

Cu 在 BMIMBF₄ 离子液体中的溶解性

周丹桂 华一新 张启波 董铁广
(昆明理工大学冶金与能源工程学院 昆明 650093)

摘要: 在不同氧分压和温度下, 研究 Cu 片在 BMIMBF₄ 离子液体中的溶解速率, 并测定 Cu²⁺ 在 BMIMBF₄ 离子液体中的饱和浓度。结果表明, Cu 必须有氧存在才能溶解在 BMIMBF₄ 离子液体中, 且溶解速率随氧分压和温度的增加而加快。根据实验数据得到在 25 ℃ ~70 ℃ 和 2.10×10⁴ Pa 的氧分压下, Cu 溶解速率的表现活化能为 21.76 kJ/mol, 并建立 Cu 在 BMIMBF₄ 离子液体中溶解的速率方程。

关键词: Cu 溶解 BMIMBF₄ 离子液体 氧分压

中图分类号: TQ153.14 **文献标识码:** A **文章编号:** 1005-4537 (2011) 01-0072-04

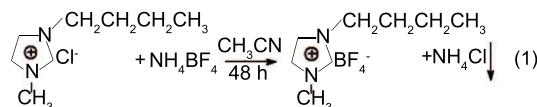
1 前言

室温离子液体是近年来绿色化学新兴的研究领域之一^[1,2], 其以特有的良溶剂性、强极性、不挥发、难氧化、饱和蒸汽压低、高传导性及化学稳定性好等优良性能^[3~8], 被认为是一类极具广泛应用前景的环境友好型溶剂^[9,10]。含氟型离子液体, 由于合成简便、抗水解、稳定性强等优点而备受关注^[11,12]。BMIMBF₄ 离子液体即是一种含氟型离子液体, 其阴、阳离子基团具有很强的亲水性, 同时阳离子含有芳香性和含氮官能团^[13,14], 是优良的电解质^[15~17], 可用于金属 Cu、Mg、Ag 等的电沉积^[18~21]。但电沉积过程发现金属会在 BMIMBF₄ 离子液体中溶解, 降低电流效率。杨坤^[18]报道在 Cu(BF₄)₂-BMIMBF₄ 及 CuSO₄·H₂O-BMIMBF₄ 体系电沉积 Cu 过程, 工作电极 Cu 片放置一段时间后电极表面逐渐光亮。在 25、40、50、75 ℃ 下进行的溶解实验结果表明, 溶解速率随温度的升高而加快, 且与温度呈线性关系。NuLi 等^[19]首次报道室温下 BMIMBF₄-Mg(CF₃SO₃)₂(1M) 体系电沉积过程中 Mg 有返溶现象。Wang 等^[20]发现在溶有 0.3 mol/L Mg(CF₃SO₃)₂ 的两种离子液体 BMIMBF₄ 和 PP13-TFSI 混合溶液中电沉积 Mg 时, Mg 也有返溶, 导致电流效率降低。Roberta 等^[21]研究了含有

AgBF₄ 的 BMIMBF₄ 体系, 在 Cu 电极上电镀 Ag 时发现 Cu 会溶解, 从而降低 BMIMBF₄ 的分解温度, 电镀层上有黑色物质附着, 影响电沉积的效果。在 BMIMBF₄ 离子液体电沉积过程中普遍存在金属返溶(传统溶剂中电沉积也会有此现象), 为了提高电流效率, 尽可能地减少返溶, 则需要清楚地了解金属在 BMIMBF₄ 电解质中的溶解机理。本文研究 BMIMBF₄ 离子液体对金属 Cu 的溶解性能, 从动力学角度了解 Cu 在 BMIMBF₄ 离子液体中的溶解机理, 并分析氧分压、温度对金属 Cu 溶解的影响, 这对于提高电流效率、改善电沉积的效果和减少甚至消除金属返溶都具有十分重要的意义。

2 实验方法

在密闭容器中, 按摩尔比 1:1.1 加入 BMIMCl 和 NH₄BF₄ (NH₄BF₄ 稍过量以尽量保证 BMIMCl 反应完全), 用乙腈作为溶剂, 在强搅拌下反应 48 h, 即可得到 BMIMBF₄、乙腈和氯化铵和氟硼酸铵的悬浊液, 静置后滤去沉淀产物氯化铵和未反应的氟硼酸铵, 再经过旋转蒸发器减压蒸馏除去乙腈, 在 80 ℃ 下干燥 5 h 即可得到浅黄色透明的离子液体 BMIMBF₄。反应方程式如下:



在一定温度和一定氧分压下分别将用稀酸和乙醇超声清洗风干后的 Cu 片(尺寸 2 cm×1 cm×0.02 cm)放入 5 mL BMIMBF₄ 离子液体中, 相隔一定时间分别将 Cu 片取出, 洗净干燥后用数字电子

定稿日期: 2009-12-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(50564006)和云南省自然科学基金重点项目(2005E0004Z)资助

作者简介: 周丹桂, 女, 1983年生, 硕士, 研究方向为冶金物理化学

通讯作者: 华一新, E-mail: huayixin@gmail.com

天平称量(精确到 0.1 mg), 测得某一时段 Cu 片的失重。再将 Cu 片的失重数据代入下式, 得出某一时刻 BMIMBF₄ 离子液体中的 Cu²⁺ 浓度。

$$C_t = \frac{\Delta m}{M \cdot V} \quad (2)$$

式中, C_t 为某一时刻溶液中 Cu²⁺ 浓度, mol/L; Δm 为某一时刻 Cu 片的失重, g; M 为 Cu 的摩尔质量, g/mol; V 为 BMIMBF₄ 离子液体的体积, L。

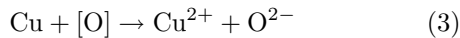
3 结果与讨论

3.1 氧分压的影响

在 50 °C, 氩气、空气和 O₂ 三种气氛条件下, 测定 Cu 在 BMIMBF₄ 离子液体中的浓度与时间关系, 如图 1 所示。可以看出, 在氩气气氛下(即没有氧存在), Cu 在 BMIMBF₄ 离子液体中不溶解。Cu 的溶解必须有氧才能进行, 且溶解速率随氧分压的增大而加快。随着反应的进行, 溶液中 Cu²⁺ 的浓度逐渐增大, Cu 的溶解速率逐渐减小。当反应达到 120 h 后, 溶液中 Cu²⁺ 的浓度基本维持稳定, 认为其达到饱和, 反应达到平衡, 金属 Cu 不再溶解。

在 50 °C、不同氧分压下, Cu²⁺ 在 BMIMBF₄ 离子液体中的饱和浓度如表 1 所示。

如上所述, Cu 在 BMIMBF₄ 离子液体中的溶解必须有氧存在, 总反应方程式如下:



如果气相中氧在离子液体中的溶解速度很快,

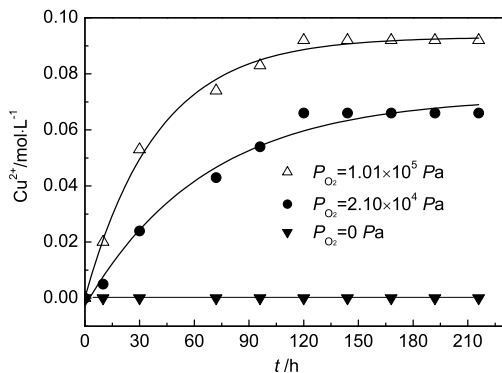


Fig.1 Effects of oxygen partial pressure on dissolution of Cu in BMIMBF₄ ionic liquid

Table 1 Saturation concentrations of Cu²⁺ in BMIMBF₄ ionic liquid under different oxygen partial pressures

oxygen partial pressure /Pa	saturation concentration of Cu ²⁺ /mol·L ⁻¹
0	0
2.10×10 ⁴	0.066
1.01×10 ⁵	0.092

且界面化学反应速率也足够快, 则 Cu 在 BMIMBF₄ 离子液体中溶解的反应速率主要取决于生成的 Cu²⁺ 从固液界面扩散到溶液主体中的速率。设在固液界面处 Cu²⁺ 浓度近似达到饱和并用 C_s 表示, 而 Cu²⁺ 在溶液主体的浓度为 C_t , 考虑到温度、氧分压、反应面积都会影响反应速率, 故 Cu 在 BMIMBF₄ 离子液体中的反应速率方程可以表示为:

$$\frac{dC_t}{dt} = kA \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^\theta} \right)^n (C_s - C_t) \quad (4)$$

式中, k 为反应的表观速率常数, m⁻²·h⁻¹; A 为反应面积, m²; P_{O_2} 为气相中的氧分压, Pa; P^θ 为理想气体标准态的压力 (101325 Pa); C_s 为溶液中 Cu²⁺ 的饱和浓度, mol/L。

对式 (4) 进行积分得

$$\ln \frac{C_s - C_t}{C_s} = -k't + B \quad (5)$$

式中, B 为常数, 而

$$k' = kA \left(\frac{P_{\text{O}_2}}{P^\theta} \right)^n \quad (6)$$

令 $f(C_t) = \ln \frac{C_s - C_t}{C_s}$, 则有

$$f(C_t) = -k't + B \quad (7)$$

将图 1 和表 1 中的数据分别代入公式 (7) 中, 用 $f(C_t)$ 对 t 作图 (图 2)。

从图 2 可以得出不同氧分压下的 k' 值, 且氧

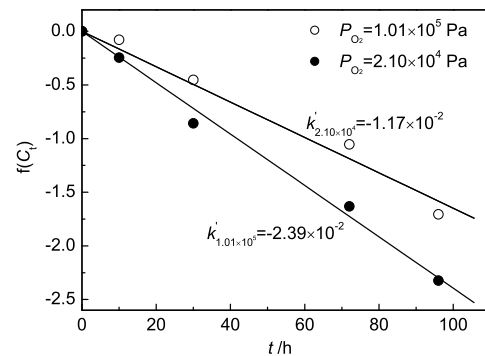


Fig.2 Relations between $f(C_t)$ and time under different oxygen partial pressures

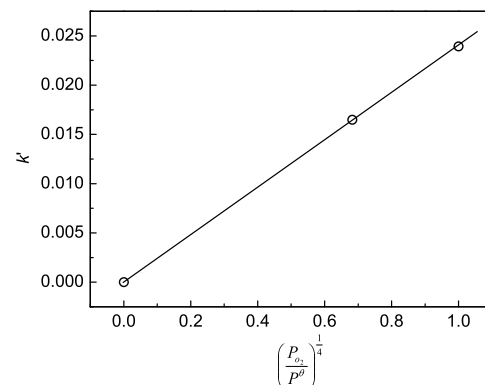


Fig.3 Relations between k' and P_{O_2}

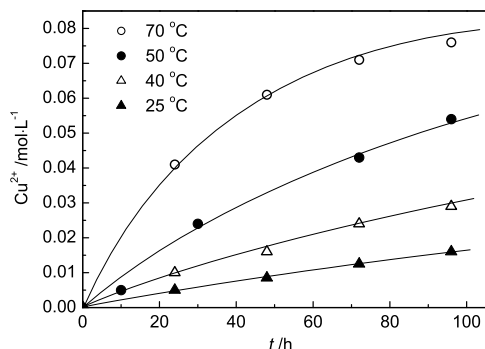


Fig.4 Effects of temperature on dissolution of copper in BMIMBF₄ ionic liquid

Table 2 Saturation concentrations of Cu²⁺ in BMIMBF₄ ionic liquid under different temperatures

temperature /°C	saturation concentration of Cu ²⁺ /mol·L ⁻¹
25	0.029
40	0.042
50	0.066
70	0.088

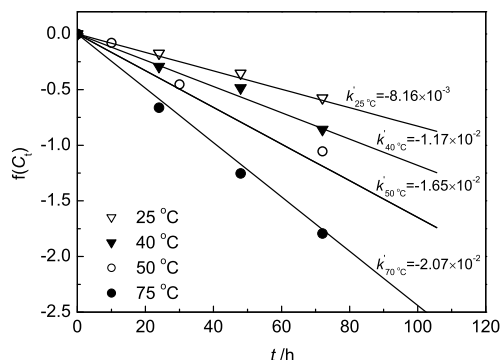


Fig.5 Relations between $f(C_t)$ and time under different oxygen partial pressures

分压越大, k' 值越大。用 $(\frac{P_{O_2}}{P^\theta})^n$ 对 k' 作图, 当 $n = \frac{1}{4}$ 时, 得一直线, 如图 3 所示。

则在不同氧分压下 Cu 在 BMIMBF₄ 离子液体中的溶解反应速率方程为

$$\frac{dC_t}{dt} = kA \left(\frac{P_{O_2}}{P^\theta} \right)^{\frac{1}{4}} (C_s - C_t) \quad (8)$$

3.2 温度的影响

在氧分压 2.10×10^4 Pa、不同温度下, 测定 Cu 在 BMIMBF₄ 离子液体中的浓度与时间关系曲线如图 4 所示。可以看出, 实验温度越高, Cu 的溶解速率越快。在氧分压为 2.10×10^4 Pa、不同温度下, Cu 在 BMIMBF₄ 离子液体中的溶解度见表 2。

将图 4 和表 2 中的数据分别代入式 (7) 中, 作图 (图 5)。可以得出不同温度下 k' 的值, 且温度越高 k' 值越大。将得到 k' 的值代入式 (6) 中, 得出不同

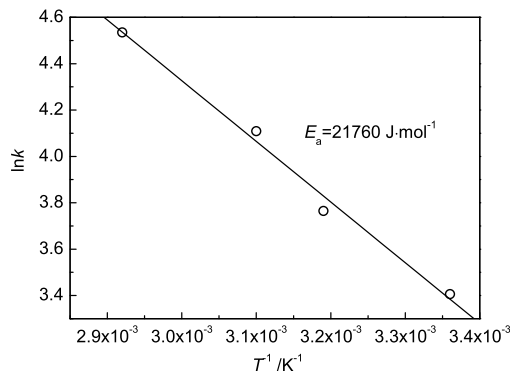


Fig.6 Relation between $\ln k$ and $1/T$

温度下 k' 的值, 再用 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图 (图 6), 获悉速率常数与温度的关系为

$$\ln k = -\frac{2.62}{T} + 1.43 \quad (9)$$

故不同氧分压和温度下, Cu 在 BMIMBF₄ 离子液体中的溶解反应速率方程为

$$\frac{dC_t}{dt} = 4.18 e^{-\frac{21.76}{RT}} \left(\frac{P_{O_2}}{P^\theta} \right)^{\frac{1}{4}} A (C_s - C_t) \quad (10)$$

4 结论

(1) 必须有氧存在 Cu 才能在 BMIMBF₄ 离子液体中溶解。氧分压越大, 温度越高, Cu 的溶解速率越快, 饱和浓度越大。

(2) Cu 在 BMIMBF₄ 离子液体中的溶解过程受扩散控制, 反应速率主要取决于生成的 Cu²⁺ 从固液界面扩散到溶液主体中的速率。

(3) 在 BMIMBF₄ 离子液体中电沉积金属 Cu 时, 为了减少甚至消除金属反溶, 应该在惰性气体条件下进行, 氧气对电沉积的效率和效果都有很大影响。

参考文献

- [1] Seddon K R. Ionic liquids: a taste of the future [J]. Nat. Mater., 2003, 2(6): 363-365
- [2] Zhao D B, Wu M, Kou Y, et al. Ionic liquids: applications in catalysis [J]. Catal Today, 2002, 74(1-2): 157-189
- [3] Zhao H, Xia S Q, Ma P S. Use of ionic liquids as green solvents for extractions [J]. J. Chem. Technol. Biotechnol., 2005, 80: 1089-1096
- [4] Uerdingen M, Treber C, Balser M. Corrosion behaviour of ionic liquids [J]. Green Chem., 2005, 7: 321-325
- [5] Welton T. Room-temperature ionic liquids-solvents for synthesis and catalysis [J]. Chem. Rev., 1999, 99: 2071-2084
- [6] Wasserscheid P, Keim W. Ionic liquids-new solutions for transition metal catalysis [J]. Angew. Chem. Int. Ed., 2000, 39: 3772-3789
- [7] Li R X. Green Solvents-Synthesis and Applications of Ionic Liquids [M]. Beijing: Chemistry Industry Press, 2004 (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, 2004: 10)

- [8] Perissi I, Bardi U, Caporali S, et al. High temperature corrosion properties of ionic liquids [J]. *Corros. Sci.*, 2006, 6: (12-14)
- [9] Sheldon R. Catalytic reactions in ionic liquids [J]. *Chem. Commun.*, 2001, 23: 2399-2407
- [10] Husson-Borg P, Majer V, Costa Gomes M F. Solubilities of oxygen and carbon dioxide in butyl methylimidazolium tetrafluoroborate as a function of temperature and at pressures close to atmospheric pressure [J]. *J. Chem. Eng. Data*, 2003, 48(3): 480-485
- [11] Fuller J, Carlin R T, et al. The room temperature ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate: electrochemical couples and physical properties [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1997, 14: 3881-3885
- [12] Chen Y H, Zhang S J, Yuan X L, et al. Solubility of CO₂ in imidazolium-based tetrafluoroborate ionic liquids [J]. *Thermochim. Acta.*, 2006, 441(1): 42-44
- [13] Deng Y Q. *Ionic Liquid-Property, Preparation and Applications of Ionic Liquids* [M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2006, 7, 13-17
(邓友全. 离子液体 - 性质、制备与应用 [M]. 北京: 中国石化出版社, 2006, 7, 13-17)
- [14] Jacquemin J, Costa Gomes M F, Husson P, et al. Solubility of carbon dioxide, ethane, methane, oxygen, nitrogen, hydrogen, argon, and carbon monoxide in 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate between temperatures 283 K and 343 K and at pressures close to atmospheric [J]. *J. Chem. Thermodyn.*, 2006, 38(4): 490-502
- [15] Liu Y Z, Xiao L P, Zhang K, et al. Electrochemical deoxidize capability of 2-nitrochlorobenzene in BMIMBF₄-H₂O [J]. *Chem. J. Chin. Univ.*, 2008, 10: 2059-2064
(柳英姿, 肖丽萍, 张凯等. 离子液体 BMIMBF₄-H₂O 中邻氯硝基苯的电化学还原性能 [J]. 高等学校化学学报, 2008, 10: 2059-2064)
- [16] Andrew P, Abbott K, McKenzie J. Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2006, 8, 4265-4279
- [17] Li X, Keith E J. Electrochemistry of 1-butyl-3-methyl-1H-imidazolium tetrafluoroborate ionic liquids [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, 150(6): E307-E311
- [18] Yang K. Electrodeposition of Cu from Cu(BF₄)₂-[bmim]BF₄ and CuSO₄-H₂O-[bmim]BF₄ [D]. Yunnan: Kunming University of Science and Technology, 2007, 4, 20
(杨坤. 铜在 Cu(BF₄)₂-[bmim]BF₄ 及 CuSO₄-H₂O-[bmim]BF₄ 体系中的电沉积研究 [D]. 云南: 昆明理工大学, 2007, 4, 20)
- [19] NuLi Y, Yang J, Wang P. Electrodeposition of magnesium film from BMIMBF₄ ionic liquid [J]. *Appl. Surf. Sci.*, 2006, 252: 8086-8090
- [20] Wang P, NuLi Y, et al. Mixed ionic liquid as electrolyte for reversible deposition and dissolution of magnesium [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2006, 201: 3783-3787
- [21] Roberta B, Stefano C, Alessandro L, et al. Silver electrodeposition from air and water-stable ionic liquid: An environmentally friendly alternative to cyanide baths [J]. *Surf. Coat. Technol.*, 2007, 201: 9485-9490

DISSOLUTION OF Cu IN BMIMBF₄ IONIC LIQUID

ZHOU Dangui, HUA Yixin, ZHANG Qibo, DONG Tiegung

Faculty of Metallurgy and Energy Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093

Abstract: Dissolution characteristic of Cu in BMIMBF₄ ionic liquid under different oxygen partial pressures and temperatures was investigated, and the saturation concentrations of Cu²⁺ in BMIMBF₄ were also measured. The experimental results showed that Cu can only be dissolved in BMIMBF₄ in the presence of oxygen and the dissolution rate of Cu²⁺ in BMIMBF₄ improved with increase in the oxygen partial pressure and temperature. In addition, according to the experimental data, The value of apparent activation energy was found to be 21.76 kJ/mol in the temperature range from 25 °C to 70 °C under the oxygen partial pressure of 2.10×10⁴ Pa. The dissolution rate equation of Cu in BMIMBF₄ was obtained.

Key words: Cu, dissolution, BMIMBF₄ ionic liquid, oxygen partial pressure