

**Для цитирования:**

Гришина Е.П., Раменская Л.М. Свойства ионной жидкости бромида 1-бутил-3-метилимидазолия и ее смесей с водой и бромидами серебра, меди и тантала. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2016. Т. 59. Вып. 6. С. 89–96.

**For citation:**

Grishina E.P., Ramenskaya L.M. Properties of 1-butyl-3-methylimidazolium bromide ionic liquid and its blends with water and bromides of silver, copper and tantalum. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2016. V. 59. N 6. P. 89–96.

УДК 544.03; 544.06

**Е.П. Гришина, Л.М. Раменская**

Елена Павловна Гришина (✉), Людмила Михайловна Раменская  
Лаборатория «Структура и динамика молекулярных и ион-молекулярных процессов», Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, ул. Академическая, 1, Иваново, Российская Федерация, 153045  
E-mail: epg@isc-ras.ru (✉), lmr@isc-ras.ru

**СВОЙСТВА ИОННОЙ ЖИДКОСТИ БРОМИДА 1-БУТИЛ-3-МЕТИЛИМИДАЗОЛИЯ И ЕЕ СМЕСЕЙ С ВОДОЙ И БРОМИДАМИ СЕРЕБРА, МЕДИ И ТАНТАЛА**

*Для ионных жидкостей на основе бромида 1-бутил-3-метилимидазолия  $BMImBr$ ,  $BMImBr-AgBr$ ,  $BMImBr-CuBr_2$  и  $BMImBr-TaBr_5$  приводятся данные о гигроскопичности, температурах плавления, стеклования и декомпозиции, плотности, вязкости, удельной электропроводности, электрохимических и коррозионных свойствах. Показано, что свойства бинарных систем определяются взаимодействием компонентов с образованием частиц более сложного состава.*

**Ключевые слова** ионные жидкости, бромид 1-бутил-3-метилимидазолия, бромиды металлов, физико-химические свойства

**E.P. Grishina, L.M. Ramenskaya**

Elena P. Grishina (✉), Ludmila M. Ramenskaya  
Laboratory of Structure and dynamics of molecular and ion-molecular solutions, G.A. Krestov Institute of Solution Chemistry of RAS, Akademicheskaya str., 1, Ivanovo, 153045, Russia  
E-mail: epg@isc-ras.ru (✉), lmr@isc-ras.ru

**PROPERTIES OF 1-BUTYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM BROMIDE IONIC LIQUID AND ITS BLENDS WITH WATER AND BROMIDES OF SILVER, COPPER AND TANTALUM**

*Ionic liquids with  $N,N'$ -dialkylimidazolium cation characterized now as "green" solvents are investigated intensively to find their practical application. In this research the physical-chemical, electrochemical and corrosion properties of 1-butyl-3-methylimidazolium bromide ( $BMImBr$ ) and its blends with water and bromides of silver (I), copper (II) and tantalum (V) were studied.  $BMImBr$  is a hygroscopic ionic liquid and in depending on a water content can exist as a solid, liquid, metastable supercooled melt, and two-phase system – liquid and crystalline hydrate*

*of BMImBr×0.5H<sub>2</sub>O composition. At 1:1 components ratio the structural transformation of the melt (CH<sub>2</sub>O<50 mol%) ↔ the solution (CH<sub>2</sub>O>50 мол.%) was observed. The BMImBr ionic liquid is a good solvent towards bromides of silver (I), copper (II) and tantalum (V). These salts destroy the inter- and intramolecular interactions of BMImBr and generate the complex metal-containing ions with Br<sup>-</sup> anion of ionic liquid. As a result the glass temperature and the density increased, the melting point decreased and on isotherms of dynamic viscosity and specific electro conductivity a distinct minimum was observed at the low concentration range of the salt. Electrochemical window of BMImBr is 1.9 V and it is limited by bromide ions oxidation in the anodic potential range and by imidazolium cations reduction in the cathodic potential range. Additions of the water and the metals salt are an electrochemical active. In their presence the redox processes proceeds inside of the electrochemical window and the discharge-ionization process is the limiting steps. From IL studied the thin films of silver and copper can be deposited with good adhesion on metal substrates including tantalum and titanium. Investigated ionic liquids are a corrosive fluid, and corrosion of the metal increases dramatically in the presence of the same cations.*

**Key words:** ionic liquid bromide, 1-butyl-3-methylimidazolium, metal bromides, physicochemical properties

## ВВЕДЕНИЕ

Расплавленные при комнатной температуре соли (room temperature molten salts – RTMS) или ионные жидкости (ionic liquids – IL, ИЖ) представляют собой сравнительно новый и постоянно расширяющийся класс соединений. Находясь в расплавленном состоянии при обычных температурах, соли с крупным гетероциклическим органическим катионом и крупным органическим или неорганическим анионом демонстрируют высокую электропроводность, соизмеримую с электропроводностью водных растворов сильных электролитов. Благодаря широкому температурному диапазону жидкого состояния (до минус 70–90°C), высокой химической и термической стабильности, широкому «электрохимическому окну», ионные жидкости становятся привлекательными объектами для использования в электрохимических накопителях и преобразователях энергии в качестве электролитов, а также в технологиях специального назначения.

Ионные жидкости представляют собой неводные системы с возможностью создания чрезвычайно высоких концентраций растворенных в них солей металлов. Они могут быть успешно использованы для электрохимического и химического осаждения тонких слоев высокоэлектропроводных металлов (серебра, меди), хорошо сцепленных с металлом-основой, включая вентильные металлы (титан, тантал, ниобий и др.). В связи с этим важной научно-практической задачей является изучение физико-химических, электрохимических и коррозионных свойств ионных жидкостей.

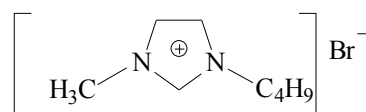
В данной работе приводится обзор выполненных в Институте химии растворов им. Г.А. Крестова РАН экспериментальных исследований ионной жидкости бромид 1-бутил-3-метилимидазолия и ее смесей с водой и бромиды серебра, меди и тантала.

## ФИЗИКОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

### Общие свойства

Ионная жидкость бромид 1-бутил-3-метилимидазолия (BMImBr, M<sub>w</sub> 219,12) – соль N-метилимидазола и 1-бромбутана, получена по реакции кварternизации, описанной в работах [1, 2]. Структура BMImBr (приведена ниже) подтверждена методами тонкослойной хроматографии, хромато-масс-, ЯМР- и ИК-спектроскопии.

BMImBr гигроскопичен, в зависимости от содержания воды (C<sub>H<sub>2</sub>O</sub>, масс.%) может находиться в различных фазовых состояниях: твердая соль (C<sub>H<sub>2</sub>O</sub> < 1), метастабильный переохлажденный расплав (1 < C<sub>H<sub>2</sub>O</sub> < 6), двухфазная система – жидкая фаза и кристаллогидрат состава BMImBr×0,5H<sub>2</sub>O (C<sub>H<sub>2</sub>O</sub> ~ 6–7) и гомогенная жидкость (C<sub>H<sub>2</sub>O</sub> > 7–8). Скорость абсорбции атмосферной влаги уменьшается с увеличением C<sub>H<sub>2</sub>O</sub> в исходной ИЖ. Величина максимального насыщения не зависит от начальной концентрации воды и при 20 °C и влажности 78% достигает 10–11% H<sub>2</sub>O. Установлено, что при C<sub>H<sub>2</sub>O</sub> > 2,6, BMImBr наименее гигроскопичен [1].



Ионная жидкость BMImBr хорошо растворяет соли металлов с одноименным анионом. Концентрация AgBr, TaBr<sub>5</sub> и CuBr<sub>2</sub> достигает значений 20, 17 и 45 г/100г BMImBr соответственно [3-5].

Физикохимические свойства ионной жидкости BMImBr с различным содержанием воды и солей AgBr, CuBr<sub>2</sub> и TaBr<sub>5</sub> приведены в таблице.

Таблица

**Физико-химические свойства ионной жидкости BMImBr в зависимости от содержания примеси воды (масс.%) и солей металлов (мол.%)**

**Table. Physical-chemical properties of BMImBr ionic liquid vs content of water (wt %) and metal salts (mol %)**

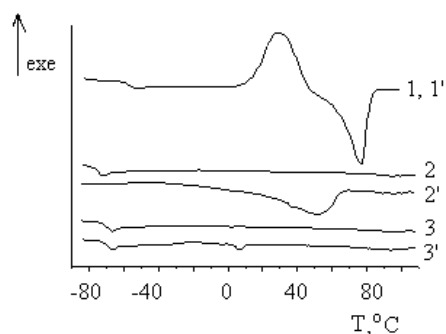
Примесь/ Содержание	$-t_g$ , °C	$t_f$ , °C	$t_m$ , °C	$t_d$ , °C	$\rho^{20}$ , г·см <sup>-3</sup>	$\eta^{20}$ , Па·с
H <sub>2</sub> O/ 0,64	60,5	30,4	77,4	230	—	—
1,78	76,6	нет	50,7	219	—	1,53
2,6	—	—	55,2	117	1,30	0,830
5,5	—	—	—	—	1,28	0,185
H <sub>2</sub> O/1,78 + AgBr/ 6,6	60,6	—	3,4	—	1,37	0,180
12,0	48,3	—	1,7	—	1,43	0,850
17,0	43,04	—	2,6	—	1,48	1,230
H <sub>2</sub> O/1,78+TaBr <sub>5</sub> / 1,3	56,9	—	3,5	—	1,32	0,29
5,0	54,1	—	нет	—	1,37	0,68
6,0	53,1	—	2,3	—	1,41	1,04
H <sub>2</sub> O/2,6+CuBr <sub>2</sub> / 8,1	—	—	—	—	1,32	1,25
14,9	—	—	—	—	1,41	1,00
20,8	—	—	—	—	1,50	1,34

#### Термические свойства

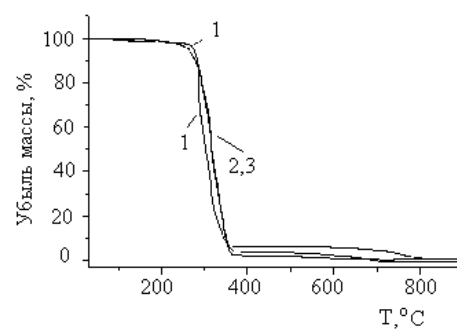
Термодинамические характеристики стеклования ( $t_g$ ,  $\Delta C_p$ ), плавления ( $t_m$ ,  $\Delta H_m$ ), кристаллизации ( $t_f$ ,  $\Delta H_f$ ) и разложения ( $t_d$ ) определены методом DSC и TG анализа [1-3]. Некоторые значения приведены в таблице.

На рис. 1 показаны DSC- и TG-кривые, полученные для BMImBr с различным содержанием примеси воды ( $C_{H_2O}$ , масс.%) при скорости нагрева 10 К/мин. Стеклование в области низких температур (-60 – -70) °C является характерным для BMImBr и сопровождается изменением теплоемкости ( $\Delta C_p$ ) ~ 0,3 – 0,4 Дж/г·К. При  $1,78 \leq C_{H_2O} \leq 2,6$  BMImBr находится в переохлажденном состоянии. Очевидно, что вода разрушает кристаллическую структуру ИЖ и приводит к уменьшению  $t_g$ ,  $t_m$ , и  $t_d$  (таблица).

При добавлении AgBr, CuBr<sub>2</sub> и TaBr<sub>5</sub> значения  $t_g$  увеличиваются,  $t_m$  уменьшаются (таблица), что свидетельствует о взаимодействии ИЖ с неорганической солью и подтверждается данными ИК-спектроскопии [2].



а



б

Рис. 1. Кривые (а) DSC- и (б) TG-анализа системы BMImBr – H<sub>2</sub>O,  $C_{H_2O}$ : 1, 1' – 0,64, 2, 2' – 1,78, 3, 3' – 2,85 (масс.%)  
1-3 – первый нагрев, 1'-3' – второй нагрев

Fig. 1. Curves of (a) DSC- and (б) of analysis of BMImBr–H<sub>2</sub>O system,  $C_{H_2O}$ : 1, 1' – 0,64, 2, 2' – 1,78, 3, 3' – 2,85 (wt %);  
1-3 – the first heating, 1'-3' – the second heating

#### Плотность

Изучено влияние воды и солей AgBr, CuBr<sub>2</sub> и TaBr<sub>5</sub> на плотность ( $\rho$ ) ионной жидкости в широком диапазоне концентрации и температуры [1, 2-7]. Установлено, что значение  $\rho$  BMImBr незначительно уменьшается с увеличением содержания воды и температуры (таблица). При  $C_{H_2O} \sim 5$ –6 температурный коэффициент плотности ( $\Delta\rho/\Delta t$ ) показывает экстремальное значение, что указывает на изменение структуры ионной жидкости.

При добавлении AgBr, CuBr<sub>2</sub> и TaBr<sub>5</sub> плотность BMImBr увеличивается (таблица). Установлено, что значения молярных объемов ( $V$ ) систем BMImBr–AgBr и BMImBr–CuBr<sub>2</sub>, полученные из экспериментальных данных по плотности, больше, чем значения молярных объемов, рассчитанные по уравнению аддитивности, а температурный коэффициент плотности ( $\Delta\rho/\Delta t$ ) имеет экстремальное значение (рис. 2). Концентрационные и температурные изменения  $\rho$  бинарных систем свидетельствуют о взаимодействии компонентов [7].

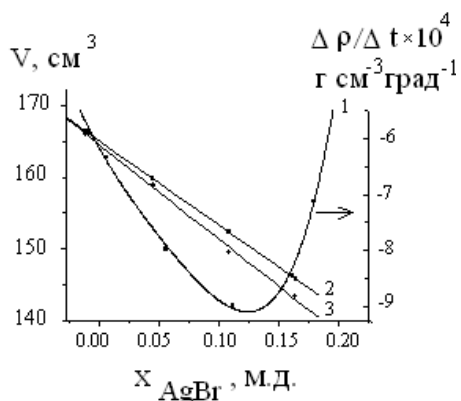


Рис. 2. Зависимость температурного коэффициента плотности  $\Delta\rho/\Delta t$  (1) и (2, 3) молярного объема  $V$  (2, 3) расплава  $\text{BMImBr-AgBr}$  от содержания  $\text{AgBr}$  при  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ; 2 – закон аддитивности, 3 – экспериментальные данные  
Fig. 2. Dependence of the temperature density factor  $\Delta\rho/\Delta t$  (1) and the molar volume  $V$  (2, 3) of  $\text{BMImBr-AgBr}$  (2, 3) vs  $\text{AgBr}$  content at  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ; 2 – additivity law, 3 – experimental data

### Вязкость

Влияние  $\text{H}_2\text{O}$  и солей  $\text{AgBr}$ ,  $\text{CuBr}_2$  и  $\text{TaBr}_5$  на вязкость  $\text{BMImBr}$  изучено в работах [1, 2-7] при различных температурах и концентрациях вводимых добавок. Некоторые значения динамической вязкости ( $\eta$ ) при  $20\text{ }^\circ\text{C}$  приведены в таблице.

В отличие от плотности, вязкость  $\text{BMImBr}$  значительно уменьшается с увеличением концентрации воды благодаря разрушению структуры и увеличению текучести ИЖ. Изотермы динамической вязкости смесей  $\text{BMImBr}$  с солями металлов имеют ярко выраженный минимум в области низких концентраций неорганической соли. Такое концентрационное поведение вязкости обусловлено разрушением псевдополимерной структуры переохлажденной ионной жидкости и последующим структурированием смеси за счет взаимодействия ее компонентов.

Рис. 3 демонстрирует изменения динамической вязкости  $\text{BMImBr}$  от скорости сдвига ( $D$ ) при различном содержании воды и добавленной соли  $\text{AgBr}$  ( $C_{\text{AgBr}}$ , мол.%). Обводненный  $\text{BMImBr}$  ведет себя, как ньютоновская жидкость, динамическая вязкость которой не зависит от скорости сдвига. При  $C_{\text{H}_2\text{O}} = 1,78$  величина  $\eta$  растет с увеличением  $D$ , и ионная жидкость  $\text{BMImBr}$  проявляет свойства высокоструктурированной, дилатантной жидкости.

При  $C_{\text{AgBr}} < 19$  система  $\text{BMImBr-AgBr}$  ведет себя как бенгамовская жидкость. Для них характерно увеличение вязкости в начальный период, затем, при достижении предела текучести, система ведет себя, как ньютоновская жидкость, и  $\eta$

не зависит от  $D$ . При  $C_{\text{AgBr}} \geq 19$  расплав  $\text{BMImBr-AgBr}$  показывает свойства дилатантной жидкости. Аналогичные зависимости  $\eta - D$  получены для смесей  $\text{BMImBr}$  с бромидами меди и тантала и свидетельствуют о взаимодействии в системе и образовании крупных частиц.

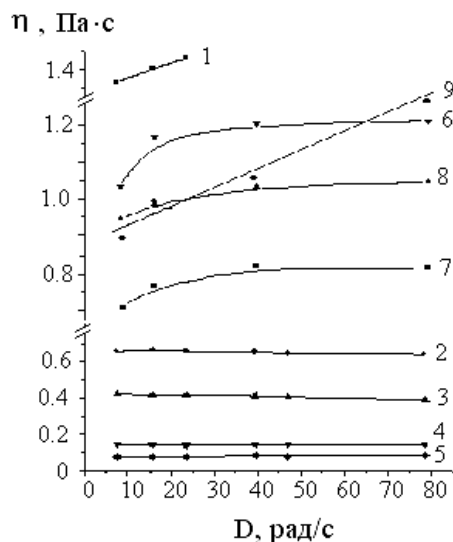


Рис. 3. Зависимость динамической вязкости  $\eta$  от скорости сдвига  $D$  системы (1-5)  $\text{BMImBr-H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ : 1 – 1,78, 2 – 3,0, 3 – 4,0, 4 – 7,0 и 5 – 8,6 (масс.%), и (6 – 9)  $\text{BMImBr}(1,78\text{ масс.\% H}_2\text{O)-AgBr}$ ,  $C_{\text{AgBr}}$ : 6 – 0,0, 7 – 12,0, 8 – 17,0, 9 – 19,0 (мол.%) при  $20\text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 3. Dependence of the dynamic viscosity  $\eta$  versus shift rate  $D$  of (1-5)  $\text{BMImBr-H}_2\text{O}$  system,  $\text{CH}_2\text{O}$ : 1 – 1.78, 2 – 3.0, 3 – 4.0, 4 – 7.0 and 5 – 8.6 (wt%), and (6 – 9)  $\text{BMImBr}(1.78\text{ wt \% H}_2\text{O)-AgBr}$  system,  $C_{\text{AgBr}}$ : 6 – 0.0, 7 – 12.0, 8 – 17.0, 9 – 19.0 (mol %) at  $20\text{ }^\circ\text{C}$

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

### Электропроводность

**Система  $\text{BMImBr-H}_2\text{O}$ .** Как было показано выше, примесь воды существенно влияет на агрегатное состояние и физико-химические свойства бромида 1-бутил-3-метилимидазолия. При  $20\text{ }^\circ\text{C}$  и малом содержании примеси воды  $\text{BMImBr}$  может находиться как в кристаллическом состоянии, так и в виде переохлажденного расплава. Удельная электропроводность ( $\kappa$ ) твердой соли ниже, чем электропроводность расплава лишь в  $\sim 2$  раза и составляет соответственно  $0,016$  и  $0,027\text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$  при  $C_{\text{H}_2\text{O}} 2,6$ . Изотерма  $\kappa$  имеет максимум ( $0,645\text{ См}\cdot\text{м}^{-1}$ ) при  $C_{\text{H}_2\text{O}} \sim 8$  масс.% ( $\sim 50$  мол.%)  $\text{H}_2\text{O}$  [1]. В работе [9] показано, что в присутствии примеси воды 1,8-10 мас.% (соответственно 18-57 мол.%), где молярная концентрация  $\text{BMImBr}$  изменяется в очень узких пределах ( $5,22\text{--}5,83\text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ ), зависимость  $\lg\kappa - \lg C_{\text{BMImBr}}$  также имеет перегиб при  $C_{\text{H}_2\text{O}} \sim 50$  мол.% (рис. 4). При этом эффективная

энергия активации удельной электропроводности  $E_k$  имеет минимальное значение ( $25 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ ). Предполагается [9], что при  $50 > C_{\text{H}_2\text{O}}$  (мол.%)  $>50$  тип взаимодействия компонентов системы различен, а при  $C_{\text{H}_2\text{O}} \cong 50$  (мол.%) образуется конгруэнтно плавящийся кристаллогидрат состава  $\text{VMImBr}\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ . Таким образом, система  $\text{VMImBr} - \text{H}_2\text{O}$  может быть представлена как смесь ионов – продуктов диссоциации и автокомплексования соли (число автокомплексования  $n = 9$ ), а также продуктов взаимодействия соли и воды – жидких гидратов  $\text{VMImBr}$ . При молярном соотношении компонентов 1:1 в бинарной системе, по-видимому, происходит структурная перестройка расплав ( $C_{\text{H}_2\text{O}} < 50$  мол.%)  $\leftrightarrow$  раствор ( $C_{\text{H}_2\text{O}} > 50$  мол.%) [9]. Этот вывод подтверждается и тем, что при  $C_{\text{H}_2\text{O}} > 50$  (мол.%) температурная зависимость удельной электропроводности системы  $\text{VMImBr} - \text{H}_2\text{O}$  удовлетворительно описывается уравнением Аррениуса, абсолютный температурный коэффициент электропроводности  $\alpha_k$  повторяет ход изотермы, а относительный температурный коэффициент принимает значение  $\beta_k = 0,024$  [9], характерное для водных растворов электролитов ( $\beta_{\text{эл}} = 0,022$  [10]) Коэффициент диффузии молекул  $\text{H}_2\text{O}$  в  $\text{VMImBr}$  ( $D_{\text{H}_2\text{O}}$ ), рассчитанный на основании вольтамперометрического изучения процесса электрохимического восстановления воды в ионной жидкости, увеличивается от  $1,2\cdot 10^{-10} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$  (18 мол.%  $\text{H}_2\text{O}$ ) до  $0,2\cdot 10^{-10} \text{ см}^2\cdot\text{с}^{-1}$  (57 мол.%  $\text{H}_2\text{O}$ ) [9].

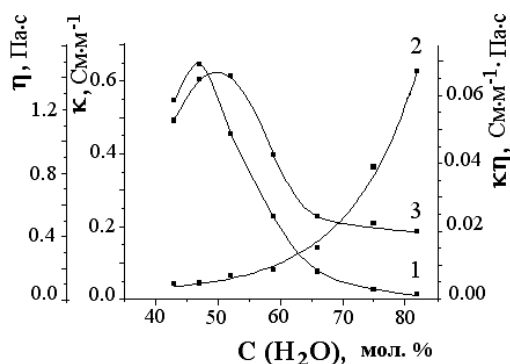


Рис. 4. Изотермы удельной электропроводности  $\chi$  (1), вязкости  $\eta$  (2) и  $\chi\eta$  (3) системы  $\text{VMImBr} - \text{H}_2\text{O}$ . Температура  $20^\circ\text{C}$  [9]  
Fig. 4. Isotherms of electroconductivity  $\chi$  (1), viscosity  $\eta$  (2) and  $\chi\eta$  value (3) of  $\text{VMImBr} - \text{H}_2\text{O}$  system at  $20^\circ\text{C}$  [9]

*Системы  $\text{VMImBr} - \text{AgBr}$ ,  $\text{VMImBr} - \text{CuBr}_2$  и  $\text{VMImBr} - \text{TaBr}_5$ .* Поскольку при комнатной температуре ионная жидкость  $\text{VMImBr}$  обычно представляет собой переохлажденный расплав, компоненты которого в значительной степени ассоциированы [1, 9], то при смешении ее с другими со-

лями может наблюдаться распад ассоциатов [8]. Действительно, на изотермах динамической вязкости исследованных систем наблюдается минимум, а на изотермах удельной электропроводности – максимум в области малых (1,5–8 мол. %) концентраций  $\text{AgBr}$  или  $\text{CuBr}_2$  [5, 7, 11]. Но при дальнейшем увеличении концентрации бромидов металлов величина  $k$  снижается, причем более существенно в ионной жидкости, содержащей  $\text{AgBr}$  (рис. 5).

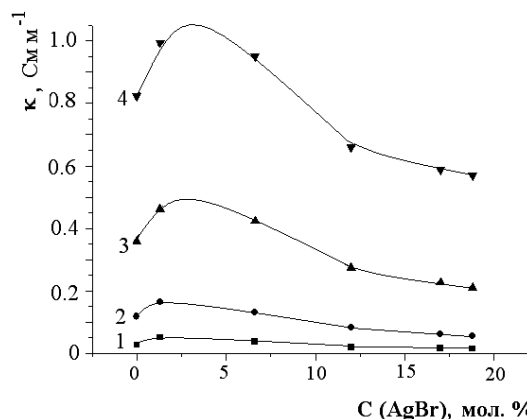
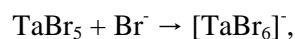
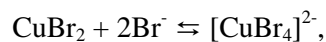
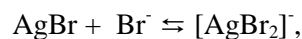


Рис. 5. Изотермы удельной электропроводности системы  $\text{VMImBr}$  (2,6 масс.%  $\text{H}_2\text{O}$ )– $\text{AgBr}$  при температуре: 1 – 20, 2 – 40, 3 – 60 и 4 –  $80^\circ\text{C}$ .

Fig. 5. Isotherms of specific conductivity of  $\text{VMImBr}$  (2,6 wt %  $\text{H}_2\text{O}$ )– $\text{AgBr}$  system at the temperature: 1 – 20, 2 – 40, 3 – 60 and 4 –  $80^\circ\text{C}$

В отличие от систем с солями серебра и меди, даже сравнительно малые добавки  $\text{TaBr}_5$  к ионной жидкости-растворителю приводят к резкому снижению величины  $k$  вследствие формирования сильно полимеризованной структуры жидкости, обладающей тиксотропными свойствами [4]. Поскольку растворение  $\text{AgBr}$  (или  $\text{CuBr}_2$ , или  $\text{TaBr}_5$ ) в  $\text{VMImBr}$  протекает благодаря реакции комплексобразования соли металла с анионами галоидной ионной жидкости по реакциям [4, 5, 7, 11]:



то снижение электропроводности при увеличении концентрации бромида серебра (меди, тантала) можно считать следствием образования крупных комплексных металлсодержащих анионов со сниженной подвижностью. Отсутствие перегибов на концентрационных зависимостях  $\beta_k$  этих ионных жидкостей [4, 5, 7, 11] свидетельствует о постоянстве состава комплексных ионов [8] в исследуемых интервалах соотношений компонентов смесей  $\text{VMImBr} - \text{AgBr}(\text{CuBr}_2, \text{TaBr}_5)$ . В работе [11] также

показано, что зависимость величины  $k$  в координатах Аррениуса имеет нелинейный вид для системы  $VMImBr-AgBr$ , что в целом характерно для ионных жидкостей [12], и близка к линейной для систем  $VMImBr-CuBr_2$  [5, 7] и  $VMImBr-TaBr_5$  [4].

По данным хроноамперометрии был рассчитан коэффициент диффузии серебросодержащего комплексного иона  $D_{Ag(I)}$  в расплаве  $VMImBr-AgBr$  (14,8 мол.%) при 70 °С. Рассчитанное значение коэффициента диффузии составило  $1,07 \times 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  [13], по порядку величины оно совпадает с коэффициентами диффузии, найденными для компонентов низкотемпературных ионных жидкостей (анионов и катионов) различного состава при 25–30 °С [12], но имеет в несколько раз меньшее численное значение. Коэффициенты диффузии медьсодержащих ионов  $D_{Cu(II)}$  при 60 °С равны  $1,3 \cdot 10^{-7}$  и  $1,6 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$  в расплавах с концентрацией  $CuBr_2$  2,2 и 24,7 мол.% соответственно [14].

*Электрохимическое окно  $VMImBr$  и электрохимические процессы в присутствии  $H_2O$ ,  $AgBr$ ,  $CuBr_2$  и  $TaBr_5$*

«Электрохимическое окно» (ЭХО), или напряжение разложения, существенно зависит от анионного и катионного состава ионных жидкостей, а также от природы используемого электродного материала и примесей. Для синтезированного нами  $VMImBr$  при использовании рабочего платинового электрода ЭХО составляет 1,9 В (70 °С). В области анодных потенциалов «окно» ограничено процессом окисления бромид-иона, в катодной – процессом восстановления гетероциклического катиона [9].

Вода как примесь проявляет электрохимическую активность и дает отклик внутри «электрохимического окна»  $VMImBr$ , характеризующий необратимое протекание редокс процесса. Наличие двух концентрационных зон, присущих расплаву  $VMImBr$ , содержащему примеси  $H_2O$ , влияет на кинетику электрохимического восстановления воды. При  $C_{H_2O} < 50$  мол.%, когда молекулы воды еще не образуют сплошную матрицу, ток восстановления воды возрастает при увеличении ее содержания. В системе с  $C_{H_2O} > 50$  мол.% водородные связи способствуют образованию единой подсистемы из молекул  $H_2O$ , в результате чего ее электрохимическая активность снижается [9].

В ионной жидкости  $VMImBr-AgBr$  при катодной поляризации электрода в пределах «электрохимического окна» ИЖ-растворителя происходит восстановление  $Ag(I)$  - содержащих частиц,

контролируемое скоростью переноса заряда. Сопоставление результатов изучения катодных и анодных процессов с участием металлического серебра и его соединений позволяет предположить, что электроосаждение серебра из расплава  $VMImBr-AgBr$  может протекать как путем восстановления  $AgBr$ , образовавшегося на поверхности электрода при диссоциативной адсорбции серебросодержащего иона, так и путем непосредственного восстановления последнего. При плотностях тока до  $1 \text{ mA} \cdot \text{см}^{-2}$  могут быть получены качественные мелкокристаллические осадки серебра с высокой (до 100%) эффективностью тока [13, 15].

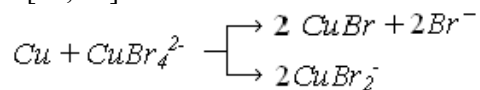
Из ионной жидкости  $VMImBr-CuBr_2$  также возможно получение компактных светлых полублестящих медных покрытий с хорошей адгезией к субстрату, включая титан и тантал, без специальной химической подготовки. Процесс электроосаждения меди из расплава  $VMImBr-CuBr_2$  протекает в две необратимые одноэлектронные стадии, при этом возможен частичный химический распад продуктов электрохимического восстановления  $Cu(II)$ -содержащих ионов. Высокая (до 98%) эффективность осаждения и качественный осадок меди могут быть получены в области потенциалов от -2,0 до -1,8 В при  $j_k < 2 \text{ mA} \cdot \text{см}^{-2}$  [7, 14, 16, 17].

Катодный процесс в ионной жидкости  $VMImBr-TaBr_5$  протекает по сложному механизму, сопровождающемуся низкой адсорбируемостью деполяризатора (ионов  $[TaBr_6]^-$ ), замедленной стадией переноса электрона в реакции восстановления  $Ta(V)$  в  $Ta(IV)$  и последующей химической реакцией [18].

*Коррозионные свойства ионных жидкостей  $VMImBr$ ,  $VMImBr-AgBr$  и  $VMImBr-CuBr_2$*

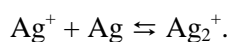
Естественно азрированный  $VMImBr$  (1,8 мас.%  $H_2O$ ) является коррозионно активной ионной жидкостью. Массовый показатель скорости коррозии ( $V_k$ ) меди в  $VMImBr$  составляет  $3 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^2 \cdot \text{ч}$  и  $65 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^2 \cdot \text{ч}$  (0,5 ч выдержки в ИЖ) при 20 °С и 70 °С соответственно. При тех же температурах значения  $V_k$  снижаются до  $2 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^2 \cdot \text{ч}$  и  $5 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^2 \cdot \text{ч}$ , если время экспозиции возрастает до 2 ч. Это показывает возможность пассивации поверхности меди в  $VMImBr$  даже в присутствии примеси воды [14]. Скорость коррозии меди резко возрастает до  $125 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^2 \cdot \text{ч}$  и  $375 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^2 \cdot \text{ч}$  (70 °С, 0,5 ч выдержки) в расплавах, содержащих  $CuBr_2$  8,1 и 20,8 мол.% соответственно. Однако, если время экспозиции возрастает до 2 ч, то  $V_k$  в обоих случаях принимает значение  $90 \cdot 10^{-5} \text{ г/см}^2 \cdot \text{ч}$ . Таким образом, в ионной жидкости  $VMImBr-$

$\text{CuBr}_2$  ионы меди (II) проявляют себя как сильный окислитель, и коррозия меди может протекать по реакции [14, 16]:



Следует отметить, что скорость коррозии меди в рассматриваемой ИЖ соизмерима с таковой в водных растворах серной кислоты, содержащих добавки соли меди (II).

Как показали исследования [13],  $V_k$  серебра в ВМІмВг (2,6 масс.%  $\text{H}_2\text{O}$ ) значительно ниже, чем  $V_k$  меди, и например, при 70 °С составляет  $7,5 \cdot 10^{-5}$  г/см<sup>2</sup>·ч (0,5 ч выдержки в ИЖ). При 1,5 ч экспозиции в ВМІмВг коррозионные потери серебра снижаются в 2-4 раза благодаря образованию рыхлого, с развитой пористой структурой, слоя  $\text{AgBr}$ , слабо препятствующего развитию коррозионного процесса, лимитируемого преимущественно диффузией. В ионной жидкости ВМІмВг- $\text{AgBr}$  величина  $V_k$  экспоненциально возрастает при увеличении содержания  $\text{AgBr}$ . Одна из возможных причин резкого возрастания коррозионных потерь серебра – его способность вступать в расплавах во взаимодействие с собственными ионами по реакции [19]:



Как и в ВМІмВг, в расплаве ВМІмВг- $\text{AgBr}$  величина  $V_k$  снижается во времени вне зависимости от содержания  $\text{AgBr}$ . Торможение коррозионного процесса во времени обусловлено формированием плотного резистивного слоя  $\text{AgBr}$  с умеренным количеством сквозных пор. Формирование слоя может происходить как при ионизации серебра, так и в результате диссоциативного распада комплексных анионов  $[\text{AgBr}_2]^-$  ионной жидкости при их адсорбции на поверхности металла [15]. Это приводит к резкому, более чем в 12 раз в течение 1,5 ч, снижению скорости коррозии  $\text{Ag}$  в этом электролите.

#### ВЫВОДЫ

Выполненный комплекс работ по исследованию свойств ионной жидкости бромида 1-бутил-3-метилимидазолия и ее смесей с водой и бромидами серебра, меди и тантала показал:

- ионная жидкость ВМІмВг в зависимости от содержания воды может находиться в твердом, жидком, метастабильном состоянии переохлажденного расплава и как двухфазная система – жидкость и кристаллогидрат состава ВМІмВг·0,5 $\text{H}_2\text{O}$ ;

- система ВМІмВг- $\text{H}_2\text{O}$  может быть представлена как смесь ионов – продуктов диссоциации и автокомплексования соли, а также продуктов взаимодействия соли и воды – жидких гидратов ВМІмВг. При молярном соотношении компонентов 1:1 происходит структурная перестройка расплав ( $C_{\text{H}_2\text{O}} < 50$  мол.%)  $\leftrightarrow$  раствор ( $C_{\text{H}_2\text{O}} > 50$  мол.%)

- вода разрушает кристаллическую структуру ВМІмВг и приводит к уменьшению вязкости, снижению температур плавления и деструкции, но незначительно влияет на плотность;

- бромиды серебра, меди и тантала разрушают внутри- и межмолекулярные связи ВМІмВг и взаимодействуют с ионной жидкостью с образованием более крупных частиц, в результате чего изотермы динамической вязкости в области низких концентраций неорганической соли показывают ярко выраженный минимум, температура стеклования и плотность увеличиваются, температура плавления уменьшается;

- введение малых добавок солей металлов, за счет распада молекулярных ассоциатов ВМІмВг, приводит к возрастанию удельной электропроводности, а с увеличением концентрации соли электропроводность снижается вследствие связывания  $\text{Br}^-$ -аниона в крупный малоподвижный металлсодержащий комплексный ион;

- электрохимическое окно ВМІмВг составляет 1,9 В и ограничено в области анодных потенциалов процессом окисления бромид-иона, в катодной области – восстановлением катиона имидазолия; добавки воды и солей металлов электрохимически активны, редокс процессы с их участием протекают внутри электрохимического окна ВМІмВг с лимитирующей стадией разряда-ионизации; из исследованных ИЖ с хорошей адгезией на металлические субстраты, включая тантал и титан, могут быть нанесены тонкие пленки серебра и меди;

- исследованные ионные жидкости коррозионно активны, причем коррозия металлов резко возрастает в присутствии одноименных с корродирующим металлом катионов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ramenskaya L.M., Grishina E.P., Pimenova A.M., Gruzdev M.S. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2008. V. 82. N 7. P. 1098–1103.

#### REFERENCES

1. Ramenskaya L.M., Grishina E.P., Pimenova A.M., Gruzdev M.S. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2008. V. 82. N 7. P. 1098–1103.

2. **Gruzdev M.S., Ramenskaya L.M., Chervonova U.V., Kumeev R.S.** // Russ. J. Gen. Chem. 2009. V. 79. N 8. P. 1720–1727.
3. **Ramenskaya L.M., Grishina E.P.** // Russ. J. Coord. Chem. 2010. V. 36. N 7. P. 530–534.
4. **Grishina E.P., Kudryakova N.O.** // Russ. J. Phys. Chem. A. 2010. V. 84. N 3. P. 514–517.
5. **Гришина Е.П., Кудрякова Н.О., Пименова А.М., Раменская Л.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 6. С. 103–106;
6. **Grishina E.P., Ramenskaya L.M., Pimenova A.M.** // Russ. J. Phys. Chem. A. 2009. V. 83. N 11. P. 1183–1186.
7. **Grishina E.P., Kudryakova N.O., Ramenskaya L.M., Pimenova A.M., Ivanov V.K.** // Surf. Coat. Technol. 2015. V. 272. N 6. P. 246–253.
8. **Волков С.В., Грищенко В.Ф., Делимарский Ю.К.** Координационная химия солевых расплавов. Киев: Наук. Думка. 1977. 332 с.;
9. **Grishina E.P., Pimenova A.M., Ramenskaya L.M., Kraeva O.V.** // Russ. J. Electrochem. 2008. V. 44. N 11. P. 1257–1262.
10. **Антропов Л.И.** Теоретическая электрохимия. М.: Высшая школа. 1975. 568 с.;
11. **Grishina E.P., Pimenova A.M., Ramenskaya L.M.** // Russ. J. Electrochem. 2009. V. 45. N 8. P. 938–940.
12. **Wasserscheid P., Welton T.** Ionic Liquids in Synthesis. Weinheim: Wiley-VCH. 2003. 364 p.
13. **Grishina E.P., Pimenova A.M., Ramenskaya L.M.** // Russ. J. Electrochem. 2009. V. 45. N 12. P. 1358–1362.
14. **Grishina E.P., Pimenova A.M., Kudryakova N.O., Ramenskaya L.M.** // Russ. J. Electrochem. 2012. V. 48. N 12. P. 1166–1170.
15. **Grishina E.P., Vladimirova T.V., Ramenskaya L.M., Shilovskii K.S.** // Russ. J. Electrochem. 2007. V. 43. N 2. P. 234–237.
16. **Гришина Е.П., Кудрякова Н.О., Пименова А.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 7. С. 97–100;
17. **Grishina E.P., Ramenskaya L.M., Vladimirova T.V., Pimenova A.M.** // Russ. J. Appl. Chem. 2007. V. 80. N 2. P. 248–251.
18. **Кудрякова Н.О., Гришина Е.П.** Кинетика катодных процессов при электролизе расплава TaBr<sub>5</sub> – BMImBr // Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии. Тезисы докл. I Междунар. Научной конф. Плес. 2008. С. 54.
19. **Делимарский Ю.К.** Электрохимия ионных расплавов. М.: Металлургия. 1978. 219 с.
2. **Gruzdev M.S., Ramenskaya L.M., Chervonova U.V., Kumeev R.S.** // Russ. J. Gen. Chem. 2009. V. 79. N 8. P. 1720–1727.
3. **Ramenskaya L.M., Grishina E.P.** // Russ. J. Coord. Chem. 2010. V. 36. N 7. P. 530–534.
4. **Grishina E.P., Kudryakova N.O.** // Russ. J. Phys. Chem. A. 2010. V. 84. N 3. P. 514–517.
5. **Grishina E.P., Kudryakova N.O., Pimenova A.M., Ramenskaya L.M.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 6. P. 103–106 (in Russian).
6. **Grishina E.P., Ramenskaya L.M., Pimenova A.M.** // Russ. J. Phys. Chem. A. 2009. V. 83. N 11. P. 1183–1186.
7. **Grishina E.P., Kudryakova N.O., Ramenskaya L.M., Pimenova A.M., Ivanov V.K.** // Surf. Coat. Technol. 2015. V. 272. N 6. P. 246–253.
8. **Volkov E.V., Grischenko V.F., Delimarskiy J.K.** Koordination chemistry of salt melts. Kiev: Nauk. Dumka. 1977. 332 p. (in Russian).
9. **Grishina E.P., Pimenova A.M., Ramenskaya L.M., Kraeva O.V.** // Russ. J. Electrochem. 2008. V. 44. N 11. P. 1257–1262.
10. **Antropov L.I.** Theoretical electrochemistry. M.: Visshaya shkola. 1975. 568 p. (in Russian).
11. **Grishina E.P., Pimenova A.M., Ramenskaya L.M.** // Russ. J. Electrochem. 2009. V. 45. N 8. P. 938–940.
12. **Wasserscheid P., Welton T.** Ionic Liquids in Synthesis. Weinheim: Wiley-VCH. 2003. 364 p.
13. **Grishina E.P., Pimenova A.M., Ramenskaya L.M.** // Russ. J. Electrochem. 2009. V. 45. N 12. P. 1358–1362.
14. **Grishina E.P., Pimenova A.M., Kudryakova N.O., Ramenskaya L.M.** // Russ. J. Electrochem. 2012. V. 48. N 12. P. 1166–1170.
15. **Grishina E.P., Vladimirova T.V., Ramenskaya L.M., Shilovskii K.S.** // Russ. J. Electrochem. 2007. V. 43. N 2. P. 234–237.
16. **Grishina E.P., Kudryakova N.O., Pimenova A.M.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 7. P. 97–100 (in Russian).
17. **Grishina E.P., Ramenskaya L.M., Vladimirova T.V., Pimenova A.M.** // Russ. J. Appl. Chem. 2007. V. 80. N 2. P. 248–251.
18. **Kudryakova N.O., Grishina E.P.** Kinetics of cathode processes at electrolysis of TaBr<sub>5</sub> – BMImBr melt // Modern methods in theoretical and experimental electrochemistry. Reports of I Int. Sci. Conf. Plyos. 2008. P. 54 (in Russian).
19. **Delimarskiy Yu.K.** Electrochemistry of ion melts. M.: Metallurgiya 1978. 219 p. (in Russian).

*Поступила в редакцию 10.05.2016  
Принята к опубликованию 02.06.2016*

*Received 10.05.2016  
Accepted 02.06.2016*