

研究论文

硝基甲烷在离子液体 BMImPF₆ 中的 电化学行为

马淳安, 王晓娟, 李国华, 李美超, 陈 松

(浙江工业大学绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 化学工程与材料学院, 浙江 杭州 310032)

摘要: 以铂微盘电极为工作电极, 采用循环伏安等测试方法研究了硝基甲烷在离子液体 1-正丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 (BMImPF₆) 中的电化学行为, 讨论了温度、扫描速度以及底物浓度等因素对其电化学行为的影响。结果表明, 硝基甲烷在离子液体 BMImPF₆ 中的还原反应是受扩散控制的不可逆过程。估算了不同温度下硝基甲烷在离子液体 BMImPF₆ 中的扩散系数及其与温度的 Arrhenius 关系, 其扩散活化能 E_a 为 22.28 kJ · mol⁻¹。

关键词: 硝基甲烷; 离子液体; 1-正丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐; 微盘电极; 扩散系数

中图分类号: O 64

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2008) 03-0653-06

Electrochemical behavior of nitromethane in ionic liquid BMImPF₆

MA Chun'an, WANG Xiaojuan, LI Guohua, LI Meichao, CHEN Song

(State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry-Synthesis Technology, School of Chemical Engineering and Materials Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032, Zhejiang, China)

Abstract: The electrochemical behavior of nitromethane was investigated using cyclic voltammetry in the room temperature ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophate (BMImPF₆) on a platinum disk microelectrode. The influences of temperature, scan rate and nitromethane concentration on the electrochemical characteristics of nitromethane were also discussed. The results showed that nitromethane was reduced irreversibly by one electron, and the electrode process was controlled by diffusion. According to the Randles-Sevcik equation, the diffusion coefficients of nitromethane were estimated for each temperature in BMImPF₆, which increased with temperature owing to the diminution of BMImPF₆ viscosity. According to the Arrhenius equation, the activation energy of diffusion of nitromethane in BMImPF₆ was also calculated to be 22.28 kJ · mol⁻¹.

Key words: nitromethane; ionic liquid; 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophate; disk microelectrode; diffusion coefficient

引 言

硝基甲烷是一种重要的有机化工原料, 其还原

产物广泛用于医药、农药和生物酶等的合成^[1]。目前, 硝基甲烷的还原主要采用催化加氢法, 但该方法存在还原深度难以控制、副产物多、成本高等缺

2007-04-25 收到初稿, 2007-11-20 收到修改稿。

联系人及第一作者: 马淳安 (1951—), 男, 教授。

基金项目: 国家基础研究重大项目前期研究专项基金项目 (2003CCA01300); 国家自然科学基金项目 (20376074); 浙江省自然科学基金项目 (Y406381)。

Received date: 2007-04-25.

Corresponding author: Prof. MA Chun'an. E-mail: science@zjut.edu.cn

Foundation item: supported by the National Basic Research Priorities Program (2003CCA01300), the National Natural Science Foundation of China (20376074) and the Natural Science Foundation of Zhejiang Province (Y406381).

点^[2]。与传统催化加氢法相比,电化学还原法具有操作条件温和、产率高和无环境污染等优点,是值得研究与推广的绿色化学合成和清洁生产的方法^[2-3]。但是,硝基化合物在水溶液中溶解度较低、反应可控性差以及大量支持电解质和副产物的存在,使硝基化合物电还原的绿色化应用受到极大限制。因此,研究硝基化合物的电化学行为,探索其在绿色化学应用方面的技术途径具有重要的研究意义与实际应用前景。

室温离子液体(RTIL)是近年来诞生的新型“绿色溶剂”,与传统溶剂相比,有其独特的性能^[4-9],例如蒸气压低、不易挥发、可循环利用和环境友好性、电导率高、酸碱可调、具有很大的电位窗口等。离子液体是理想的电化学介质材料^[10-11],能溶解很多有机物、无机物,具有良好的化学稳定性和热稳定性。为此,作者首次使用对空气和水都稳定的离子液体 BMIImPF₆ 作为溶剂和支持电解质,采用循环伏安等方法研究了硝基甲烷在铂微盘电极上的电化学行为。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

CHI660B 型电化学工作站,上海辰华仪器公司;核磁共振仪, VARIAN 400 MHz, D₂O; 超声清洗仪, 必能信超声有限公司, 上海; 恒温水浴, 嘉兴市中新医疗有限公司。

硝基甲烷, 分析纯, 上海五联化工厂; N-甲基咪唑, 分析纯, 上海国药集团; 溴代正丁烷, 分析纯, 上海国药集团; 六氟磷酸钾, 分析纯, 上海国药集团; BMIImPF₆ 按文献 [12-13] 方法合成, 并经核磁共振仪表征, 所得的谱图数据与文献值基本一致。

1.2 铂微盘电极的制备

将直径为 60 μm 的铂丝一端与导线相连, 另一端与玻璃管烧结封口, 将封有铂丝的一端磨平抛光, 并用 6# 金相细砂纸磨平, 即制成铂微盘电极。使用前, 先在丝绸布上抛光, 然后分别用稀硝酸及蒸馏水超声清洗后, 晾干备用。

1.3 电化学测试

电化学测试在 10 ml 小烧杯中进行, 工作电极为铂微盘电极, 辅助电极和参比电极均为大面积光亮铂电极(自制), 采用 CHI660B 型电化学分析仪, 改变某一实验条件, 在一定电位区间内记录循

环伏安图, 实验测试在 298 K 下进行(除明确标明温度外)。

2 结果与讨论

2.1 硝基甲烷在离子液体 BMIImPF₆ 中的循环伏安行为

利用循环伏安法研究硝基甲烷在离子液体 BMIImPF₆ 中的电化学行为。图 1 中曲线 a 是硝基甲烷在纯离子液体 BMIImPF₆ 中的循环伏安曲线, 由该曲线可以看出, BMIImPF₆ 具有很大的电化学窗口, 并且由于离子液体的特点, 无需再加入其他的支持电解质。曲线 b 是在 BMIImPF₆ 中加了 1.0 mol · L⁻¹ 硝基甲烷后的循环伏安曲线, 该曲线在 -1.6 V 左右有一个明显的还原峰, 说明硝基甲烷在离子液体 BMIImPF₆ 中发生了阴极还原反应, 在更负的电位下, 其响应电流明显大于空白体系的电流, 但由于受 BMIImPF₆ 还原极限的影响而未能观察到硝基甲烷的第二个还原峰。在反扫过程中没有出现相应的氧化峰, 说明 BMIImPF₆ 中硝基甲烷在铂微盘电极上发生了不可逆的还原反应^[7]。

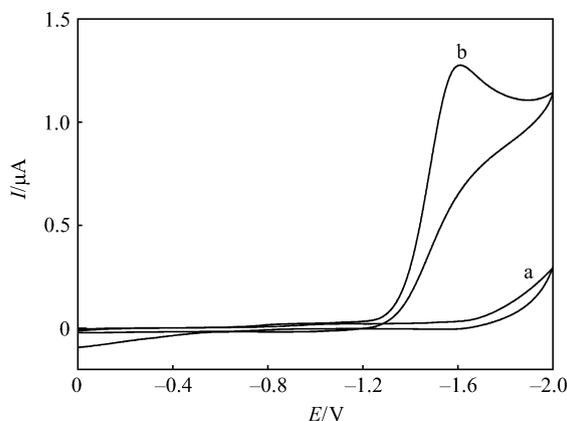


图 1 硝基甲烷在离子液体 BMIImPF₆ 中的循环伏安曲线

Fig. 1 Cyclic voltammograms of 1.0 mol · L⁻¹ nitromethane in BMIImPF₆

a—BMIImPF₆; b—1.0 mol · L⁻¹ nitromethane + BMIImPF₆

2.1.1 温度的影响 图 2 是离子液体 BMIImPF₆ 中 1.0 mol · L⁻¹ 硝基甲烷在不同温度下的循环伏安曲线。由图可见, 随着温度的升高, 还原峰电流 I_p 增大。这是因为温度升高, 离子液体的黏度下降, 电活性物质的动能增大, 热运动加快, 有利于电活性物质的扩散, 反应速度随之变快, 峰电流增大。图 2 内图为硝基甲烷还原峰电流对温度的关系图, 其直线方程为

$$I_p = 3.694 \times 10^{-8} T - 8.809 \times 10^{-6}, r = 0.99912 \quad (1)$$

求得的峰电流温度系数为 $1.68\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ ，小于 $2\% \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ ，说明硝基甲烷在离子液体 BMIImPF₆ 中的还原反应不是由电化学控制的^[14]，因为电化学过程控制的反应往往具有较高的温度系数，当温度升高时，活化能会明显降低。

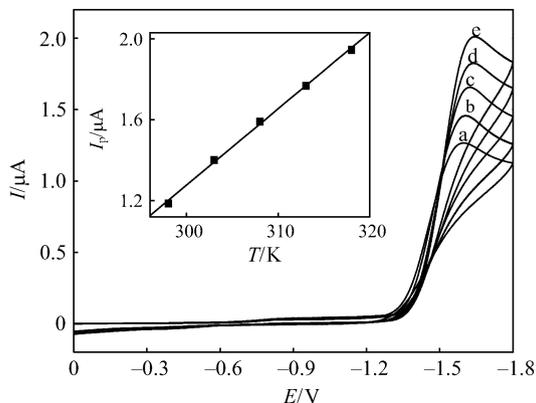


图2 离子液体 BMIImPF₆ 中硝基甲烷在不同温度下的循环伏安曲线

Fig. 2 Cyclic voltammograms of nitromethane in BMIImPF₆ at various temperatures

T/K: a—298; b—303; c—308; d—313; e—318
scan rate: $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

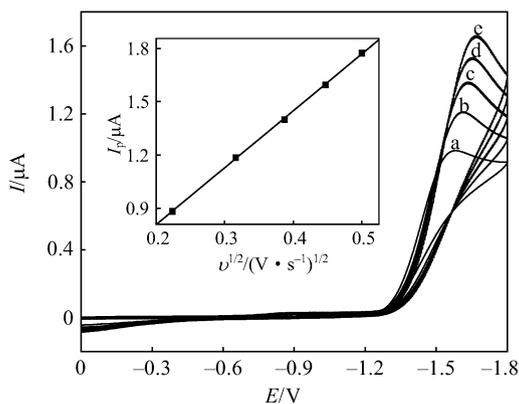


图3 离子液体 BMIImPF₆ 中硝基甲烷在不同扫描速度下的循环伏安曲线

Fig. 3 Cyclic voltammograms of $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ nitromethane in BMIImPF₆ at various scan rates

scan rates/ $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$: a—50;
b—100; c—150; d—200; e—250

2.1.2 扫描速度的影响 图3是离子液体 BMIImPF₆ 中 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硝基甲烷在不同扫描速度下的循环伏安曲线。由图3可见，随着扫描速度 (v) 的加快，硝基甲烷还原峰电流增大，峰电位负移，这进一步证明硝基甲烷在离子液体

BMIImPF₆ 中的电还原过程是不可逆的。在 $50 \sim 250 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 的扫描速度范围内，将还原峰电流 I_p 与 $v^{1/2}$ 作图，发现 I_p 与 $v^{1/2}$ 呈良好的线性关系，如图3内图所示，其线性回归方程为

$$I_p = 3.22255 \times 10^{-6} v^{1/2} + 1.68 \times 10^{-7}, r = 0.99987 \quad (2)$$

式(2)说明离子液体中电活性物质(硝基甲烷)在电极界面的传质为线性扩散，电极过程是由硝基甲烷向电极/溶液界面的扩散所控制。

2.1.3 底物浓度的影响 众所周知，反应物浓度是决定化学反应速率的一个重要因素。图4为扫描速度为 $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ 时，不同浓度硝基甲烷在离子液体 BMIImPF₆ 中的循环伏安曲线，由图可见，随着硝基甲烷浓度的增大，还原峰电流增大，还原峰电流与底物浓度呈良好的线性关系，如图4内图所示，其线性回归方程为

$$I_p = 4.158881 \times 10^{-5} C - 1.03093 \times 10^{-6}, r = 0.99885 \quad (3)$$

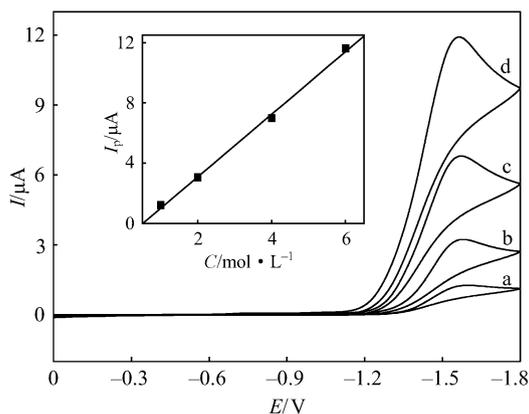


图4 离子液体 BMIImPF₆ 中不同浓度硝基甲烷的循环伏安曲线

Fig. 4 Cyclic voltammograms of nitromethane in BMIImPF₆ at various nitromethane concentrations

$C/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: a—1.0; b—2.0; c—4.0; d—6.0
scan rate: $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

可见峰电流与硝基甲烷浓度呈线性关系。因为底物浓度增大时，扩散层和本体溶液的浓度增大，反应速度随之变快，峰电流增大。

2.2 反应机理探讨

为了进一步研究扫描速度对硝基甲烷电还原行为的影响，考察了扫描速度 v 对还原峰电位 E_p 的影响。参照图3中的循环伏安曲线，以 $\lg v$ 为横坐标对 E_p 作图，得到 E_p 与 $\lg v$ 的关系图，如图5所示，其线性回归方程为

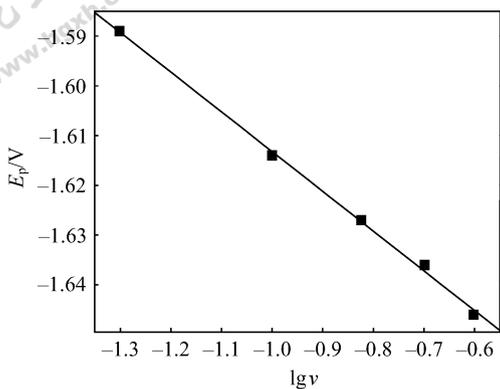


图 5 峰电位 E_p 与扫描速度对数 $\lg v$ 的关系

Fig. 5 Variation of E_p of $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ nitromethane in BMImPF₆ vs $\lg v$

$$E_p = -0.07991 \lg v - 1.69314, r = 0.99915 \quad (4)$$

对于不可逆还原过程^[15]

$$E_p = E^0 + \frac{RT}{\alpha n F} \left[\ln \left(\frac{k_s}{D^{1/2}} \right) - 0.51 \ln \left(\frac{\alpha n F v}{RT} \right) - 0.78 \right] \quad (5)$$

式中 E^0 为平衡电位, R 为气体常数, T 为温度, α 为传递系数, n 为反应电子数, F 为法拉第常数, k_s 为标准电极反应速率常数, D 为扩散系数, v 为扫描速度。从式 (4) 中 E_p - $\lg v$ 直线的斜率可知

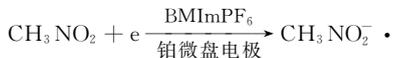
$$\frac{0.51 \times 2.303 RT}{\alpha n F} = 0.07991 \quad (6)$$

求得 $\alpha n = 0.38 \quad (7)$

通常 $0.3 \leq \alpha \leq 0.7$ ^[16], 则 $0.54 \leq n \leq 1.2$, 又因为 n 为整数, 因此取

$$n = 1 \quad (8)$$

根据测定得到的电子转移数和文献报道^[17-19], 图 1 循环伏安曲线 b 的还原峰可能对应硝基甲烷还原为硝基甲烷阴离子自由基的过程, 反应方程式为



2.3 扩散系数和扩散活化能

硝基甲烷在离子液体 BMImPF₆ 中的还原峰电流值与浓度及扫描速度的平方根呈良好的线性关系, 符合 Randles-Sevcik 方程^[20]

$$I_p = \frac{0.4463(nF)^{3/2} A C D^{1/2}}{(RT)^{1/2}} v^{1/2} \quad (9)$$

式中 A 为工作电极表面积, C 为电活性物质本体的物质的量浓度, D 为扩散系数, v 为扫描速度。根据 Randles-Sevcik 方程, 可以计算出电活性物质的扩散系数。为此, 将不同温度下的还原峰电流 I_p 对扫描速度的平方根 $v^{1/2}$ 作图, 发现各温度下 I_p 与 $v^{1/2}$ 均呈良好的线性关系, 如图 6 所示。由这些

直线的斜率 k 可计算出不同温度下电活性物质 (硝基甲烷) 的扩散系数。将不同温度下 I_p 与 $v^{1/2}$ 拟合得到的直线斜率 k , 相关系数 r 和计算得到的扩散系数 D 列入表 1 中。

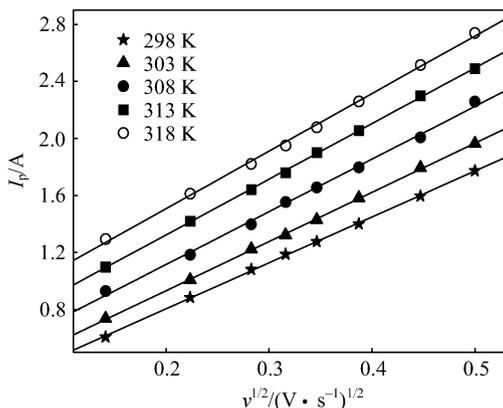


图 6 硝基甲烷在离子液体 BMImPF₆ 中不同温度下的 I_p - $v^{1/2}$ 关系图

Fig. 6 Plots of I_p vs $v^{1/2}$ from cyclic voltammograms at various temperatures

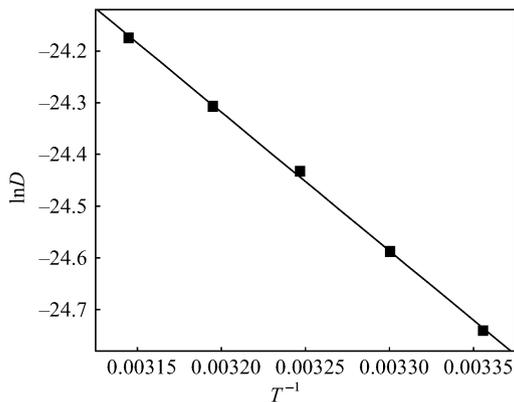


图 7 硝基甲烷在 BMImPF₆ 中扩散系数的对数 $\ln D$ 与 $1/T$ 的关系

Fig. 7 Variation of $\ln D$ of nitromethane in BMImPF₆ vs $1/T$

表 1 扩散系数 D 、斜率 k 和相关系数 r

Table 1 Values of D of nitromethane, slope k and correlation coefficient r

T/K	$k \times 10^6$	r	$D \times 10^{11} / \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
298	3.22	0.99983	1.800
303	3.45	0.99982	2.098
308	3.70	0.99858	2.449
313	3.91	0.99982	2.778
318	4.16	0.99914	3.171

通过计算, 求得 298 K 时, 硝基甲烷在离子液

体 BMIImPF₆ 中的扩散系数为 $1.8 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 比其在水溶液中 D 的典型数值^[21-22] ($2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) 小两个数量级, 这是由于离子液体的黏度较大, 电活性物质在离子液体中的扩散能力小于在水溶液中的扩散能力。

分析表 1 数据可知, 硝基甲烷在离子液体 BMIImPF₆ 中的扩散系数随温度升高而增大, 这是由于温度升高, 作为溶剂的室温离子液体黏度变小, 电活性物质的动能增大, 从而导致扩散系数增大。

通常认为扩散系数随温度的变化服从 Arrhenius 关系式^[20]

$$D = D_0 \exp(-E_a/RT) \quad (10)$$

式中 E_a 为扩散活化能, D_0 为指前因子, R 为气体常数。对式 (10) 两端分别求对数得

$$\ln D = \ln D_0 - E_a/RT \quad (11)$$

根据式 (11) 将 $\ln D$ 对 $\frac{1}{T}$ 作拟合, 得到较好的线性关系, 如图 7 所示, 其线性回归方程为

$$\ln D = -15.74341 - 2679.73 \frac{1}{T}, r = 0.99958 \quad (12)$$

因此, 硝基甲烷在离子液体 BMIImPF₆ 中的扩散活化能为

$$E_a = 22279.28 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} = 22.28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \quad (13)$$

其扩散系数与温度的 Arrhenius 关系为

$$D = 1.45453 \times 10^{-7} \exp(-22279.28/RT) \quad (14)$$

3 结 论

本文采用循环伏安法, 研究了离子液体 BMIImPF₆ 中硝基甲烷在铂微盘电极上的电化学行为。通过实验, 得出以下结论。

(1) 硝基甲烷在离子液体 BMIImPF₆ 中的电还原行为具有单电子不可逆特征, 可能对应于硝基甲烷还原为硝基甲烷阴离子自由基的过程, 该电极过程是由硝基甲烷向电极/溶液界面的扩散过程所控制。

(2) 硝基甲烷在离子液体 BMIImPF₆ 中的扩散系数随温度的升高而增大, 这是由于温度升高, 离子液体的黏度变小, 电活性物质的动能增大。扩散系数与温度的关系符合 Arrhenius 关系, 其扩散活化能 E_a 为 $22.28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

References

[1] Ma Chun'an (马淳安). Introduction of Organic Compound

Electrosynthesis (有机电化学合成导论). Beijing: Science Press, 2002: 221

- [2] Gomez J R O. Electrosynthesis of *N*-methylhydroxylamine. *J. Appl. Electrochem.*, 1991, **21** (4): 331-334
- [3] Zheng H J, Ma C A, Wang W, Huang J G. Nanorod tungsten carbide thin film and its electrocatalytic activity for nitromethane electroreduction. *Electrochem. Commun.*, 2006, **8** (6): 977-981
- [4] Chiappe C, Pieraccini D. Ionic liquid: solvent properties and organic reactivity. *J. Phys. Org. Chem.*, 2005, **18** (4): 275-297
- [5] Dupont J. On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids. *J. Braz. Chem. Soc.*, 2004, **15** (3): 341-350
- [6] Dupont J, de Souza R F, Suarea P A Z. Ionic liquid (molten salt) phase organometallic catalysis. *Chem. Rev.*, 2002, **102** (10): 3667-3692
- [7] Wang Huan (王欢), Ye Xiaohe (叶小鹤), Chen Liming (陈黎明), Lu Jiaying (陆嘉星), He Mingyuan (何鸣元). Electrochemical reduction behavior of *m*-nitrophenol on GC electrode in ionic liquid [EM M] Br. *Chem. J. Chinese Universities* (高等学校化学学报), 2005, **26** (2): 326-329
- [8] Li M C, Ma C A, Liu B Y, Jin Z M. A novel electrolyte 1-ethylimidazolium trifluoroacetate used for electropolymerization of aniline. *Electrochem. Commun.*, 2005, **7** (2): 209-212
- [9] Pang Y H, Li X Y, Ding H L, Shi G Y, Jin L T. Electropolymerization of high quality electrochromic poly(3-alkyl-thiophene)s via a room temperature ionic liquid. *Electrochim. Acta*, 2007, **52** (20): 6172-6177
- [10] Buzzeo M C, Hardacre C, Compton R G. Extended electrochemical windows made accessible by room temperature ionic liquid/organic solvent electrolyte systems. *Chem. Phys. Chem.*, 2006, **7** (1): 176-180
- [11] Buzzeo M C, Evans R G, Compton R G. Non-haloaluminates room-temperature ionic liquids in electrochemistry—a review. *Chem. Phys. Chem.*, 2004, **5** (8): 1106-1120
- [12] Bonhôte P, Dias A P, Papageorgiou N, Kalyanasundaram K, Grätzel M. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorg. Chem.*, 1996, **35** (5): 1168-1178
- [13] Suarez P A Z, Dullius J E L, Einloft S, Souza R F D, Dupont J. The use of new ionic liquids in two-phase catalytic hydrogenation reaction by rhodium complexes. *Polyhedron*, 1996, **15** (7): 1217-1219
- [14] Liu Yonghui (刘永辉). Electrochemical Measurement Technology (电化学测试技术). Beijing: Beijing Aviation Press, 1987: 19
- [15] Dong Sheying (董社英), Zheng Jianbin (郑建斌), Gao Hong (高鸿). Investigation on electrochemical behavior of 3'-daidzein sulfonic sodium and its application. *Acta Chim. Sinica*

- (化学学报), 2003, **61** (4): 487-494
- [16] Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications* (电化学方法原理和应用). Shao Yuanhua (邵元华), Zhu Guoyi (朱果逸), Dong Xiandui (董献堆), Zhang Bolin (张柏林), trans. 2nd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 67
- [17] Lagrost C, Preda L, Volanschi E, Hapiot P. Heterogeneous electron-transfer kinetics of nitro compounds in room-temperature ionic liquids. *J. Electroanal. Chem.*, 2005, **585** (1): 1-7
- [18] Silvester D S, Wain A J, Aldous L, Hardacre C, Compton R G. Electrochemical reduction of nitrobenzene and 4-nitrophenol in the room temperature ionic liquid [C₄dmim][N(Tf)₂]. *J. Electroanal. Chem.*, 2006, **596** (2): 131-140
- [19] Caban K, Donten M, Stojek Z. Electroformation of microlayers of ionic liquids in undiluted nitromethane and its homologues: unusual oscillations behind the range of limiting steady-state current. *J. Phys. Chem. B*, 2004, **108** (3): 1153-1159
- [20] Yang Jiazhen (杨家振), Jin Yi (金一), Pan Wei (潘伟). Study on electrochemistry of FeCl₃ in room temperature ionic liquid; BPBF₄. *Acta Chim. Sinica* (化学学报), 2004, **62** (20): 2035-2039
- [21] Prieto F, Webster R D, Alden J A, Aixill W J, Waller G A, Compton R G, Rueda M. Electrode processes with coupled chemistry. Heterogeneous or homogeneous chemical reaction? The reduction of nitromethane in basic aqueous solution. *J. Electroanal. Chem.*, 1997, **437** (1/2): 183-189
- [22] Mills P B, Aixill W J, Prieto F, Alden J A, Compton R G. Heterogeneous ECE processes at channel electrodes: Voltammetric waveshape theory. Application to the reduction of nitromethane at platinum electrodes. *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102** (34): 6573-6578