1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐的热稳定性、平衡蒸汽压和标准蒸发焓

梁蕊* 杨美荣 周庆祥

(河南师范大学化学与环境科学学院, 河南 新乡 453007)

摘要: 利用非等温、等温热重分析(TG)法,研究了高纯氮气气氛下 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([bmim][BF₄]) 离子液体的热稳定性、平衡蒸汽压和标准蒸发焓. 非等温热重(TG)曲线表明[bmim][BF₄]的初始分解温度(T_{onset})和最大分解速率对应的温度(T_{max})分别为 697 和 734 K. 然而长期等温 TGA 研究表明, [bmim][BF₄]的最高可使用温度约为 513 K. 另外,利用基于 TG 的蒸发技术研究了[bmim][BF₄]的平衡蒸汽压(p_e)与温度的关系并计算了标准蒸发焓. 在 503–543 K 温度范围内,离子液体[bmim][BF₄]的 p_e 和温度的关系是: $\lg p_e = (16 \pm 1) + (-6.85 \pm 0.25) \times 10^3/T$. [bmim][BF₄]的标准蒸发焓为 $(131 \pm 5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

关键词: 离子液体; 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐; 热稳定性; 平衡蒸汽压; 标准蒸发焓
中图分类号: O642

Thermal Stability, Equilibrium Vapor Pressure and Standard Enthalpy of Vaporization of 1-Butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate

LIANG Rui* YANG Mei-Rong ZHOU Qing-Xiang

(School of Chemistry and Environmental Sciences, Henan Normal University, Xinxiang 453007, Henan Province, P. R. China)

Abstract: The thermal stability, equilibrium vapor pressure, and standard enthalpy of vaporization of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([bmim][BF₄]) ion liquid were investigated using both non-isothermal and isothermal thermogravimetric analysis (TGA) under high purity nitrogen as a carrier gas. The non-isothermal thermogravimetric (TG) curve showed that the onset and peak decomposition temperatures were 697 and 734 K, respectively. However, long-term isothermal TGA studies revealed that the highest application temperature for [bmim][BF₄] was 513 K. Moreover, the temperature dependence of the equilibrium vapor pressure and the standard enthalpy of vaporization of [bmim][BF₄] were also investigated by TG-based transpiration. In the temperature range of 503–543 K, the relationship between the equilibrium vapor pressure (p_e) of [bmim][BF₄] and temperature was $\lg p_e = (16 \pm 1) + (-6.85 \pm 0.25) \times 10^3/T$. The standard enthalpy of vaporization ($\Delta_{\text{vap}}H^\ominus$) of [bmim][BF₄] was found to be $(131 \pm 5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Key Words: Ionic liquid; 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate; Thermal stability; Equilibrium vapor pressure; Standard enthalpy of vaporization

离子液体(ILs), 又称室温离子液体或室温熔融盐, 是由有机阳离子和无机或有机阴离子构成的在室温下呈液体状态的盐类, 是近年来在绿色化学的

框架下发展起来的全新的介质和软材料, 它们具有很多分子溶剂不可比拟的独特性能, 如: 很低的蒸汽压、较高的热稳定性、较低的熔点、较好的溶解能力、

Received: February 1, 2010; Revised: April 2, 2010; Published on Web: May 10, 2010.

*Corresponding author. Email: yhb.lr@126.com; Tel: +86-373-3326335.

The project was supported by the National Natural Science Foundation of China (20703014, 20877022) and Outstanding Youth Foundation of Henan Province, China (074100510005)

国家自然科学基金(20703014, 20877022)和河南省杰出青年基金(074100510005)资助项目

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

良好的热传导能力和导电性^[1-7].这使得离子液体作为一类环境友好的化合物被广泛应用于电化学、有机合成、催化反应工程、分离与分析等研究领域^[8-9].特别是近几年来,离子液体充当一种“绿色”溶剂或催化剂以及某些催化剂的“液体载体”在催化和有机反应中发挥了独特的作用,正在受到世界各国催化界与石化企业界的关注.

离子液体极低的蒸汽压和较宽的稳定液态范围是其得以广泛应用的原因之一^[10].熔点限制了离子液体应用的最低温度,热稳定性限制了离子液体应用的最高温度.在离子液体研究中,1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐使用较多,被广泛用作绿色溶剂和用于电化学方面^[11-12].关于离子液体的热稳定性,目前主要利用单一升温速率(例如 $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$)的热分析手段进行^[13].然而最近的恒温研究表明离子液体表现出的失重温度要明显低于非等温 TG 实验测定的初始失重温度^[14-15].因此,本文采用长期等温热重法,在氮气气氛下考察了 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐的高温挥发性.

极低的蒸汽压是离子液体的另一个显著优点.然而,迄今为止,国内外只有极少人试图研究离子液体的这一性质^[16-18].本文采用基于 TG 的蒸发技术,在高纯氮气气氛下,研究了 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐的平衡蒸汽压对温度的依赖性,并计算了标准蒸发焓.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲基咪唑(99%)、1-溴丁烷(99.5%)、四氟硼酸钠(>97%)为 Aldrich 公司(美国)产品,二氯甲烷为分析纯(汕头光华化学有限公司提供),无水硫酸镁为化学纯(国药集团化学试剂有限公司提供),在使用之前,所有试剂均按照文献[19]所提供的方法进行纯化并经充分干燥后使用.

主要仪器有:真空干燥箱 DZF-6020(东星电子仪器厂,中国厦门);综合热分析仪 STA 449C(Netzsch,德国);EM Science Aquastar V-200 Karl-Fisher Titrator(EMD 公司,美国).

利用热分析仪 STA 449C 进行非等温、等温和蒸汽压的测量. STA 449C 热分析仪的温度用推荐的标准熔点铜、锡和铝进行校正,精确度达到 $\pm 0.05\text{ K}$,其质量精确到 $0.1\text{ }\mu\text{g}$.

1.2 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐的合成

1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐的合成采用两步合成法,具体合成与纯化方法参照文献[19-20].将 24.5 g (0.3 mol)甲基咪唑加入 250 mL 三口烧瓶中,用恒压漏斗缓慢滴入 50 g (约 0.303 mol) 1-溴丁烷,滴加过程保持 333 K ,滴加完毕后在 333 K 搅拌反应 5 h ,冷却至室温,加入 150 mL 蒸馏水,溶解,用 45 mL 二氯甲烷洗涤三次,洗去未反应的溴丁烷,再往洗涤过的水溶液中滴加 60 mL 溶有 0.402 mol NaBF_4 的水溶液,滴加完毕后搅拌 20 min ,用 60 mL 二氯甲烷萃取三次,二氯甲烷溶液再用蒸馏水洗涤三次,洗去过量的 NaBF_4 和未反应的甲基咪唑(盐),二氯甲烷溶液用无水硫酸镁干燥过夜,抽滤.滤液在 303 K 减压蒸去溶剂,再在真空干燥箱中干燥,除去可能含有的水分.采用 EM Science Aquastar V-200 Karl-Fisher Titrator 测定 $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ 中的含水量,结果表明 $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ 的含水量为 0.19% .

1.3 非等温热重

取样品约 10 mg 加入 Al_2O_3 坩锅中,以恒定的升温速率 $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 从 300 K 加热到 873 K ,用高纯氮气作为保护气,氮气流量为 $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

1.4 长期等温热重

取离子液体样品约 10 mg 加入 Al_2O_3 坩锅中,在 $513\text{--}553\text{ K}$ 的温度范围内,以每 10 K 为一个间隔,恒温 10 h ,高纯氮气作为保护气,氮气流量为 $30\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.

1.5 平衡蒸汽压和标准蒸发焓的测量

平衡蒸汽压的测量是称取 50 mg 离子液体置于 Al_2O_3 坩锅中,在 $503\text{--}543\text{ K}$ 温度范围内,选取 8 个温度点,恒温 1 h ,以高纯氮气作为保护气,氮气流量为 $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$.由于等温平衡蒸发的理论是基于表观蒸汽压与气体流量间存在一个平台,因此选取 $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 作为氮气流量^[21-22].初始升温速率为 $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$,在接近所指定的恒温温度时以 $2\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率加热到指定温度.

2 结果与讨论

2.1 $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ 的非等温分解

1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐的非等温热重曲线如图 1 所示.图 1 表明, $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ 的初始分解温度为 697 K ,最大失重速率对应的分解温度为 734 K ,反应终止温度为 783 K . $[\text{bmim}][\text{BF}_4]$ 在 553 K 之前有轻微失重,在 $553\text{--}697\text{ K}$ 失重为 15.6% ,在 $697\text{--}783\text{ K}$ 失重为 82.7% ,残余质量为 1.5% .残余物

图1 氮气气氛下[bmim][BF₄]的TG-DTG曲线
Fig.1 TG-DTG curves for [bmim][BF₄] under N₂ atmosphere

为黑色物质,是离子液体碳化的结果^[23].

2.2 [bmim][BF₄]的高温挥发性

[bmim][BF₄]在不同温度下的等温 TG 曲线如图 2 所示. 由图 2 可见在 483–553 K 的温度范围内, 离子液体质量分数与时间呈线性关系. 随着温度升高, 离子液体失重明显增加, 在 483 K 时, 恒温 10 h 只有轻微失重, 在 513 K 时有明显失重, 而在 553 K 时, 恒温 10 h 失重近 60%. 然而从图 1 中可看出在 553 K 时, 离子液体几乎没有失重, 而且离子液体的初始分解温度为 697 K, 此时离子液体失重约 16%, 要明显低于在 553 K 恒温 10 h 的失重. 从而说明, [bmim][BF₄]离子液体的长期使用温度要显著低于其初始分解温度.

[bmim][BF₄]离子液体恒温 10 h 后的失重率随温度变化的情况如图 3 所示. 由图 3 可以看出, 在 483–533 K 之间, 温度升高时失重增加较慢, 失重率由 0.2% 增加到 20.1%; 但在 533–553 K 之间, 失重

图2 [bmim][BF₄]在不同温度下的等温 TG 曲线
Fig.2 Isothermal TG curves of [bmim][BF₄] at different temperatures

图3 [bmim][BF₄]恒温热重 10 h 后失重率随温度变化的曲线
Fig.3 Variation of mass loss percentage of [bmim][BF₄] as a function of temperature after 10 h of isothermal thermogravimetry

率随温度的升高快速增加, 失重由 20.1% 增加到 57.5%. 由此可见, [bmim][BF₄]离子液体的最高可使用温度(恒温 10 h)为 513 K 左右, 此时离子液体的失重率为 3.2%. 最高可使用温度(513 K)要明显低于初始分解温度(697 K), 两者相差 184 K. 而[bmim][BF₄]离子液体作为一种绿色溶剂主要是在长期加热的条件下使用^[20], 因此, 由非等温 TGA 方法得到的初始分解温度在实际应用中具有局限性. 文献[4,15,24–25]也报道了其它离子液体的相关研究, 均指出离子液体的最高可使用温度要明显低于其初始分解温度.

2.3 [bmim][BF₄]的平衡蒸汽压和标准蒸发焓的测定

平衡蒸汽压 p_e 的温度依赖性可以用下面的公式表示:

$$p_e = WRT_c/MV_c \quad (1)$$

公式(1)来源于道尔顿分压定律, 式中 W 表示样品在温度 T_c (K)下由于蒸发作用产生的失重(mg), V_c 是运载气体的体积(dm³), R 是普适气体常量(8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹), M 是样品的摩尔质量(g·mol⁻¹). 公式(1)适用于理想蒸发行, 即: 在蒸发阶段只存在一种单一组分占主导地位, 并且蒸发行为是自然发生的, 热动态平衡不受运载气体流量的影响. 本文用于测量蒸汽压的等温 TG 曲线是在确保平衡蒸发的条件下进行的. 平衡蒸发的条件是通过“椅子”形状的曲线获得的, 这是等温平衡汽化的显著特征. 在温度为 523 K, 载气流速为 30–250 mL·min⁻¹ 的范围内, 选取不同流速恒温 1 h, [bmim][BF₄]的表观蒸汽压与载气流速的关系如图4所示.

图4 [bmim][BF₄]在 523 K 时表观蒸汽压(p_{app})随载气流速变化的曲线

Fig.4 Apparent vapor pressure (p_{app}) versus flow rate of carrier gas for [bmim][BF₄] at 523 K

由图 4 可见,在 100–150 mL·min⁻¹ 的流速范围内,运载气是饱和的.因此,在本文中,平衡蒸汽压的测量是在氮气流速为 100 mL·min⁻¹,温度区间为 503–543 K 的条件下进行的.1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐的摩尔质量为 226.03 g·mol⁻¹.选择 503–543 K 作为测量蒸汽压的温度区间是由非等温(图 1)和等温(图 2)TG 曲线确定的.另外,我们进一步对这一温度区间失重后的残余物做了红外光谱分析,结果表明,在这一温度区间内离子液体只有挥发作用,没有发生分解.

在 503–543 K 温度区间恒温 1 h 后,1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐的失重与时间的关系如图 5 所示.图中的直线均通过原点,表明相等的时间间隔内离子液体的蒸发量相等.表 1 列出了不同温度下恒温 1 h 后的失重量和利用公式(1)对热失重数据进行处理得到的平衡蒸汽压.平衡蒸汽压的对数($\lg p_e$)与

图5 在不同等温温度下的失重与时间的关系曲线
Fig.5 Mass loss against time curves for each isothermal temperature

表 1 [bmim][BF₄]在不同温度下恒温 1 h 失重量和平衡蒸汽压

Table 1 Mass loss and equilibrium vapor pressure of [bmim][BF₄] under various temperatures

T/K	Mass loss (mg)	p_e/mPa
503	0.16	490
513	0.19	600
518	0.34	1060
523	0.40	1290
527	0.48	1560
530	0.55	1780
533	1.08	3530
543	1.20	3990

图 6 [bmim][BF₄]的 Clausius-Clapeyron 曲线
Fig.6 Clausius-Clapeyron plot for [bmim][BF₄]

热力学温度倒数($1/T$)的关系曲线如图 6 所示. 503–543 K 时平衡蒸汽压的温度依赖性可用式(2)表示:

$$\lg p_e = (16 \pm 1) + (-6.85 \pm 0.25) \times 10^3/T \quad (2)$$

利用式(2)的斜率乘以 $-2.303R$, 所得到的值就是标准蒸发焓($\Delta_{vap}H^\ominus$)的值, 即 $(131 \pm 5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

3 结 论

利用非等温、等温热重分析法(TGA), 研究了高纯氮气气氛下 1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐的热稳定性、平衡蒸汽压和标准蒸发焓. 非等温 TG 曲线表明离子液体的初始分解温度为 697 K, 而长期热重研究结果表明[bmim][BF₄]离子液体的最高可使用温度约为 513 K, 此时离子液体 10 h 内的失重为 3.2%. 另外, 利用基于 TG 的蒸发技术研究了平衡蒸汽压的温度依赖性, 并计算了标准蒸发焓. 在 503–543 K 温度范围内, 离子液体[bmim][BF₄]的平衡蒸汽压和温度的关系是: $\lg p_e = (16 \pm 1) + (-6.85 \pm 0.25) \times 10^3/T$. 标准蒸发焓是 $(131 \pm 5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

References

- 1 Plechkova, N. V.; Seddon, K. R. *Chem. Soc. Rev.*, **2008**, **37**: 123
- 2 Gardas, R. L. *AIChE J.*, **2009**, **55**: 1274
- 3 Wilkes, J. S. *Green Chem.*, **2002**, **4**: 73
- 4 Kamavaram, V.; Reddy, R. G. *Int. J. Therm. Sci.*, **2008**, **47**: 773
- 5 Wilkes, J. S. *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **2004**, **214**: 11
- 6 Li, Z. Y.; Liu, H. T.; Liu, Y.; He, P. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**: 17512
- 7 Ngo, H. L.; LeCompte, K.; Hargens, L.; McEwen, A. B. *Thermochim. Acta*, **2000**, **97**: 357
- 8 Yang, Y. L.; Wang, X. H.; Kou, Y.; Min, E. Z. *Prog. Chem.*, **2003**, **15**(6): 471 [杨雅立, 王晓化, 寇元, 闵恩泽. 化学进展, **2003**, **15**(6): 471]
- 9 Fox, D. M.; Gilman, J. W.; Trulove, P. C. *J. Chem. Thermodyn.*, **2005**, **37**: 900
- 10 Zhao, D. B.; Kou, Y. *University Chemistry*, **2002**, **17**(1): 42 [赵东滨, 寇元. 大学化学, **2002**, **17**(1): 42]
- 11 Xiang, D. S. *China Chemicals*, **2009**, (3): 38 [项东升. 化工文摘, **2009**, (3): 38]
- 12 Liu, Y. Z.; Xiao, L. P.; Zhang, K.; Zhao, S. F.; Zhang, J. P.; Lu, J. X. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2008**, **29**: 2059 [柳英姿, 肖丽平, 张凯, 赵淑凤, 张静波, 陆嘉星. 高等学校化学学报, **2008**, **29**: 2059]
- 13 MacFarlane, D. R.; Forsyth, S. A.; Golding, J.; Deacon, G. B. *Green Chem.*, **2002**, **4**: 444
- 14 Van Valkenburg, M. E.; Vaughn, R. L.; Williams, M. *Thermochim. Acta*, **2005**, **425**: 181
- 15 Baranyai, K. J.; Deacon, G. B.; MacFarlane, D. R.; Pringle, J. M.; Scott, J. L. *Aust. J. Chem.*, **2004**, **57**: 145
- 16 Paulechka, Y. U.; Zaitsau, D. H.; Kabo, G. J. *Thermochim. Acta*, **2005**, **439**: 158
- 17 Paulechka, Y. U.; Kabo, G. J.; Blokhin, A. V. *J. Chem. Eng. Data*, **2003**, **48**: 457
- 18 Rebelo, L. P. N.; Lopes, J. N. C.; Esperanca, J. M. S. S.; Filipe, E. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**: 6040
- 19 Fredlake, C. P.; Crosthwaite, J. M.; Brennecke, J. F. *J. Chem. Eng. Data*, **2004**, **49**: 954
- 20 Li, J. Q.; Mu, Z. G.; Bao, M. *Journal of University of Jinan*, **2009**, **23**(2): 159 [李吉青, 牟宗刚, 鲍猛. 济南大学学报, **2009**, **23**(2): 159]
- 21 Arockiasamy, S.; Sreedharan, O. M.; Mallika, C.; Raghunathan, V. *S. Chem. Eng. Sci.*, **2007**, **62**: 1703
- 22 Jeevana, T. S. A.; Mathews, T.; Nagaraja, K. S. *Thermochim. Acta*, **2008**, **478**: 41
- 23 Li, X. H.; Zhang, L.; Li, Q.; Geng, W. G.; Ye, Y. J.; Wang, L. F. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2004**, **20**(12): 1465 [李雪辉, 张磊, 李琼, 耿卫国, 叶玉嘉, 王乐夫. 物理化学学报, **2004**, **20**(12): 1465]
- 24 Kosmulski, M.; Gustafsson, J.; Rosenholm, J. B. *Thermochim. Acta*, **2004**, **412**: 47
- 25 Fox, D. M.; Awad, W. H.; Gilman, J. W.; Maupin, P. H. *Green Chem.*, **2003**, **5**: 724