чистой ионной жидкости EMIM-BF_4 намного выше, чем у традиционных органических растворителей, и с увеличением температуры они уменьшаются. Выявлено, что добавление к EMIM-BF_4 различных растворителей приводит к уменьшению значений теплофизических свойств.

Литература

1. D.R. MacFarlane, K.R. Seddon *Aust. J.Chem.* 60, 3-5 (2007).
2. M. Deetlefs, K.R. Seddon *Chim. Oggi Chem. Today* 24, 16-17 (2006).
3. R.D. Rogers, K.R. Seddon (Eds.) *Ionic Liquids as Green Solvents: Progress and Prospect.* ACS Symposium Series, vol. 856, ACS, Washington, DC (2003).
4. P. Wasserscheid, T.Welton (Eds.) *Ionoc liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weincheim (2003).
5. I.M. Abdulagatov, A. Tekin, J. Safarov, A. Shahverdiyev, E. Hassel J. Chem. Thermodinamics, 40, 1386-1401 (2008).
6. А.Ф. Ягфарова, А.Р. Габдрахманова, Л.Р. Минибаева, А.В. Клинов, И.Н. Мусин *Вестник Казанского технологического университета*, 16, 8, 282-284 (2013).
7. *А*.Ф. Ягфарова, А.Р. Габдрахманова, Л.Р. Минибаева, И.Н. Мусин *Вестник Казанского технологического университета,* 15, 13,192-196 (2012).
8. А.Р. Габдрахманова, А.Ф. Ягфарова, Л.Р. Минибаева, А.В. Клинов *Вестник Казанского технологического университета,* 15, 13, 63-66 (2012).
9. Д.Г. Логинов, В.В. Никешин *Вестник Казанского технологического университета,* 15, 22, 53-54 (2012).
10. Hector Rodrigues, Margaret Williams, John S.Wilkes, Robin D.Rogers *Green Chem.,* 10, 501-507 (2008).
11. В.М. Раммб Абсорбция газов. Химия, Москва, 656 (1976).

12. Н.В. Шведене, Д.В. Чернышев, И.В. Плетнев, *Рос.хим.ж.,* LII, 2, 80 - 91 (2008).
13. М.В. Бурмистр, О.С. Свердликовская, О.М. Бурмистр, О.А. Феденко*, Вестник Удмуртского университета,* 1, 55 – 68 (2012).
14. А. Р. Фазлыев, Л. Р. Минибаева, А. Ф. Ягфарова, А. Р. Габдрахманова, А. В. Малыгин, А. В. *Клинов Вестник Казанского технологического университета*, 16, 18 (2013).
15. Я.С.Выгодский, Е.И. Лозинская, А.С. Шаплов *Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева*, XLVIII, 6, 40-50 (2004).
16. Y. Wang *Thesis for the degree of master of science in applied chemistry, New Jersey Institute of Technology*, 80 p. (2003).
17. Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 965-967 (1992).
18. Gwan-Hong Min, Taeeun Yim, Hyun Yeong Lee, Dal Ho Huh and other, Bull Korean Chem. Soc. , vol. 27, 6, 847 c. (2006).
19. J. Fuller, R.T.Carlin, R.A.Osteryoung Cheminform, 27, 7, 135-144 (2010).
20. I.V. Chervakov, M.V. Burmistr, O.S. Sverdlikovska, V.H. Shapka Полимерный журнал, 30, 1, 5-13 (2008).
21. Zhang Zhengxi, GAO Xuhui, Yang Li *Chinese Science Bulletin*, 50, 18, 2005-2009 (2005).
22. V.Ruiz, T.Huynh, S.R.Sivakkumar, A.G.Pandolfo *CSIRO Energy Technology, Box 312, Clayton South, Vic.3169, Australiya.*
23. A.B. McEwen, E.L. Ngo, K. LeCompte, J.L.Goldman *J.Electrochem.Soc.*, 146, 1687 (1999).
24. T. Nishida, Y. Tashira, M. Yamamoto *J.Fluor.Chem.*, 120, 135-141 (2003).
25. О.К.Лебедева, Д.Ю.Культин, Л.М.Кустов, С.Ф.Дунаев *Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева*, XLVIII, 6, 59-72 (2004).
26. Anthony J.L., Maginn E.L., Brenneke J.F. *J. Phys. Chem*. 106, 7315.(2002).
27. J. Vila, L.M. Varela, O. Cabeza *Electrochemica Acta* 52, 7413-7417 (2007).
28. Alexander Stoppa, Oliver Zech, Werner Kunz, and Richard Buchner *J. Chem. Eng. Data*, *55,* 1768–1773 (2010).
29. J. Vila, P. Gin´es, J.M. Pico, C. Franjo, E. Jim´enez, L.M. Varela, O. Cabeza Fluid Phase Equilibria 242, 141–146 (2006).
30. Л.М.Кустов, Т.В.Васина, В.А.Ксенофонтов *Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева*, XLVIII, 6, 13-35 (2004).
31. Allan N. Soriano, Bonufacio T. Doma Jr, Meng-Hui Li *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 41, 115-121 (2010).
32. Mojtaba Shamsipur, Ali Akbar Miran Beigi, Mohammad Teymouri, Sayed Mahdi Pourmortaxavi, Mohsen Irandoust Journal of Molecular *Liquids* 157, 43-50 (2010).
33. Suojiang Zhang, Xian Li, Huiping Chen, Junfeng Wang, Jianmin Zhang, Milin Zhang *J. Chem Eng. Data*, 49, 760-764 (2004).

© **А.Ф. Ягфарова** – студ. гр. 223М3 КНИТУ, aliya_yagfarova@mail.ru; **Л. Р. Минибаева** – доцент кафедры процессов и аппаратов химической технологии КНИТУ, minibayeva@kstu.ru; **А. В. Клинов** – зав. кафедрой процессов и аппаратов химической технологии КНИТУ, alklin@kstu.ru.