

УДК 541.138.621

*Д. И. Дьяченко, В. Т. Фомичев***ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК
ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СМЕСИ
«ХОЛИН-ХЛОРИД — МОЧЕВИНА»**

Приведены результаты исследования физико-химических характеристик электролитов на основе эвтектической смеси холин-хлорида и мочевины. Изучено поведение системы с различным соотношением компонентов в зависимости от температуры и времени смешения. Установлены основные физические параметры электролитов: вязкость, удельный вес и плотность, а также влияние соотношения компонентов и температуры на электропроводность и электрохимические параметры эвтектики. На основе анализа циклических вольтамперных (ЦВА) кривых установлено значение электрохимического окна и выявлены особенности электролитов различного состава в широкой области электрохимических потенциалов. На основе полученных данных установлено оптимальное соотношение компонентов, обеспечивающее максимальную эффективность и экологическую безопасность электролитов на основе эвтектической смеси холин-хлорида и мочевины.

К л ю ч е в ы е с л о в а: электроосаждение, эвтектическая смесь, ионная жидкость, холин-хлорид, мочеви́на, зеленые электролиты, электрохимическое окно, циклическая вольтамперометрия.

The paper presents the results of the study of physical and chemical characteristics of electrolytes based on eutectic mixture of choline chloride and urea. The behavior of the system with different ratios of components depending on the temperature and time of mixing is studied. The basic physical properties of the electrolyte: viscosity, specific gravity and density, as well as the effect of the ratio of components and temperature on the electrical conductivity and electrochemical parameters of the eutectic are defined. Based on the analysis of cyclic current-voltage curves the value of "electrochemical window" is defined and the peculiarities of electrolytes of different compositions in a wide range of electrochemical potentials are revealed. Based on the data we found the optimum ratio of the components, ensuring maximum efficiency and ecological safety of electrolytes based on eutectic mixture of choline chloride and urea.

Key words: electrodeposition; eutectic mixture; ionic liquids; choline chloride; urea; green electrolytes; electrochemical window; cyclic voltammetry.

Электролиты на основе ионных жидкостей представляют исследовательский интерес благодаря их физико-химическим свойствам, которые можно использовать для решения широкого круга промышленных целей. Ионные жидкости можно рассматривать как альтернативные компоненты электролитов для определенных технологических процессов, в которых используются сильные неорганические кислоты, высокотоксичные и дорогостоящие компоненты.

Ионные жидкости на основе холин-хлорида (ChCl) получают все большее применение в процессах электроосаждения металлов и электрополировки металлических поверхностей. Следует отметить простоту приготовления, низкую стоимость, экологическую безопасность и полную биологическую разлагаемость компонентов подобных электролитов. Важным фактором в пользу применения ChCl в качестве основы для разработки электролитов является его способность образовывать с рядом органических и неорганических веществ устойчивые эвтектические смеси, обладающие оригинальными электрохимическими характеристиками. В настоящее время известной и распро-

страненной эвтектикой является смесь мочевины и холин-хлорида [1], которая образуется при незначительном нагреве компонентов и имеет температуру плавления 12,7 °С, что позволяет использовать ее в качестве основы для электролитов, работающих при комнатных температурах. Экспериментальные данные разных авторов, касающиеся исследования электрохимических характеристик этой эвтектики, значительно различаются.

Вышесказанное предполагает необходимость проведения исследований с целью установления основных электрохимических свойств и особенностей электролитов различного состава на основе эвтектической смеси холин-хлорида и мочевины.

Авторы известных работ [2] установили параметры устойчивости эвтектической смеси холин-хлорида и мочевины в зависимости от их молярного соотношения. Однако данные исследования проводились при температурах выше комнатной (60...80 °С), что накладывает определенные ограничения на условия хранения, воспроизводимость результатов измерений и возможность дальнейшего использования ионной жидкости (ИЖ) без потери физико-химических свойств. Исследования, проводимые при комнатной температуре для устойчивости эвтектики «холин хлорид — мочевина» с молярным соотношением 1:1, противоречат наблюдаемым явлениям и процессам.

С целью установления оптимального соотношения компонентов эвтектической смеси холин-хлорида и мочевины, отвечающего устойчивому состоянию данной ИЖ при комнатной температуре, проведено исследование четырех растворов с различным молярным соотношением. Смеси состава 1:1,5; 1:1,75; 1:2; 1:2,25 готовили путем смешения компонентов при незначительном нагреве и выдержке под вакуумом при периодическом перемешивании в течение 4 ч. В результате охлаждения вышеописанных смесей до комнатной температуры было установлено, что при молярных соотношениях холин-хлорида с мочевиной 1:1,5 и 1:1,75 эвтектика кристаллизуется в виде нитевидных кристаллов игольчатой формы. С увеличением содержания мочевины в смеси количество образовавшихся кристаллов в объеме уменьшается. При соотношении компонентов 1:2,25 в ходе охлаждения в объеме раствора начинается рост сферических агломератов белого цвета, которые с течением времени объединяются и заполняют практически весь объем.

На рис. 1 представлены растворы с различным молярным соотношением «холин-хлорид — мочевина» в результате охлаждения до комнатной температуры ($(23 \pm 1) ^\circ\text{C}$). Следует отметить, что смесь с молярным соотношением компонентов 1:2 после охлаждения до комнатной температуры остается стабильной и не кристаллизуется.

Определение основных физических характеристик, таких как вязкость, плотность и удельный вес, стабильной при комнатной температуре эвтектики проводилось с молярным соотношением холин-хлорида и мочевины 1:2. Для измерения каждого параметра растворы эвтектик приготавливались заново и охлаждались до комнатной температуры в течение 24 ч. Измерение вязкости проводилось капиллярным методом с капилляром большого внутреннего диаметра. Эталоном служил обезвоженный глицерин, выдержанный при комнатной температуре. Для измерения плотности и удельного веса использовался точный весовой метод. Величина рН исследуемых растворов, измеренная прибором Portlab-117, находится в пределах 10,1...10,4.

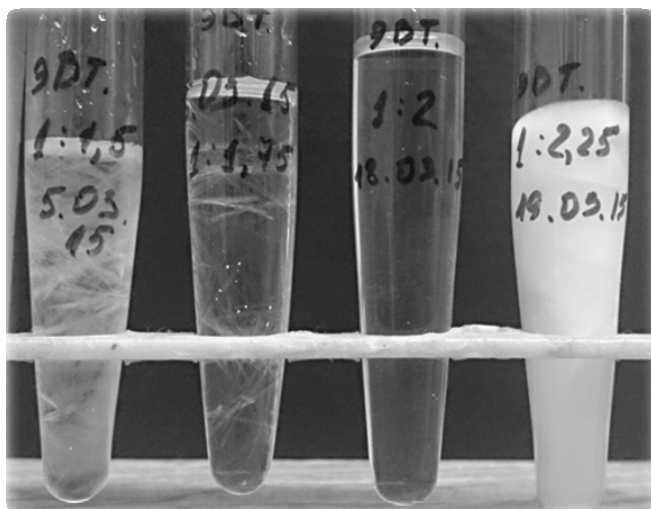


Рис. 1. Вид растворов с различным молярным соотношением компонентов эвтектической смеси «холин-хлорид — мочеви́на» после охлаждения до комнатной температуры

В результате исследования определено значение вязкости эвтектики с соотношением компонентов 1:2, которое составило (2400 ± 70) мПа · с (при $t = (23 \pm 1)$ °С). Плотность эвтектики при тех же условиях равна (1197 ± 12) кг/м³, а удельный вес составляет $(11\,728,3 \pm 8,2)$ Н/м³. Отмечено, что значения вышеописанных параметров линейно убывают при увеличении температуры (рис. 2).

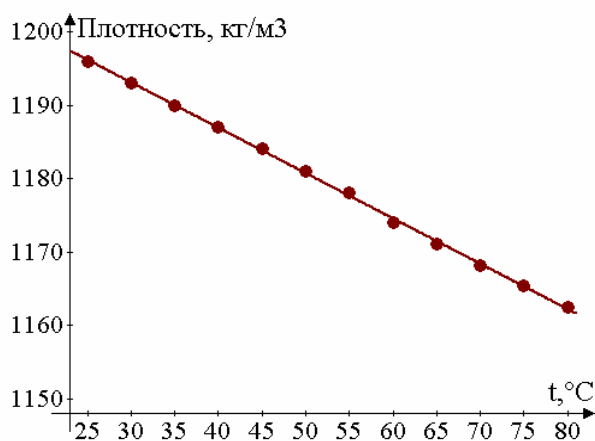


Рис. 2. График зависимости плотности раствора «холин-хлорид — мочеви́на» от температуры

Определены электрохимические характеристики эвтектической смеси «холин-хлорид — мочеви́на», включая измерение электропроводности растворов, которая измерялась прибором Portlab-202 Conductivity Meter. Данные циклической вольтамперометрии получены с помощью импульсного потенциоста-

та ПИ-50.1.1 по трехэлектродной схеме подключения (отн. E_0 (Ag/Ag⁺)) при скорости развертки потенциала 10...100 мВ/с.

Установлено, что удельная электропроводность раствора зависит от температуры: при $t = (23 \pm 1) ^\circ\text{C}$ значение σ составляет (460 ± 18) мкСм/см и возрастает более чем в восемь раз при увеличении температуры до $(80 \pm 1) ^\circ\text{C}$ (рис. 3).

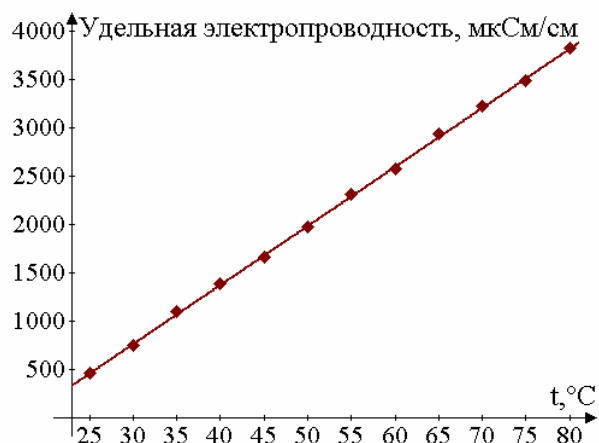


Рис. 3. График зависимости удельной электропроводности раствора «холин-хлорид — мочевины» от температуры

Анализ стационарных ЦВА кривых (рис. 4) на графитовом электроде при скорости развертки потенциала 20 мВ/с позволил установить значение электрохимического окна эвтектической смеси, которое составляет 2,6 В. В области потенциалов $-0,6...-1,2$ В наблюдается максимум, величина которого возрастает с увеличением числа циклов. Вероятно, это вызвано химическими изменениями в приэлектродном слое. Следует отметить, что вид полученных ЦВА кривых отличается от опубликованных у различных авторов [3, 4]. Эти различия могут быть связаны с методикой снятия вольтамперограмм. Также однозначное сопоставление результатов затрудняется по причине отсутствия у авторов указания, какие именно циклы (первые или стационарные) приведены на рисунках. Стоит обратить внимание, что вид кривых при смене рабочего электрода не меняется, согласно результатам анализа циклической вольтамперометрии материал электрода оказывает влияние лишь на значения токов.

Важной особенностью эвтектической смеси «холин-хлорид — мочевины» является ее гигроскопичность. Исследования влияния поглощенной воды на физико-химические свойства электролитов позволят более точно и качественно прогнозировать характеристики получаемых электролитических покрытий. Так, содержание воды 3 % массы в эвтектике более чем в три раза увеличивает электропроводность раствора и вдвое уменьшает вязкость и электрохимическое окно (табл.). Доказательством влияния воды на электрохимические характеристики смеси холин-хлорида и мочевины является тот факт, что с увеличением содержания воды в эвтектике на точечном платиновом электроде наблюдаются дополнительные максимумы. Данный факт многие авторы объясняют тем, что влага электроактивна только на платине.

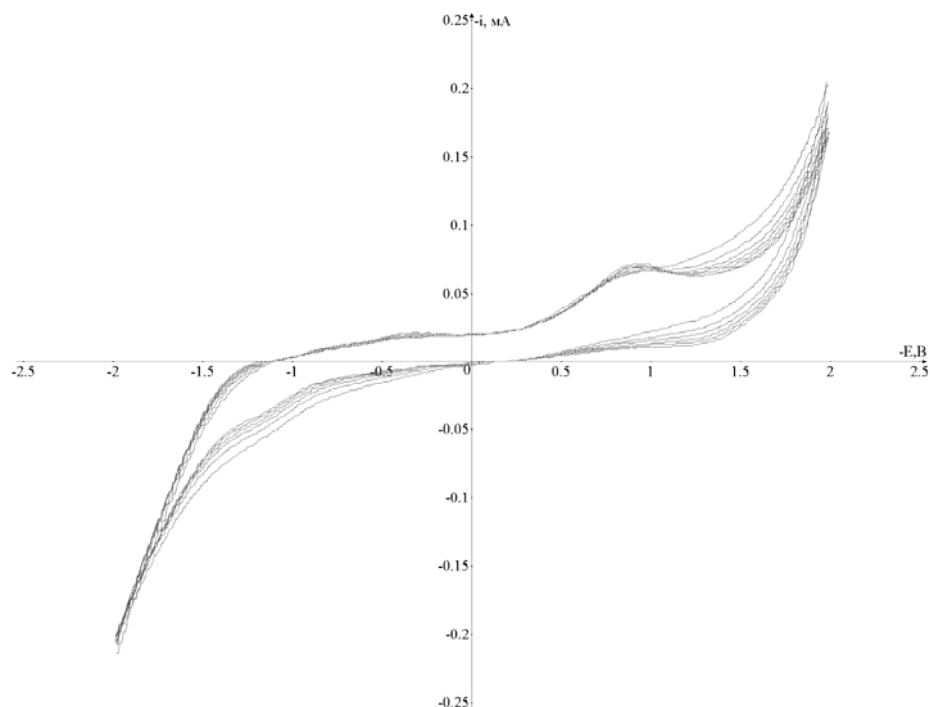


Рис. 4. Циклические вольтамперограммы системы «холин-хлорид — мочеви́на» (1:2) отн. E_0 (Ag/Ag⁺) на графитовом электроде при температуре $(23 \pm 1)^\circ\text{C}$ и скорости развертки 20 мВ/с

Влияние содержания воды на характеристики эвтектической смеси «холин хлорид — мочеви́на» (1:2)

	Электропроводность, мкСм/см	Вязкость, мПа · с	Электрохимическое окно, В
Обезвоженный раствор	460 ± 18	2400 ± 70	2,6
Содержание воды в растворе 3% массы	1735 ± 26	1170 ± 79	1,5

По результатам проведенного исследования можно сделать вывод о том, что эвтектическая смесь холин-хлорида и мочевины, как основа для электролитов осаждения металлов и сплавов, имеет оптимальное молярное соотношение компонентов 1:2 и является устойчивой при комнатной температуре. Содержание мочевины в растворах эвтектик менее 1:1,75 приводит к началу кристаллизации при температуре около 50°C , что противоречит данным некоторых авторов [4].

Определены электрохимические характеристики, такие как удельная электропроводность $((460 \pm 18)$ мкСм/см при $T = (23 \pm 1)^\circ\text{C}$) и величина электрохимического окна (2,6 В), что не только позволит с оптимальной скоростью осажда́ть электролитические пленки из подобных электролитов, но и даст возможность формировать осадки со значительными отрицательными

потенциалами, например покрытия из алюминия и его сплавов. По анализу ЦВА кривых эвтектической смеси холин-хлорида и мочевины установлены особенности электрохимических реакций, протекающих на электродах, учитывая которые можно с большей точностью планировать наиболее эффективные режимы осаждения защитных пленок.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Hiroyuki Ohno*. Electrochemical Aspects of Ionic Liquids. 2011. P. 485.
2. *Mariana L., Anca C., Liana A.* Electrode Processes in Ionic Liquid Solvents as Mixtures of Choline Chloride With Urea, Ethylene Glycol or Malonic Acid // L. Mariana, U.P.B. Sci. Bull. Series B. Vol. 76. Iss. 3. 2014.
3. *Popescu A.-M., Constantin V., Cojocaru A.* Electrochemical Behaviour of Copper (II) Chloride in Choline Chloride-urea Deep Eutectic Solvent // Rev. Chim. 2011. № 2.
4. *Thanh-Cong Huynh, Quang P. D. Dao, Thanh-Ngoc Truong* Electrodeposition of Aluminum on Cathodes in Ionic Liquid Based Choline Chloride/Urea/ AlCl_3 // Environment and Pollution. 2014. Vol. 3. № 4.

© Дьяченко Д. И., Фомичев В. Т., 2015

Поступила в редакцию
в сентябре 2015 г.

Ссылка для цитирования:

Дьяченко Д. И., Фомичев В. Т. Исследование физических и электрохимических характеристик электролитов на основе эвтектической смеси «холин-хлорид — мочевина» // Интернет-вестник ВолгГАСУ. 2015. Вып. 4(40). Ст. 12. Режим доступа: <http://www.vestnik.vgasu.ru/>

For citation:

D'yachenko D. I., Fomichev V. T. [Study of physical and chemical characteristics of electrolytes based on eutectic mixture of choline chloride and urea]. *Internet-Vestnik VolgGASU*, 2015, no. 4(40), paper 12. (In Russ.). Available at: <http://www.vestnik.vgasu.ru/>