

УДК 544.6.018

КИСЛОВА О. В.

Київський національний університет технологій та дизайну

ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ ІОННИХ РІДИН В ЕЛЕКТРОХІМІЇ

Мета. Узагальнення інформації щодо зв'язку між будовою іонних рідин та їх електрохімічними властивостями, розширення можливостей використання іонних рідин для проведення електрохімічних процесів.

Методика. Аналітичні методи порівняння особливостей будови іонних рідин різного складу, впливу хімічної будови рідин на їх властивості та подальше застосування.

Результати. Проведені дослідження узагальнили комплекс властивостей іонних рідин, які дозволяють розширити можливості проведення різних електрохімічних процесів та функціонування приладів. Існування залежності між будовою іонних рідин та їх властивостями дає змогу спрямовано вибирати оптимальну іонну рідину з заданими властивостями.

Наукова новизна. На основі дослідження залежності властивостей іонних рідин від їх будови зазначено можливі напрямки раціонального вибору іонних рідин, подальшої їх модифікації, оптимізації умов електрохімічних процесів із застосуванням іонних рідин.

Практична значимість. Узагальнено чинники, необхідні для вдосконалення та розширення спектру електрохімічних методів досліджень з застосуванням іонних рідин, показано їх переваги та недоліки, перспективи синтезу іонних рідин з заздалегідь заданими властивостями.

Ключові слова: іонні рідини, електрохімічні властивості, іонна провідність, ширина електрохімічного вікна.

Вступ. Перспективними матеріалами для розвитку сучасних електрохімічних досліджень є іонні рідини - солі, які знаходяться в рідкому стані при невисоких температурах (в багатьох випадках навіть нижче кімнатної температури). Несиметрична будова та просторова ізольованість зарядів, невелика енергія зв'язку іонних рідин перешкоджають утворенню їх кристалічної структури. Іонні рідини мають переваги щодо класичних електролітів, оскільки характеризуються широким вікном електрохімічної стабільності, достатньо високою іонною провідністю, низькою летючістю, є нетоксичними. Іонні рідини залишаються в рідкому стані в широкому інтервалі температур, вибухобезпечні, термічно стійкі, негорючі, є зручними для проведення в них різних електрохімічних процесів [1,2].

Електрохімічні властивості іонних рідин можна змінювати в широких межах шляхом відповідного вибору і комбінації катіонів та аніонів. Природа катіона визначає фізичні властивості іонних рідин, такі як температура плавлення, в'язкість, густина. Природа аніона значно впливає на хімічну поведінку і стабільність іонної рідини [2,3]. Завдяки можливості комбінування складових компонентів синтезують іонні рідини з певним набором властивостей (електропровідність, в'язкість, ширина вікна електрохімічної стійкості), що дозволяє проводити дослідження в оптимальних умовах та цілеспрямовано отримувати необхідний кінцевий результат.

Постановка завдання. Узагальнити комплекс електрохімічних властивостей іонних рідин, які відіграють провідну роль для подальшого застосування в електрохімії, та охарактеризувати залежність електрохімічних властивостей іонних рідин від їх будови.

Результати дослідження. Застосування іонних рідин відкриває нові можливості для розвитку електрохімії. Переважно до складу іонних рідин входять об'ємні органічні катіони з позитивно зарядженим гетероатомом (Нітроген, Сульфур, Фосфор та ін.) та неполярним карбоновим ланцюгом різної довжини та розгалуженості. Аніони можуть бути як неорганічними, так і органічними: галогенід-іони, гексафторофосфат (PF_6^-), тетрафтороборат (BF_4^-), ацетат (CH_3COO^-), метилсульфат (MeSO_4^-), біс(трифторометилсульфоніл)амід ($((\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-)$), трифторметансульфонат (або фталат CF_3SO_3^-) та інші. Головними особливостями будови іонних рідин є асиметричність молекули (переважно завдяки катіону), конформаційна рухливість іонів та розподіл електростатичного заряду в об'ємі великої групи атомів [2,4].

Для проведення електрохімічних досліджень особливо важливими характеристиками іонних рідин є іонна провідність (понад $10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$), широкий інтервал напруги розкладання ($> 4 \text{ В}$), значна в'язкість, гідрофобність і велика ширина електрохімічного вікна (типове значення становить 4,5-5 В).

Електропровідність розчинів електролітів пропорційна числу заряджених частинок і обернено пропорційна в'язкості. На в'язкість іонних рідин суттєво впливає природа катіона. Для будь-яких типів катіонів збільшення довжини алкільного замісника призводить до збільшення в'язкості через посилення сил Ван-дер-Ваальсової взаємодії між катіонами [1]. Для зниження в'язкості і підвищення рухливості іонів застосовують органічні розчинники, що дозволяє збільшити електропровідність іонних рідин в 2-10 разів [3].

В формуванні струмопровідної здатності іонних рідин головну роль також відіграють катіони, які мають вищі коефіцієнти дифузії порівняно з аніонами. Так, досить високою провідністю (близько 10 мСм/см) володіють імідазолієві іонні рідини. Іонні рідини на основі четвертинного амонію характеризуються більш низькою провідністю. Одні з найвищих значень провідності (до 36 мСм/см) мають іонні рідини, що містять аніони триціанометанід $[\text{C}(\text{CN})_3]^-$ і диціанамід $[\text{N}(\text{CN})_2]^-$. Але ці значення значно нижчі, ніж у концентрованих водних розчинах електролітів (наприклад, провідність 29,4%-го водного розчину KOH , що застосовується в лужних акумуляторах, становить 540 мСм/см) [3,4].

Недостатньо високі значення провідності для іонних рідин можна пояснити також існуванням відносно стабільних нейтральних асоціатів, оскільки іони протилежних знаків розташовані достатньо близько. На відміну від звичайних розчинів електролітів, де іони розділені молекулами розчинника і утворення іонних асоціатів малоімовірне, властивості цих розчинів визначаються взаємодіями іон-іон, іон-розчинник, розчинник-розчинник. Відмінною рисою іонних рідин є те, що ці речовини є одночасно і електролітом, і розчинником. Тому властивості іонних рідин визначаються іон-іонними та дисперсійними взаємодіями. В окремих випадках можуть утворюватися водневі зв'язки [4]. Можливість комбінувати іони дозволяє регулювати наведені властивості іонних рідин та проводити спрямований синтез іонних рідин з певним комплексом електрохімічних властивостей.

Ширина електрохімічного вікна визначає діапазон потенціалів для проведення електрохімічних перетворень, що не впливають на розчинник. Чим більшим є діапазон, тим універсальнішою є іонна рідина. Під електрохімічним вікном розуміють область електрохімічної інертності електроліту, яка є різницею катодного і анодного потенціалів окисно-відновного процесу фонового електроліту [3]. Відомі іонні рідини з електрохімічним

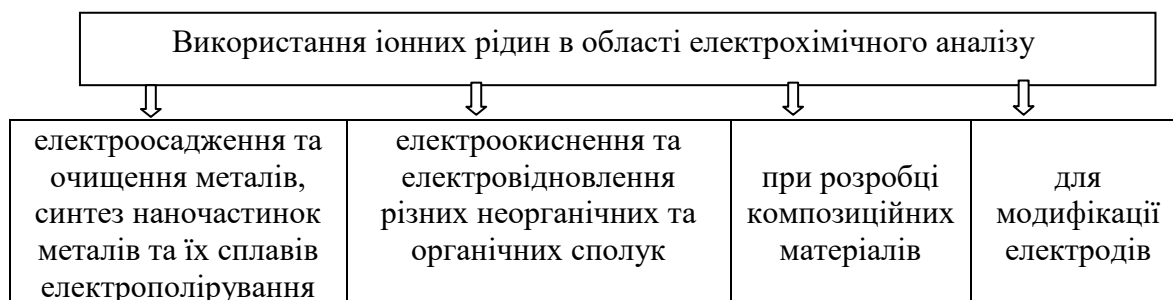
вікном 5-9 В, які можна використовувати декілька разів без руйнування структури та втрати властивостей. В цілому, діапазон електрохімічного вікна іонних рідин трохи ширший, ніж для звичайних органічних електролітів, і значно перевищує область допустимих потенціалів у водних електролітах.

На електрохімічні характеристики іонних рідин суттєво впливає їх чистота. Наявність домішок значно обмежує діапазон граничних потенціалів іонних рідин, які використовують в електрохімічних методах аналізу. Домішки галогенідів - побічні продукти синтезу іонних рідин - знижують їх електрохімічну стабільність, оскільки легко окиснюються порівнянно з органічними аніонами [2,4]. Вплив домішки води на властивості іонних рідин різний. З одного боку, зменшення в'язкості струмопровідного середовища викликає збільшення коефіцієнтів дифузії розчинених сполук і, як наслідок, покращує чутливість визначення. З іншого боку, домішка води призводить до звуження електрохімічного вікна і ускладнює вольтамперограми, на яких з'являються додаткові піки, що значно обмежує діапазон поляризації і аналітичні можливості іонних рідин. Тому при виборі відповідної іонної рідини потрібно оцінювати можливість протікання подібних перетворень і залежно від цього враховувати природу складових іонів.

Значною перевагою іонних рідин є невисока шкідливість для навколишнього середовища. Введення функціональних полярних груп в алкільний ланцюг знижує токсичність іонних рідин та збільшує ефективність біологічного розкладу [5].

Таким чином, наведені електрохімічні властивості іонних рідин дозволяють здійснювати в їх середовищі різні електрохімічні процеси, реалізувати які в звичайних розчинниках малоймовірно.

Найбільш перспективними є наступні напрямки застосування іонних рідин:



Іонні рідини застосовують як компоненти електролітів або мембран для різних електрохімічних пристроїв (в літєвих акумуляторах, конденсаторах, сонячних батареях, паливних елементах) [6,7]. Зокрема, результати випробувань літій-іонних акумуляторів на основі іонних рідин продемонстрували їх високу продуктивність, підвищений термін дії та безпеку [6].

Електрохімічні методи обробки металів в іонних рідинах набувають все більшого значення внаслідок легкості їх реалізації, а також можливості оптимізації умов отримання поверхонь необхідної якості. Досить легко відбувається осадження металу з іонних рідин, що містять цей метал в складі катіона. Електрохімічне полірування металів в середовищі іонних рідин призводить до зменшення шорсткості поверхні і появи дзеркального блиску. В

результаті полірування якості поверхні металів поліпшується, підвищується відбивна здатність та корозійна стійкість [2,4].

В середовищі іонних рідин можна здійснювати електроосадження як лужних і лужноземельних металів, так і важких металів. При цьому слід ураховувати стандартні окисно-відновні потенціали металів і зіставляти їх з граничними потенціалами катодного відновлення іонних рідин, які застосовуються. Наприклад, актиноїди - одні з найбільш електропозитивних елементів - не можуть бути відновлені в середовищі іонних рідин на основі катіонів імідазолу через їх електровідновлення на катоді. Стійкішими до катодного відновлення є похідні амонію [8].

Основною перевагою використання іонних рідин – електролітів гальванічних виробництв в порівнянні з водними розчинами є відсутність виділення водню при електроосадженні покриттів. Тому можливим є утворення корозійностійких покриттів без тріщин. Композиційні матеріали (струмопровідні полімери, напівпроникні мембрани, електроактивні гелі) можуть бути використані в електрохімічних сенсорах, хімічних джерелах струму [3]. Як іонні рідини, так і матеріалами на їх основі використовують для модифікації електродів [9,10].

За допомогою іонних рідин можна вивчати електрохімічні процеси, які в звичайних розчинниках протікають важко. Іонні рідини застосовуються також як середовище для вивчення механізму електрохімічних перетворень при проходженні окисно-відновних процесів, розподілу гідрофільних іонів між водою і іонною рідиною, транспорту заряду і вимірювання рівноважних потенціалів редокс-пар, а також для дослідження механізмів процесів електровідновлення [4].

Широкого застосування іонні рідини набули в електрохімічних методах аналізу. Для створення електрохімічних сенсорів надзвичайно важливі такі властивості іонних рідин, як гідрофобність, можливість поляризації електродів різної природи в їх середовищі, екстракційні і пластифікуючі властивості [9]. Легкоплавкі іонні рідини зручно використовувати для нанесення покриттів на поверхню чутливих елементів хімічних сенсорів. Затверділий на поверхні розплав може бути як іон-чутливим шаром, так і матрицею для імобілізації реагентів [10].

Комплекс перерахованих вище властивостей іонних рідин відкриває широкі можливості використання їх як компоненти мембран іоноселективних електродів або як додатковий компонент пластифікованої полімерної мембрани електроду (іоногенна добавка, що збільшує діелектричну проникність пластифікованої мембрани і частково нівелює різницю полярності мембрани і водної фази). Проте введення іонообмінників (в даному випадку іонної рідини) в мембранну композицію, яка містить нейтральний переносник, як правило, знижує селективність мембрани [10].

Перевагами іоноселективних електродів на основі полімерних мембран, пластифікованих іонними рідинами, є висока стабільність і відтворюваність потенціалу в широкому інтервалі рН ($pH = 3-10$) і малий час відгуку - не більше 20 с навіть у випадку аналізу розбавлених розчинів. Показана можливість використання іонних рідин як активних компонентів мембран (іонообмінників) з традиційними пластифікаторами. Уже з'явилося кілька робіт, присвячених створенню електрохімічних сенсорів з використанням гелів на основі іонних рідин та вуглецевих нанотрубок [10,11].

Актуальними є дослідження, спрямовані на вивчення можливості розробки актуаторів і трансд'юсерів електрохімічних сенсорів, що використовують унікальні властивості струмопровідних систем «іонна рідина-полімер». Наприклад, добре відомо, що мембрани на основі нафіона здатні функціонувати як електромеханічні сенсори і актуатори [3]. Принцип перетворення сигналу в подібних трансд'юсерах заснований на перерозподілі рухомих зарядів в матеріалі, розчинником для якого до недавнього часу була електрохімічно малостійка вода, яка істотно знижувала продуктивність трансд'юсера. Заміна водних розчинів на електрохімічно стабільні іонні рідини (наприклад, на основі катіонів диалкілімідазолію) призводить до значного поліпшення характеристик відповідних трансд'юсерів за рахунок можливості використання високих робочих потенціалів, непридатних у водних розчинах. Недоліком таких систем може бути збільшення часу відгуку сенсора [12].

Також іонні рідини можна використовувати для створення твердоконтактних іоноселективних електродів. Робоча поверхня такого електрода модифікується гелями - структурованими густими розчинами всіх компонентів полімерних мембран в леткому розчиннику. Після повного випаровування розчинника електроди кондиціонують протягом певного проміжку часу в розчинах потенціалвизначаючих іонів. В залежності від умов кондиціонування твердоконтактні іоноселективні електроди чутливі як до катіонів, так і до аніонів. Проте виявлено деяке зниження селективності подібних електродів і збільшення часу відгуку щодо електродів, які використовують внутрішній розчин порівняння. Перевагами твердоконтактних сенсорів є простота конструкції, мініатюрність, транспортабельність, можливість працювати з малими об'ємами аналізованих проб і низьким вмістом потенціалвизначаючих іонів [12].

Висновок. Іонні рідини є перспективними матеріалами для застосування в електрохімії. Комплекс електрохімічних властивостей іонних рідин визначається їх хімічною будовою і значно розширює можливості сучасної електрохімії. Стеричні фактори, які ускладнюють процеси кристалізації, обумовлюють низькі температури плавлення цих речовин. Іонний характер рідкої фази обумовлює наступні специфічні фізико-хімічні властивості цих рідин: низьку температуру плавлення, високу полярність, практично повну відсутність тиску насичених парів, негорючість, здатність розчиняти значну кількість полярних сполук, електрохімічну стійкість і електропровідність. Найбільш важливими властивостями іонних рідин є широкий температурний діапазон їх існування в рідкому стані; здатність розчиняти неорганічні, органічні та полімерні матеріали; вони одночасно є і розчинниками, і середовищем для протікання електрохімічних процесів. Перевагами іонних рідин є можливість спрямованого синтезу цих речовин з необхідним набором електрохімічних властивостей, які забезпечують ефективне проходження електрохімічних процесів. Основними недоліками іонних рідин є їх дещо нижча електропровідність і висока в'язкість, яка значно зростає при зниженні температури. Подальше дослідження іонних рідин відкриває нові можливості для розвитку електрохімії.

Література

1. Torriero A., Shiddiky M. Electrochemical Properties and Applications of Ionic Liquids. Chemistry research and applications series / A.Torriero, M.Shiddiky. – Nova Science Publishers, 2011. – 373 p.
2. Silvester D. Electrochemistry in Room Temperature Ionic Liquids: A Review and Some Possible Applications / D. Silvester, R. Compton. // Z. Phys. Chem. – 2006. – Vol.220. – P. 1247–1274.
3. Мамуня Є.П. Електроактивні полімерні матеріали / Є.П.Мамуня, М.В.Юрженко, Є.В.Лебедєв, В.В.Левченко та ін. – К.: Альфа Реклама, 2013. – 402 с.
4. Armand M. Ionic-liquid materials for the electrochemical of the future / M.Armand, F.Endres, D.MacFarlane et al. // Nature Materials. – 2009. – Vol.8. – P. 621– 629.
5. Rehman A. Ionic liquids as green solvents and electrolytes for robust chemical sensor development / A.Rehman, X.Zeng // Acc Chem Res. – 2012.– Vol.45. – P.1667–1677.
6. Balducci A. Development of safe, green and high performance ionic liquids-based batteries (ILLIBATT project) / A. Balducci, S. Jeong, G.Kim et al. // J.Power Sources. – 2011. – Vol. 196, № 22. – P.9719–9730.
7. Tsai W. Outstanding performance of activated graphene based supercapacitors in ionic liquid electrolyte from –50 to 80°C / W.Tsai, R.Lin, S.Murali et al.// Nano Energy. – 2013. – Vol. 2. – P. 403–411.
8. Visser E. Room-temperature ionic liquids : New solvents for f-element separations and associated solution chemistry/ E.Visser , R.Rogers // J. Solid State Chem. – 2003. – Vol.171(1–2). – P.109–113.
9. Shiddiky M. Application of ionic liquids in electrochemical sensing systems / M.Shiddiky, A.Torriero// Biosensors and Bioelectronics. – 2011. – Vol. 26(5). – P. 1775–1787.
10. Chaudhary G. Applications of surface modified ionic liquid/nanomaterial composite in electrochemical sensors and biosensors / G.Chaudhary, S.Bansal, P.Saharan et al.// BioNanoSci. – 2013. – Vol.3. – P.241–253.
11. Wardak C. Solid contact cadmium ion-selective electrode based on ionic liquid and carbon nanotubes / C.Wardak // Sens. Actuators B. – 2015. – Vol. 209. – P.131–137.
12. Bahramzadeh Y. A Review of Ionic Polymeric Soft Actuators and Sensors / Y.Bahramzadeh, M.Shahinpoor // Soft Robotics – 2013. – Vol.1, No.1. – P.38 – 52.

References

- 1.Torriero A.,& Shiddiky, M. (2011). Electrochemical Properties and Applications of Ionic Liquids. Chemistry research and applications series. Nova Science Publishers.
- 2.Silvester D., Compton R. (2006). Electrochemistry in Room Temperature Ionic Liquids: A Review and Some Possible Applications. Z. Phys. Chem. 220, 1247–1274.
- 3.Mamunia, Ye.P., Yurzenko, M.V., Lebediev, Ye.V. & Levchenko, V.V. et al. (2013). Elektroaktyvni polimerni materialy [Electroactive polymer materials] – K.: Alfa Reklama [in Ukrainian].
- 4.Armand M., Endres F., MacFarlane D., Ohno H., Scrosati B. (2009). Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. Nature Materials. Vol.8, 621–629.
- 5.Rehman A, Zeng X (2012). Ionic liquids as green solvents and electrolytes for robust chemical sensor development. Acc Chem Res 45, 1667-1677.
- 6.Balducci A., Jeong S., Kim G. et al. (2011). Development of safe, green and high performance ionic liquids-based batteries (ILLIBATT project). J.Power Sources.,196, № 22, 9719–9730.
- 7.Tsai W., Lin R., Murali S. et al. (2013) Outstanding performance of activated graphene based supercapacitors in ionic liquid electrolyte from –50 to 80°C. Nano Energy 2, 403–411.
8. Visser E., Rogers R.(2003). Room-temperature ionic liquids : New solvents for f-element separations and associated solution chemistry. J. Solid State Chem.,Vol.171 (1–2),109–113.
- 9.Shiddiky M., Torriero A. (2011). Application of ionic liquids in electrochemical sensing systems. Biosensors and Bioelectronics. Vol. 26 (5), 1775 – 1787.
- 10.Chaudhary G., Bansal S., Saharan P. et al. (2013). Applications of surface modified ionic liquid/nanomaterial composite in electrochemical sensors and biosensors. BioNanoSci. 3, 241–253.
- 11.Wardak C. (2015). Solid contact cadmium ion-selective electrode based on ionic liquid and carbon nanotubes. Sens Actuators B, 209, 131–137.
12. Bahramzadeh Y., Shahinpoor M.(2013). A Review of Ionic Polymeric Soft Actuators and Sensors. Soft RoboticsVol. 1, No. 1, 38 –52.

KYSLOVA OLGA

kievkislova@gmail.com

ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0223-1860>

Kiev National University of Technologies & Design

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В ЭЛЕКТРОХИМИИ КИСЛОВА О. В.

Киевский национальный университет технологий и дизайна

Цель. Обобщить информацию о связи между строением ионных жидкостей и их электрохимическими свойствами, расширению возможностей использования ионных жидкостей для проведения электрохимических процессов.

Методика. Аналитические методы сравнения особенностей строения ионных жидкостей различного состава, влияния химического строения жидкостей на их свойства и дальнейшее применение.

Результаты. Проведенные исследования позволили обобщить комплекс свойств ионных жидкостей, которые расширяют возможности различных электрохимических процессов и функционирования приборов. Существование зависимости между строением ионных жидкостей и их свойствами позволяет направленно выбирать оптимальную ионную жидкость с заданными свойствами.

Научная новизна. На основе исследования зависимости свойств ионных жидкостей от их строения указано возможные направления рационального выбора ионных жидкостей, последующей их модификации, оптимизации условий электрохимических процессов с использованием ионных жидкостей.

Практическая значимость. Обобщены факторы, необходимые для усовершенствования и расширения спектра электрохимических методов исследований с применением ионных жидкостей, показано их преимущества и недостатки, возможность синтеза ионных жидкостей с заранее заданными свойствами.

Ключевые слова: ионные жидкости, электрохимические свойства, ионная проводимость, ширина электрохимического окна.

PERSPECTIVES OF IONIC LIQUIDS USING IN ELECTROCHEMISTRY KYSLOVA O. V.

Kyiv National University of Technologies and Design

Purpose. Summarize information about the relationship between the ionic liquids structure and their electrochemical properties, expand the possibilities of ionic liquids using for electrochemical processes.

Methodology. Analytical methods for comparing the features of the different composition ionic liquids structure, the influence of the chemical structure of liquids on their properties and their further application.

Findings. The carried out researches have allowed to generalize a complex of ionic liquids properties which expand possibilities of various electrochemical processes and devices functioning. The existence of a relationship between the ionic liquids structure and their properties makes it possible to selectively target the optimal ionic liquid with certain properties.

Originality. Based on the study of the ionic liquids properties dependence on their structure, possible directions for the ionic liquids rational choice, their subsequent modification, optimization of the electrochemical processes conditions using ionic liquids are indicated.

Practical value. The factors necessary for the improvement and expansion of electrochemical research methods using ionic liquids are generalized, their advantages and disadvantages, perspectives for the ionic liquids synthesis with certain properties are shown.

Keywords: ionic liquids, electrochemical properties, ionic conductivity, width of potential window.