

2008-11-28

## Effect of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> on the Redox Behavior of Ferrocene in Ionic Liquid BmimPF<sub>6</sub>

Wei-wei JI

Li-qun XU

Dong-meì LI

Rong WANG

Xia-qin WU

Zong-rang ZHANG

---

### Recommended Citation

Wei-wei JI, Li-qun XU, Dong-meì LI, Rong WANG, Xia-qin WU, Zong-rang ZHANG. Effect of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> on the Redox Behavior of Ferrocene in Ionic Liquid BmimPF<sub>6</sub>[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2008 , 14(4): 411-414.

DOI: 10.61558/2993-074X.1932

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol14/iss4/13>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

# CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 对离子液体 Bm imPF<sub>6</sub> 中二茂铁 电化学行为的影响

李巍巍, 徐立群, 李冬梅, 王 荣\*, 吴霞琴, 章宗穰

(上海师范大学化学系, 上海 200234)

**摘要:** 应用循环伏安和交流阻抗法研究有机溶剂二氯甲烷对二茂铁在离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 (Bm imPF<sub>6</sub>) 中电化学行为的影响. 实验表明, 二氯甲烷可促进离子液体的离子解离, 减小离子液体粘度, 增加离子液体电导率, 加速二茂铁在离子液体中的扩散, 增大氧化还原峰电流. 由于电极界面双电层结构的变化, 导致双电层电容增大, 电极反应电阻减小, 从而加速了界面电子传递反应.

**关键词:** 离子液体; Bm imPF<sub>6</sub>; 双电层电容; 反应速率; 二茂铁; 二氯甲烷

**中国分类号:** O646

**文献标识码:** A

离子液体具有许多独特的物理化学性质<sup>[1-4]</sup>, 诸如熔点低、液态温度范围宽, 可忽略的蒸汽压及较好的热稳定性和化学稳定性, 宽电化学窗口 (大多在 3 V 以上). 如于离子液体中加入少量有机溶剂或改变温度均可显著地改变它的物理化学性质. 例如疏水性离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 (Bm imPF<sub>6</sub>) 不溶于水, 但可吸收一定量水分和有机蒸气, 从而使其粘度、电导率、电化学窗口等发生明显改变<sup>[5]</sup>, 并对处在其中的电活性物质的电化学行为产生较大的影响. Cammings 等研究了有机溶剂-离子液体混合溶剂体系, 得到有关离子液体的离子电导率以及其中电活性物质的扩散信息<sup>[6]</sup>. 本文应用循环伏安法研究二氯甲烷对二茂铁在离子液体 Bm imPF<sub>6</sub> 中电化学行为的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

CHI650 型电化学工作站 (上海辰华), 三电极体系, 工作电极为玻碳电极 ( $\phi=3$  mm), 铂丝为对电极, 参比电极为饱和甘汞电极. DKB-501A 型超级恒温水槽 (上海精宏实验设备有限公司), 粘度

测量使用毛细管粘度计 (上海宝山启航玻璃仪器厂), 电导率测量用 DDS-11A 型电导率仪 (上海雷磁).

### 1.2 试剂

二氯甲烷, 二茂铁, N,N-二甲基甲酰胺, 乙醇, 溴代正丁烷 (上海精细化工科技有限公司), 乙酸乙酯. 以上试剂均分析纯. N-甲基咪唑 (纯度 99%, 浙江临海凯乐化工厂), 六氟磷酸钾 (纯度  $\geq 99\%$ , 张家港恒吉电子化学公司).

### 1.3 离子液体 Bm imPF<sub>6</sub> 制备

将 49 mL 重蒸溴代正丁烷缓慢滴加到 36 mL 重蒸的 N-甲基咪唑中, 室温磁力搅拌 24 h 溶液分层后, 取其下层溶液, 用 20 mL 乙酸乙酯先后洗涤 3 次, 真空干燥后得溴化 1-丁基-3-甲基咪唑盐 (83 g). 在冰浴下, 加入溴化 1-丁基-3-甲基咪唑盐, 经超纯水溶解, 磁力搅拌, 缓慢加入六氟磷酸钾 (69.1 g), 12 h 后, 取分层溶液下层的有机相, 经超纯水洗涤 10~15 次, 硝酸银溶液检验水相溶液无白色沉淀, 然后真空干燥, 制得 Bm imPF<sub>6</sub> 样品.

## 2 结果与讨论

### 2 1 二氯甲烷对离子液体 Bm imPF<sub>6</sub> 粘度和电导率的影响

图 1和图 2分别示出 Bm imPF<sub>6</sub> 粘度、电导率随二氯甲烷浓度的变化. Bm imPF<sub>6</sub> 粘度随二氯甲烷浓度增加而减小(如图 1), 电导率则随二氯甲烷浓度增加而升高(图 2), 二者均呈线性关系. 这可理解为离子液体电导率主要受离子液体流动性和离子解离的影响<sup>[7]</sup>, 二氯甲烷之加入既能减弱离子液体中阴阳离子间的静电吸引, 增强离子液体解离, 又可降低该液体的粘度, 从而提高它的电导率.

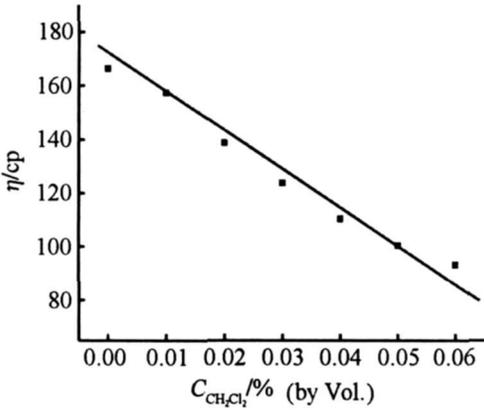


图 1 离子液体 BmimPF<sub>6</sub> 粘度随有机溶剂二氯甲烷含量变化  
Fig. 1 Variation of the BmimPF<sub>6</sub> viscosity with concentration of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (25°C)

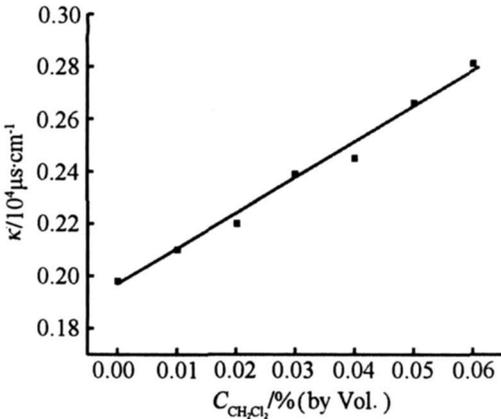


图 2 离子液体 BmimPF<sub>6</sub> 电导率随有机溶剂 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 含量变化  
Fig. 2 Variation of the BmimPF<sub>6</sub> conductivity with concentration of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (25°C)

### 2 2 二氯甲烷对二茂铁在离子液体 Bm imPF<sub>6</sub> 中的电化学行为影响

安曲线. 图中于 -0.3 V 处呈现一对明显的氧化还原电流峰. 其峰电流随二氯甲烷浓度增大而增大 (a~e), 这可归因于二氯甲烷的加入使离子液体粘度减小, 加快二茂铁在离子液体中的扩散速率, 其氧化还原峰电位差 ΔE<sub>p</sub> 从 119 mV 减小到 98 mV, 从而改善其电化学反应可逆性. 图 4 示明在二氯甲烷浓度 0~4% 范围内, 二茂铁扩散系数与二氯甲烷的浓度呈线性关系.

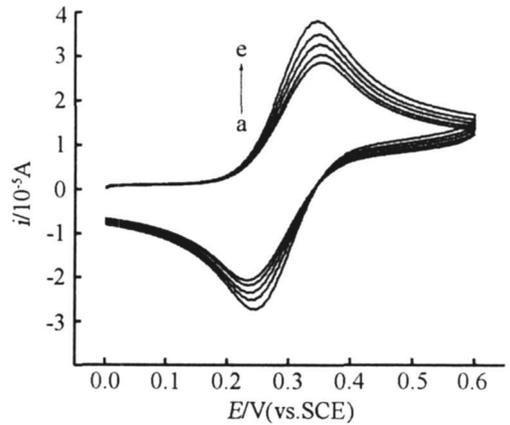


图 3 二茂铁(5 mmol/L)在含有 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 的 BmimPF<sub>6</sub> 溶液中于玻碳电极上的循环伏安曲线 扫速: 500 mV/s  
二氯甲烷浓度/% (体积比) a~e: 0, 1, 2, 3, 4  
Fig. 3 CVs of 5 mmol/L ferrocene in BmimPF<sub>6</sub> solution containing CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at GC electrode C<sub>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></sub>/%, (by volume) a~e: 0, 1, 2, 3, 4 scan rate: 500 mV/s

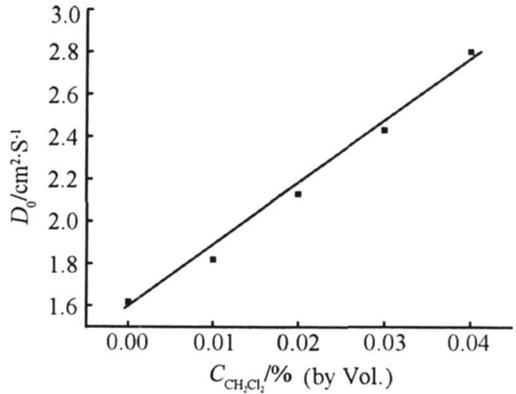


图 4 二茂铁在玻碳电极上 BmimPF<sub>6</sub> 溶液中扩散系数随二氯甲烷浓度变化(数据来自图 3)  
Fig. 4 Variation of diffusion coefficient with concentration of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> for the ferrocene in BmimPF<sub>6</sub> solution at GC electrode (data from Fig. 3)

据 Nicholson 方程:

$$\psi = (D_0 / D_R)^{\alpha/2} k_0 / [D_0 \pi \nu (nF / RT)]^{1/2} \quad (1)$$

图 3 给出二茂铁在 Bm imPF<sub>6</sub> 中测得的循环伏

表 1 二氯甲烷对二茂铁反应速率的影响  
Tab 1 Influence of CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> on the k<sub>0</sub> of ferrocene

C <sub>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></sub> /% (by Vol )	0	1	2	3	4
D <sub>0</sub> /cm <sup>2</sup> · s <sup>-1</sup>	1.6 × 10 <sup>-7</sup>	1.8 × 10 <sup>-7</sup>	2.1 × 10 <sup>-7</sup>	2.4 × 10 <sup>-7</sup>	2.8 × 10 <sup>-7</sup>
CV (k <sub>0</sub> /cm · s <sup>-1</sup> )	1.1 × 10 <sup>-3</sup>	1.2 × 10 <sup>-3</sup>	1.4 × 10 <sup>-3</sup>	1.7 × 10 <sup>-3</sup>	2.3 × 10 <sup>-3</sup>
EIS (k <sub>0</sub> /cm · s <sup>-1</sup> )	1.0 × 10 <sup>-3</sup>	1.2 × 10 <sup>-3</sup>	1.3 × 10 <sup>-3</sup>	1.7 × 10 <sup>-3</sup>	2.3 × 10 <sup>-3</sup>

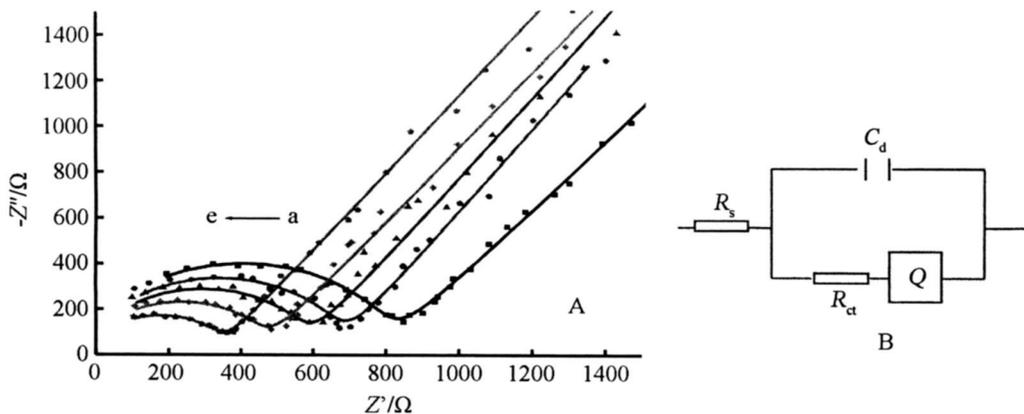


图 5 二茂铁 (5 mmol/L) 在含有 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 的 Bm imPF<sub>6</sub> 溶液中于玻碳电极上的交流阻抗谱 (A) 及其等效电路 (B) 二氯甲烷浓度 /% (a~e): 0, 1, 2, 3, 4

Fig 5 EIS of 5 mmol/L ferrocene in Bm imPF<sub>6</sub> solution containing CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> at GC electrode and the corresponding equivalent circuit scan rate, 500 mV/s C<sub>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></sub> /% (by volume) a~e, 0, 1, 2, 3, 4

式中, D<sub>0</sub> 和 D<sub>R</sub> 分别代表反应物氧化态与还原态的扩散系数, 此处设 D<sub>0</sub> = D<sub>R</sub>, ψ 为电荷迁移参数, 与 ΔE<sub>p</sub> 有关. 电极速率常数 k<sub>0</sub> 可由 ΔE<sub>p</sub> 值求得. 实验表明, 二茂铁反应速率随二氯甲烷浓度增加而增加 (见表 1).

图 5A 给出二茂铁在含有二氯甲烷的离子液体中的电化学交流阻抗谱图 (EIS), 如图, 随着二氯甲烷浓度增加, Nyquist 图的半圆直径逐渐减小, 说明该电极反应电阻 (R<sub>ct</sub>) 减小.

使用拟合软件 Zsimpwin 据 Nyquist 谱拟合的等效电路如图 5B 所示: R<sub>s</sub> 为溶液电阻, C<sub>d</sub> 为双电层电容, R<sub>ct</sub> 为反应电阻, Q 为恒相位元件, 拟合数据如表 2 所见, 表明随着二氯甲烷浓度增加, 二茂铁反应电阻减小, 双电层电容增加. 二者与二氯甲烷浓度均呈现线性关系 (图略).

又据 R<sub>ct</sub> = RT / F i<sub>0</sub>, i<sub>0</sub> = F A k<sub>0</sub> C<sup>[9]</sup>, 即可计算反应速率常数 k<sub>0</sub>. 结果与 CV 方法得出的非常接近. 说明, 二氯甲烷对电极界面电子传递反应确有促进作用. 其原因可能是它改变了电极 / 离子液体界面

双电层结构.

表 2 根据图 5 交流阻抗谱 等效电路拟合的电极反应参数  
Tab 2 Fitting parameters of electrode reaction according to the EIS equivalent circuit as Fig 5

C <sub>CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub></sub> /% (by volume)	R <sub>s</sub> /10 <sup>-5</sup> Ω	C /10 <sup>-9</sup> F	R <sub>ct</sub> /10 <sup>-5</sup> Ω	Q /10 <sup>-5</sup>
0	3.6	3.6	779.4	1.7
1	2.7	5.1	656.6	1.1
2	5.1	5.8	562.4	1.2
3	5.4	6.3	454.2	1.2
4	5.7	7.3	331.6	1.3

### 3 结 论

有机溶剂二氯甲烷的加入能促进离子液体的离子解离, 降低离子液体的粘度, 使得自由移动的离子增多, 加快电极表面的反应速率.

在 Bm imPF<sub>6</sub> 离子液体中, 二茂铁的 CV 氧化还

原峰电流随二氯甲烷浓度增加而增大, 反应电阻减小, 由 CV 和 EIS 两种方法计算得到二茂铁的反应速率常数  $k_0$  基本一致.

参考文献 (References):

[1] Huddleston J G, Visser A E, Reichert W M, et al Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation [ J ]. Green Chem. 2001, 3: 156-164.

[2] Noda A, Hayamizu K, Watanabe M. Pulsed-gradient spin-echo  $^1\text{H}$  and  $^{19}\text{F}$  NMR ionic diffusion coefficient, viscosity, and ionic conductivity of non-chloroaluminate room-temperature ionic liquids [ J ]. J Phys Chem B. 2001, 105: 4603-4610.

[3] Buzzeo M C, Evans R G, Compton R G. Non-haloaluminate room-temperature ionic liquids in electrochemistry-A review [ J ]. Chem Phys Chem. 2004, 5: 1106-1120.

[4] Bonhôte P, Dias A P, Papageorgiou N, et al Hydro-

phobic highly conductive ambient-temperature molten salts [ J ]. Inorg Chem. 1996, 35: 1168-1178.

[5] Kenneth R Seddon, Annegret Stark, Maria-Jose Torres Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids [ J ]. Pure Appl Chem. 2000, 72: 2275-2287.

[6] Clement Comminges, Rachid Bahdadi, et al Determination of viscosity, ionic conductivity, and diffusion coefficients in some binary systems: ionic liquids + molecular solvents [ J ]. J Chem Eng Data. 2006, 51: 680.

[7] Li Wenjing, Zhang Zhaofu, Han Buxing, et al Effect of water and organic solvents on the ionic dissociation of ionic liquids [ J ]. J Phys Chem B. 2007, 111: 6452-6456.

[8] Allen J Bard, Larry R Faulkner. Electrochemical methods-fundamentals and applications [ M ]. Chemical Industry Press (in Chinese), 2005, 164-168.

[9] Allen J Bard, Larry R Faulkner. Electrochemical methods-fundamentals and applications [ M ]. Beijing Chemical Industry Press, 2005, 265.

## Effect of $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ on the Redox Behavior of Ferrocene in Ionic Liquid Bm in $\text{PF}_6$

JI Weiwei, XU Liqun, LI Dongmei, WANG Rong\*, WU Xiaqing, ZHANG Zongrang  
(Department of Chemistry, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China)

**Abstract:** The effects of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  on the room temperature redox behaviors of ferrocene in ionic liquid Bm in  $\text{PF}_6$ , were studied by cyclic voltammetry and AC Impedance. The results suggested that the presence of  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , accelerated the dissociation of ionic liquid, leading to lower viscosity and larger ionic conductivity, hence the diffusions of ferrocene in Bm in  $\text{PF}_6$  were enhanced and the peak currents of redox reactions were increased. The changes in the double-layer structure at the electrode interface resulted in larger capacitance, which reduced the electrode reaction resistances. accordingly, the reaction kinetics of ferrocene were enhanced.

**Key words:** Bm in  $\text{PF}_6$ ; ionic liquid; double-layer capacitance; reaction kinetics; ferrocene;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$