

УДК 541.135

ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ И ИОННАЯ АССОЦИАЦИЯ Bu_4NClO_4 И Bu_4NBPh_4 В γ -БУТИРОЛАКТОНЕ И СМЕСИ ПРОПИЛЕНКАРБОНАТА С 1,2-ДИМЕТОКСИЭТАНОМ 50:50

© 2010 Т. В. Черножук, В. Ю. Дубовицкая, О. Н. Калугин

Представлены результаты кондуктометрического исследования разбавленных растворов Bu_4NClO_4 и Bu_4NBPh_4 в γ -бутиролактоне и смеси пропиленкарбоната с 1,2-диметоксиэтаном в соотношении 50:50 мольных процентов в широком интервале температур. По экспериментальным данным рассчитаны значения предельных молярных электрических проводимостей и констант ионной ассоциации изученных электролитов. С использованием допущения о постоянстве числа переноса при изменении температуры для Bu_4NBPh_4 , определены предельные ионные проводимости Bu_4N^+ , BPh_4^- и ClO_4^- . Установлен различный характер сольватации анионов изученных солей и его влияние на температурную зависимость параметров ионной ассоциации.

Ключевые слова: электрическая проводимость, ионная ассоциация, 1,2-диметоксиэтан, пропиленкарбонат, γ -бутиролактон, тетрабутиламмония тетрафенилборат и тетрабутиламмония перхлорат.

Электрическая проводимость (ЭП) электролитных растворов относится к одному из наиболее важных свойств электролитных растворов. В частности, знание температурной и концентрационной зависимостей электропроводности позволяет оптимизировать эксплуатационные характеристики накопителей электрической энергии на основе неводных электролитных растворов. К сожалению, современное состояние теории растворов электролитов не позволяет предсказывать их электропроводность в широком интервале параметров состояния. Таким образом, актуальным остается экспериментальное исследование электрической проводимости неводных электролитных растворов, в особенности тех, которые используются в химических источниках тока и суперконденсаторах.

В настоящей работе исследованы растворы перхлората и тетрафенилбората тетрабутиламмония (Bu_4NClO_4 , Bu_4NBPh_4) в γ -бутиролактоне (γ -БЛ) и смеси пропиленкарбоната (ПК) с 1,2-диметоксиэтаном (1,2-ДМЭ) в соотношении 50:50 мольных процентов в интервале концентраций электролита от $2.0 \cdot 10^{-4}$ до $5.5 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³. Смесь ПК и 1,2-ДМЭ благодаря широкому интервалу жидкого состояния, средним значениям диэлектрической проницаемости (ДП) ($\epsilon^{25^\circ} = 33$), вязкости ($\eta^{25^\circ} = 0.95$ мПа·с) и электрохимической устойчивости находит широкое применение в химических источниках тока [1]. Также часто используется и чистый γ -БЛ, значения вязкости и ДП которого при 25°C практически совпадают с соответствующими значениями в смеси ПК+1,2-ДМЭ в соотношении 50:50.

Экспериментальная часть

1,2-Диметоксиэтан очищали простой перегонкой, пропиленкарбонат и γ -бутиролактон – перегонкой под вакуумом над прокаленными цеолитами (4 Å). Чистоту растворителей контролировали по значению удельной электропроводности при 25°C: $\kappa^{\text{экс}}(\text{ПК}) = 4.6 \cdot 10^{-7}$ См·см⁻¹, $\kappa^{\text{экс}}(1,2\text{-ДМЭ}) = 2.4 \cdot 10^{-8}$ См·см⁻¹, $\kappa^{\text{экс}}(\gamma\text{-БЛ}) = 6.5 \cdot 10^{-7}$ См·см⁻¹. Полученные значения хорошо согласуются с литературными данными: $\kappa^{\text{лим}}(\text{ПК}) = 0.9 \cdot 10^{-7}$ См·см⁻¹ [2], $\kappa^{\text{лим}}(1,2\text{-ДМЭ}) = 1.0 \cdot 10^{-8}$ См·см⁻¹ [3], $\kappa^{\text{лим}}(\gamma\text{-БЛ}) = 6.0 \cdot 10^{-7}$ См·см⁻¹ [2]. Bu_4NClO_4 и Bu_4NBPh_4 были перекристаллизованы из безводного ацетонитрила, после чего их сушили под вакуумом при температуре 45°C до постоянной массы.

Смеси растворителей и исследуемые растворы готовили разбавлением по массе с учетом поправки на силу Архимеда.

Электрическую проводимость измеряли в кондуктометрических ячейках с платиновыми платинированными электродами с постоянными ячеек в интервале 0.15 – 0.27 см⁻¹. Измерение сопротивления производили с помощью моста переменного тока Р 5083 на частоте 1 кГц, при этом производили усреднение измеренного значения по 10 значениям.

Температуру в ходе эксперимента поддерживали постоянной с помощью водных (5 – 55°C) и масляных (65 – 85°C) термостатов с точностью $\pm (0.01 - 0.05)^\circ\text{C}$.

Результаты и их обсуждение

Математическую обработку экспериментальных данных проводили по описанной ранее методике [4], с использованием уравнений Ли-Уитона и Дебая-Хюккеля для концентрационной зависимости электропроводности и коэффициентов активности, соответственно. Значение параметра наибольшего сближения ионов для Bu_4NClO_4 (7.34 Å) и Bu_4NBPh_4 (9.74 Å) задавали в виде суммы структурных радиусов катиона и аниона $r_+ + r_-$ [5]. Результаты математической обработки экспериментальных кондуктометрических данных для Bu_4NClO_4 и Bu_4NBPh_4 в γ -БЛ и смеси ПК с 1,2-ДМЭ 50:50 приведены в таблицах 1 и 2 вместе с литературными данными по физико-химическим свойствам растворителей: плотности (d), диэлектрической проницаемости (ϵ) и вязкости (η) [3, 6, 7].

Таблица 1. Физико-химические свойства γ -БЛ, а также предельные молярные электропроводности (Λ_0), константы ассоциации (K_A) и дисперсии аппроксимации (σ_Λ) для Bu_4NClO_4 и Bu_4NBPh_4 в данном растворителе

$t, ^\circ\text{C}$	$d, \text{г/см}^3$	ϵ	$\eta \cdot 10^3, \text{Па}\cdot\text{с}$	$\Lambda_0, \text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$	$\lg K_A$	$\sigma_\Lambda, \text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$
Bu_4NClO_4						
5	1.1439	43.78	2.437	30.04 ± 0.04	1.06 ± 0.17	0.07
15	1.1340	42.64	2.042	35.87 ± 0.06	1.05 ± 0.20	0.10
25	1.1241	41.50	1.727	43.10 ± 0.08	1.03 ± 0.19	0.12
35	1.1142	40.36	1.480	48.47 ± 0.07	0.95 ± 0.20	0.11
45	1.1043	39.22	1.289	55.24 ± 0.06	0.92 ± 0.24	0.11
55	1.0944	38.07	1.139	62.39 ± 0.07	0.95 ± 0.20	0.12
65	1.0845	36.93	1.018	69.69 ± 0.18	0.93 ± 0.12	0.31
85	1.0647	35.79	0.814	85.11 ± 0.10	0.92 ± 0.09	0.17
105	1.0449	34.64	0.572	101.62 ± 0.11	0.91 ± 0.23	0.18
125	1.0251	33.50	0.502	118.86 ± 0.13	0.80 ± 0.31	0.21
Bu_4NBPh_4						
5	1.1439	43.78	2.437	17.15 ± 0.02	0.62 ± 0.08	0.05
15	1.1340	42.64	2.042	20.77 ± 0.03	0.54 ± 0.10	0.05
25	1.1241	41.50	1.727	24.63 ± 0.03	0.50 ± 0.11	0.06
35	1.1142	40.36	1.480	28.86 ± 0.03	0.46 ± 0.10	0.06
45	1.1043	39.22	1.289	33.29 ± 0.04	0.44 ± 0.12	0.08
55	1.0944	38.07	1.139	37.96 ± 0.04	0.44 ± 0.11	0.08
65	1.0845	36.93	1.018	42.87 ± 0.03	0.38 ± 0.08	0.05
85	1.0647	35.79	0.814	53.34 ± 0.10	0.32 ± 0.23	0.13

Из литературных данных [8] известно, что произведение Писаржевского-Вальдена $\lambda_0^i \eta$ для больших органических ионов, в том числе для ионов тетрабутиламмония и тетрафенилбората является постоянной величиной для широкого круга растворителей, и равно соответственно 0.213₁ и 0.200₈ для Bu_4N^+ и BPh_4^- . Предполагая независимость от температуры чисел переноса для катиона и аниона соли Bu_4NBPh_4 ,

$$t^+(25^\circ\text{C}) = \frac{\lambda_0^+ \eta(25^\circ\text{C})}{\lambda_0^+ \eta(25^\circ\text{C}) + \lambda_0^- \eta(25^\circ\text{C})} \neq f(T), \quad (1)$$

были рассчитаны предельные молярные электрические проводимости для ионов Bu_4N^+ и BPh_4^-

$$\lambda_0^+ = \Lambda_0 \cdot t^+, \quad (2)$$

$$\lambda_0^- = \Lambda_0 - \lambda_0^+, \quad (3)$$

где t^+ – число переноса Bu_4N^+ , λ_0^+ , λ_0^- – предельные молярные ЭП Bu_4N^+ и BPh_4^- соответственно, Λ_0 – предельная молярная ЭП Bu_4NBPh_4 . Затем, по предельным ионным проводимостям катиона Bu_4N^+ и предельной ЭП соли Bu_4NClO_4 были определены ионные проводимости ClO_4^- . Полученные значения предельных ионных проводимостей приведены в таблице 3.

Таблица 2. Физико-химические свойства смеси ПК с 1,2-ДМЭ 50:50, а также предельные молярные электропроводности (Λ_0), константы ассоциации (K_A) и дисперсии аппроксимации (σ_Λ) для Bu_4NClO_4 и Bu_4NBPh_4 в данной смеси

$t, ^\circ\text{C}$	$d, \text{г/см}^3$	ε	$\eta \cdot 10^3, \text{Па}\cdot\text{с}$	$\Lambda_0, \text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$	$\lg K_A$	$\sigma_\Lambda, \text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$
Bu_4NClO_4						
5	1.0426	36.64	1.3754	41.58 ± 0.04	1.09 ± 0.03	0.07
15	1.0329	35.15	1.1220	49.15 ± 0.03	1.14 ± 0.03	0.05
25	1.0230	33.69	0.9469	57.09 ± 0.04	1.19 ± 0.04	0.08
35	1.0128	32.29	0.8212	65.51 ± 0.05	1.21 ± 0.03	0.09
45	1.0024	30.93	0.7273	74.17 ± 0.05	1.26 ± 0.04	0.08
55	0.9917	29.63	0.6460	83.15 ± 0.05	1.28 ± 0.05	0.09
65	0.9809	28.38	0.5794	92.4 ± 0.1	1.35 ± 0.08	0.2
75	0.9700	27.19	0.5231	102.1 ± 0.2	1.41 ± 0.04	0.2
Bu_4NBPh_4						
5	1.0426	36.64	1.3754	30.57 ± 0.03	1.06 ± 0.02	0.04
15	1.0329	35.15	1.1220	36.51 ± 0.03	1.01 ± 0.02	0.05
25	1.0230	33.69	0.9469	42.64 ± 0.04	1.00 ± 0.03	0.06
35	1.0128	32.29	0.8212	49.26 ± 0.04	1.03 ± 0.02	0.06
45	1.0024	30.93	0.7273	56.19 ± 0.04	1.02 ± 0.02	0.06
55	0.9917	29.63	0.6460	63.34 ± 0.05	1.01 ± 0.02	0.07
65	0.9809	28.38	0.5794	70.6 ± 0.1	0.98 ± 0.06	0.2
75	0.9700	27.19	0.5231	77.9 ± 0.2	0.97 ± 0.10	0.2

Как видно из таблицы 3, предельные молярные проводимости исследованных ионов увеличиваются примерно в 3 раза в изученном интервале температур, что соответствует аналогичному падению значений вязкости растворителей и свидетельствует о слабой динамической сольватации этих ионов в γ -БЛ и смеси ПК с 1,2-ДМЭ 50:50.

Согласно соотношениям статистической механики, термодинамическая константа ионной ассоциации 1-1 электролитов может быть рассчитана по уравнению [9]:

$$K_A = \frac{N_A}{1000} \cdot \int_a^\infty 4\pi r^2 w(r) \exp\left(-\frac{d_{+-}}{kT} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 \varepsilon kTr}\right) dr, \quad (4)$$

где $w(r)$ – весовая функция спаренного состояния, а d_{+-} – короткодействующий квадратичный потенциал. Уравнение (4) позволяет по экспериментальным значениям констант ионной ассо-

циации рассчитать значения потенциала d_{+-} , который характеризует вклад сольватационных эффектов в ионную ассоциацию (ур. (5)):

$$K_A = \frac{4\pi N_A}{1000} \left\{ \exp\left(-\frac{d_{+-}}{kT}\right) [K_A^{\text{coul}}(a) - K_A^{\text{coul}}(R)] + K_A^{\text{coul}}(R) \right\}. \quad (5)$$

Таблица 3. Величины предельных молярных ЭП ($\text{См}\cdot\text{см}^2\cdot\text{моль}^{-1}$) для ионов Bu_4N^+ , ClO_4^- , BPh_4^- в смеси ПК с 1,2-ДМЭ 50:50 и γ -БЛ

$t, ^\circ\text{C}$	ПК+1,2-ДМЭ (50:50)			γ -БЛ		
	Bu_4N^+	ClO_4^-	BPh_4^-	Bu_4N^+	ClO_4^-	BPh_4^-
5	15.7	25.9	14.8	9.02	20.93	8.13
15	18.8	30.4	17.7	10.93	24.85	9.84
25	22.0	35.1	20.7	12.96	28.85	11.67
35	25.4	40.1	23.9	15.19	33.15	13.67
45	28.9	45.3	27.3	17.52	37.57	15.77
55	32.6	50.6	30.7	19.97	42.27	17.99
65	36.4	56.0	34.3	22.56	46.88	20.31
75	40.1	62.0	37.8	–	–	–
85	–	–	–	28.07	56.96	25.27

В уравнении (5) $K_A^{\text{coul}}(x)$ ($x = a, R$) – кулоновская константа ионной ассоциации по Эбелингу [10], $a = r_+ + r_-$ – расстояние между ионами в контактной ионной паре, R – соответствующее расстояние в разделенной растворителем ионной паре. Для расчетов принимали, что $R = a + d_s$, где d_s – эффективный диаметр "молекулы" смешанного растворителя, рассчитываемый из молярного объема:

$$d_s = 2(3M / 4\pi N \rho)^{1/3}. \quad (6)$$

Температурная зависимость полученных квадратичных потенциалов приведена на рис. 1.

Как видно из рис. 1, для Bu_4NClO_4 в γ -БЛ значения потенциала d_{+-} практически не изменяются с ростом температуры, а для Bu_4NBPh_4 – незначительно увеличиваются, как и для Bu_4NBPh_4 в смеси ПК с 1,2-ДМЭ. Различное поведение квадратичного потенциала для перхлората и тетрафенилбората тетрабутиламмония связано, по-видимому, с различным характером сольватации ClO_4^- и BPh_4^- в исследованных растворителях.

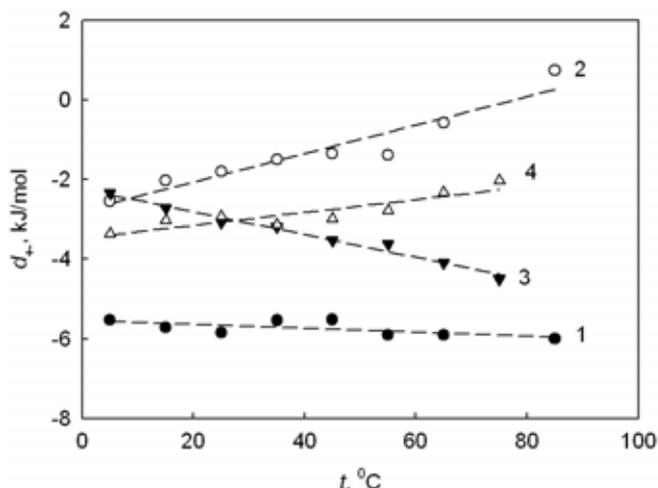


Рис. 1. Температурная зависимость квадратичного потенциала для Bu_4NClO_4 (1) и Bu_4NBPh_4 (2) в γ -БЛ; Bu_4NClO_4 (3) и Bu_4NBPh_4 (4) в смеси ПК+1,2-ДМЭ 50:50.

Литература

1. Xu K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries // Chem. Rev. – 2004. – Vol. 104. – P. 4303-4417.
2. Ue M. Mobility and Ionic Association of Lithium and Quaternary Ammonium Salts in Propylene Carbonate and γ -Butyrolactone // J. Electrochem. Soc. – 1994. – Vol. 141, No. 12. – P. 3336-3342.
3. Barthel J., Neueder R., Roch H. Density, Relative Permittivity, and Viscosity of Propylene Carbonate + Dimethoxyethane Mixtures from 25 °C to 125 °C // J. Chem. Eng. Data – 2000. – Vol. 45, No. 6. – P.1007-1011.
4. Калугин О.Н., Вьюнник И.Н. Некоторые вопросы обработки кондуктометрических данных 1. Алгоритм оптимизации для симметричных электролитов // Журнал общей химии. – 1989. – № 59, Вып. 7 – С. 1628-1629.
5. Barthel J., Gores H.-J., Schmeer G., Wachter R. Non-Aqueous Electrolyte Solutions in Chemistry and Modern Technology // Phys. and Theor. Chem. – 1983. – Vol. 11. – P.33-144.
6. Карапетян Ю.А., Придатко И.А., Чувашкин А.Н., Эйчис В.Н. Физико-химическое исследование неводных растворов ионофоров. Растворы перхлората лития в γ -бутиролактоне. Киев. политехн. ин-тут. Киев. 1987. 11 с. Деп. в УкрНИИНТИ. 09.09.87. № 2344.
7. Черножук Т.В., Калугин О.Н. Диэлектрические свойства гамма-бутиролактона в интервале температур 5-125°C // Вісник Харківського національного університету, 2006, № 731, Хімія, Вип. 14(37), С. 171-175.
8. Krungalz B.S. Separation of Limiting Equivalent Conductances into Ionic Contribution in Non-aqueous Solutions by Indirect Method // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. – 1983. – Vol. 79, No. 3. – P. 571-587.
9. Вьюнник И.Н., Калугин О.Н., Губский С.М. Некулоновские параметры межчастичных взаимодействий в неводных растворах 1-1 электролитов в широком диапазоне температур // Вестник Харьк. ун-та. Химия. – 1993. – № 377. – С. 15-32.
10. Grigo M., Einfeldt J., Ebeling W. Ionenassoziation electrolytischer Losungen // Wiss. Z. Wilhelm Pieck Univ., Rostock. Naturwiss. R., 1982, bd. 31, h.2, s. 15 – 24.

Поступила в редакцию 13 марта 2010 г.

Т. В. Черножук, В. Ю. Дубовицька, О. М. Калугін. Електрична провідність і іонна асоціація тетрабутиламоній перхлорату та тетрафенілборату в γ -бутиролактоні та суміші пропіленкарбонату з 1,2-диметоксиетаном 50:50.

Наведено результати кондуктометричного дослідження розведених розчинів Bu_4NClO_4 та Bu_4NBPh_4 в γ -бутиролактоні і суміші пропіленкарбонату з 1,2-диметоксиетаном складу 50:50 в широкому інтервалі температур. За експериментальними даними розраховані значення граничних молярних електричних провідностей і констант іонної асоціації вивчених електролітів. З використанням припущення про незмінність числа переносу з температурою для Bu_4NBPh_4 , визначені граничні провідності Bu_4N^+ , BPh_4^- та ClO_4^- . Встановлений різний характер сольватації аніонів вивчених солей та їх вплив на температурну залежність параметрів іонної асоціації.

Ключові слова: електрична провідність, іонна асоціація, 1,2-диметоксиетан, пропіленкарбонат, γ -бутиролактон, перхлорат та тетрафенілборат тетрабутиламонію.

T. V. Chernozhuk, V. Yu. Dubovitskaya, O. N. Kalugin. Electric conductivity and ionic association of tetrabutylammonium perchlorate and tetraphenylborate in γ -butyrolactone and 50:50 mixture of propylene carbonate with 1,2-dimethoxyethane.

The results of conductometric investigation of the diluted solutions of Bu_4NClO_4 and Bu_4NBPh_4 in γ -butyrolactone and 50:50 mixture of propylene carbonate with 1,2-dimethoxyethane in a wide temperature range are presented. The limiting molar conductivities and constants of ionic association of the investigated electrolytes have been calculated by the experimental data. Assuming the temperature independence of the transference

number of Bu_4NBPh_4 , the limiting conductivities of Bu_4N^+ , BPh_4^- and ClO_4^- have been determined. Salvation of anions of the investigated salts is shown to have different character and influence on the temperature dependence of the ion association parameters.

Key words: electric conductivity, ionic association, 1,2-dimethoxyethane, propylene carbonate, γ -butyrolactone, tetrabutylammonium perchlorate and tetraphenylborate.

Kharkov University Bulletin. 2010. № 895. Chemical Series. Issue 18(41).