

# 苯甲醛在离子液体中的电化学行为

赵 宁, 董文举\*, 石起增

(河南师范大学化学与环境科学学院, 河南省环境污染控制重点实验室, 河南 新乡 453007)

**摘要:** 应用线性扫描循环伏安法、方波循环伏安法和计时电量法测定苯甲醛在 3 种离子液体  $C_4M\text{MBF}_4$ 、 $C_6M\text{MBF}_4$  和  $C_8M\text{MBF}_4$  中的电化学行为。实验表明, 在  $C_4M\text{MBF}_4$  离子液体中苯甲醛于 GC 电极上的还原包含两个连续、不可逆单电子过程, 对应的方波  $I \sim E$  曲线峰电位  $E_p$  为  $-1.39\text{ V}$  和  $-1.69\text{ V}$ , 估算的扩散系数分别为  $D_1 = 1.5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  和  $D_2 = 1.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  而在  $C_6M\text{MBF}_4$  和  $C_8M\text{MBF}_4$  离子液体中, 则苯甲醛于 GC 电极仅显示一个电流峰, 这可能是因为  $C_4M\text{MBF}_4$  的碱性较  $C_6M\text{MBF}_4$  和  $C_8M\text{MBF}_4$  弱的缘故; 而电流的衰减时间亦依  $C_4M\text{MBF}_4$ ,  $C_6M\text{MBF}_4$ ,  $C_8M\text{MBF}_4$  次序增长, 并会导致更慢的异相动力学过程。

**关键词:** 苯甲醛; 离子液体; 循环伏安; 电化学

**中图分类号:** O 646

**文献标识码:** A

近年来, 离子液体作为被公认的绿色溶剂, 因其具有几乎无蒸气压, 化学稳定性和热稳定性好, 电导率高, 电化学窗口宽, 对有机溶剂溶解度大, 品种多, 以及“可设计”性等独特性质而被广泛应用<sup>[1-4]</sup>。离子液体既可作为电解液又可作为许多化学反应的介质, 甚至还能起着催化剂的作用。但作为一种新的物质, 其未知因素还有很多, 各种有机化合物在不同种类的离子液体中的基础电化学研究还需作广泛的深入研究。

苯甲醛是一种重要化学原料, 可用作医药、染料、香料的中间体。其于寻常溶剂的电化学行为已有报道<sup>[5-8]</sup>。但有关离子液体中的电化学研究却仅有  $[\text{Bmpyr}][\text{NTF}_2]$ 、 $[\text{BMIM}][\text{NTF}_2]$  两种<sup>[9-10]</sup>。本文研究了苯甲醛在  $C_4M\text{MBF}_4$ 、 $C_6M\text{MBF}_4$  和  $C_8M\text{MBF}_4$  离子液体中的电化学行为, 发现在  $C_4M\text{MBF}_4$  中, 苯甲醛的还原显示两个峰, 而在  $C_6M\text{MBF}_4$  和  $C_8M\text{MBF}_4$  中则仅出现一个峰, 这可能是因为  $C_4M\text{MBF}_4$  的碱性较  $C_6M\text{MBF}_4$  和  $C_8M\text{MBF}_4$  弱的缘故。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

LK98A 微机电化学分析系统 (天津兰力), 旋

转玻碳 (GC) 圆盘电极 (江苏电分析仪器厂), RE-52 型旋转蒸发器 (上海安亭), DZF-6020 型真空干燥箱 (上海精宏)。

N 甲基咪唑 (工业纯), 溴代正丁烷 (工业纯), 溴代正己烷 (工业纯), 溴代正辛烷 (化学纯, 华东师大化工厂), 1, 1, 1 三氯乙烷 (分析纯, 天津博迪), 苯甲醛 (分析纯, 上海试剂一厂), 二氯甲烷和氟硼酸钠 (分析纯, 天津科密欧开发中心), 所用液体试剂均经蒸馏纯化。实验用水均为二次蒸馏水。

### 1.2 离子液体的合成

$C_4M\text{MBF}_4$  (1-甲基-3-丁基咪唑四氟硼酸盐),  $C_6M\text{MBF}_4$  (1-甲基-3-己基咪唑四氟硼酸盐) 和  $C_8M\text{MBF}_4$  (1-甲基-3-辛基咪唑四氟硼酸盐) 合成方法参见文献 [11-12]。

### 1.3 实验方法

取新蒸馏的苯甲醛溶于合成的离子液体配成  $27.1 \text{ mmol/L}$  溶液, 分别应用线性扫描循环伏安法、方波循环伏安法和计时电量法测定苯甲醛在上述 3 种离子液体中的电化学行为; 三电极系统: 工作电极为旋转玻碳 (GC) 圆盘电极, 铂丝为对电极, 饱和甘汞电极为参比电极, 参比电极通过纯离子液体  $C_4M\text{MBF}_4$  ( $C_6M\text{MBF}_4$ 、 $C_8M\text{MBF}_4$ ) 与主体溶液

连接,并于电解池中放置分子筛用以消除混入离子液体中的少量水分;此外还利用正反馈系统对循环伏安测试作  $R$  降补偿。

实验前,玻碳电极先用氧化铝粉末的糊状液抛光,然后依次用蒸馏水、乙醇、蒸馏水超声波清洗;Pt 丝依次用蒸馏水、稀硝酸、蒸馏水超声波清洗。

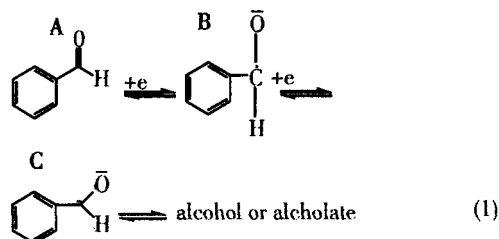
## 2 结果与讨论

### 2.1 电化学窗口

实验给出,在 GC 电极和 Pt 电极上,  $C_4M MBF_4$  的电化学窗口各为  $-2.3 \sim 2.5$  V 和  $-1.7 \sim 2.5$  V,可见前者窗口宽度 (4.8 V) 大于后者 (4.2 V),与文献 [13] 报道的相近,又考虑到在 GC 电极上  $I \sim E$  曲线背景电流较小,因而本文选择 GC 电极作为工作电极。扫描过程中  $C_4M MBF_4$  于  $-0.7$  V 处出现一小峰,这可能是离子液体中痕量水的还原引起的<sup>[14]</sup>。实验表明如于电解池中放置分子筛 (3A 型),则经 3 h 后,水的还原峰消失。

### 2.2 方波循环伏安法

在  $-0.5 \sim -2.5$  V 电位区间内,以扫描增量  $E = 10$  mV,方波幅度 = 50 mV 和不同的方波周期 ( ) 测定苯甲醛  $C_4M MBF_4$  溶液的方波伏安曲线。结果发现,当 40 ms 时,电极表面发生 3 个电子还原反应,其峰电位依次为  $E_{p1} = -1.39$  V,  $E_{p2} = -1.69$  V 和  $E_{p3} = -2.3$  V (见图 1),其中第 1、第 2 还原过程分别对应于苯甲醛还原为阴离子自由基 (B),以及 B 再还原为二价阴离子 (C) 的过程,见式 (1)。而且,增大 (速率越小),  $E_p$  正移,可见该反应为不可逆过程。这与苯甲醛在 [Bmpyr] [NTF<sub>2</sub>] 型离子液体<sup>[9]</sup> 或者在 pH = 2.2 的缓冲溶液<sup>[7]</sup> 中的还原行为相近,都出现两个连续的峰,但峰电位略有不同。



从图 1 可清楚看到,其与第 2 还原过程对应的阳极峰明显变小,猜想是此时阴离子自由基发生了二聚反应,生成邻二叔醇或者其他稳定的醇化物,相关反应如式 (1) 所示,诚然二聚反应速率越快,电极附近生成的二聚物越多,剩余的阴离子自由基

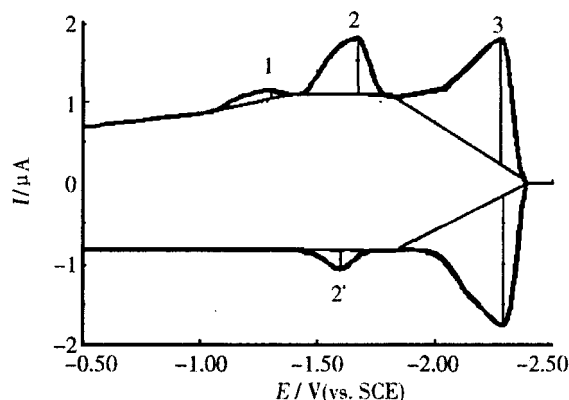


图 1 苯甲醛在离子液体  $C_4M MBF_4$  中的方波伏安

Fig 1 Cyclic square-wave voltammogram of the benzaldehyde in ionic liquids  $C_4M MBF_4$   $\tau = 50$  ms

越少,故阳极峰电流降低就越甚。

图 1 中,第 3 个还原峰  $E_{p3} = -2.3$  V,与离子液体的电化学窗口对应,此乃表征  $[BM M]^+$  的还原,因  $E_p = 0$  (阴极电势与阳极电势之差),  $I_p^{red} / I_{pox} = 1$ , ( $I_p^{red}$ : 阴极峰电流,  $I_{pox}$ : 阳极峰电流)<sup>[15]</sup>,表明该反应是可逆过程。

### 2.3 线性扫描循环伏安法

图 2 示出苯甲醛在  $C_4M MBF_4$  离子液体中的循环伏安曲线,扫描范围  $0.3 \sim -2.2$  V,扫速 ( $v$ )  $0.01 \sim 4$  V/s 如图,  $I \sim E$  曲线显示两个不可逆还原峰,其峰电位各为  $E_{p1} = -1.42$  V,  $E_{p2} = -1.70$  V,且随扫速增加而负移,至  $v = 4$  V/s 时,  $E_{p1} = -1.76$  V,  $E_{p2} = -2.06$  V,而在  $0.01$  V/s  $\sim 0.5$  V/s 范围内,两峰的  $I_p^{red}$  与  $v^{1/2}$  均呈较好的线性关

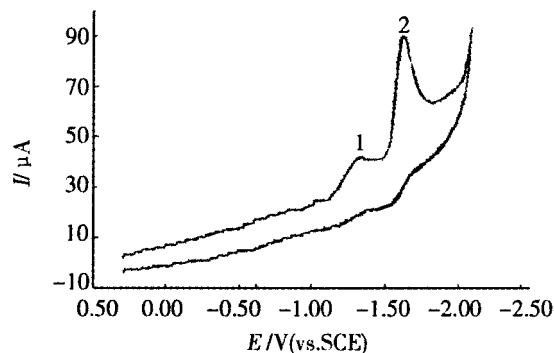


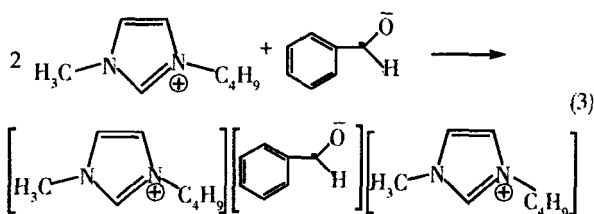
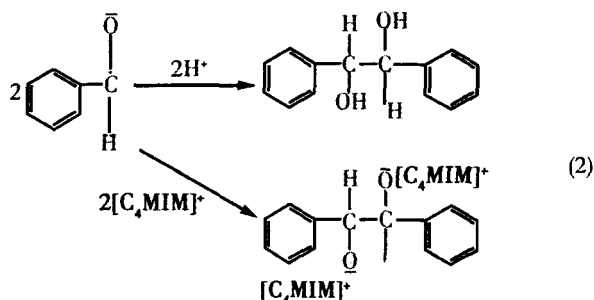
图 2 苯甲醛在离子液体  $C_4M MBF_4$  中的循环伏安曲线  $v = 20$  mV/s

Fig 2 Cyclic voltammogram of the benzaldehyde in ionic liquids  $C_4M MBF_4$   $v = 20$  mV/s

系,拟合的直线方程分别为  $I_{p1} = 1.18 \times 10^{-4} v^{1/2}$  和  $I_{p2} = 4.17 \times 10^{-4} v^{1/2}$ , 与 Randles-sevcik 方程式相符,说明在此实验条件下该过程受扩散控制,主要是离子液体中电活性物质(苯甲醛)在电极/溶液界面的扩散。

对不可逆过程方程,据  $|E_{p/2} - E_p| = 1.857 RT/nF$  (式中,  $n$  为电子转移数,  $\alpha$  为转移系数,  $E_{p/2}$  为线性扫描伏安法  $I = I_{p/2}$  处的电位,  $E_p$  为峰电位)。求得:  ${}_1n = 0.3$ ,  ${}_2n = 0.8$ , 实验同时表明,当  $v$  为  $1 \sim 4 \text{ V/s}$  之间时,  $E_{p1}$  与  $\ln v_1$  成直线关系,斜率为  $39 \text{ mV}/\lg(v)$  说明该反应遵从一级反应历程。又据  $I_p = 3.01 \times 10^5 n(n-1)^{1/2} AD^{1/2} C \cdot v^{1/2}$  ( $A$  为工作电极表面积 ( $\text{cm}^2$ ),  $D$  即扩散系数 ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ),  $C$  为电活性物质质量浓度 ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ), 其余参数同前), 估算了图 2 中与峰 1, 峰 2 对应的两反应过程的扩散系数, 分别为:  $D_1 = 1.5 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ ,  $D_2 = 1.3 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ , 显然, 两者的  $D$  值非常接近, 但与苯甲醛在通常有机溶剂中的扩散系数相比, 至少小了 100 倍, 这可能是离子液体粘度较大的缘故。

离子液体中  $[\text{H}]^+$  含量虽然很少, 但它可能会使  $[\text{BMIM}]^+$  和阴离子物质较易形成稳定的离子缔合物<sup>[9]</sup>, 导致电化学过程之不可逆性, 该电子转移过程即如式 (2)、式 (3) 表示。



## 2.4 计时电量法

对由扩散控制的电极反应, 电子传递是快步骤, 而当反应开始之前, 体系只含氧化态物种而不存在还原态物种时, 其电流  $i$  时间关系符合 Cottrell 方程, 即:  $Q = 2nFAD^{1/2} C t^{1/2} v^{1/2} n^{1/2}$ , 应用计时电量法测定苯甲醛在  $\text{C}_4\text{MIMBF}_4$  离子液体中的  $Q \sim$

$t$  曲线, 并由拟合的  $Q \sim t^{1/2}$  直线求得该电极过程扩散系数  $D = 1.1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$ , 这与上述循环伏安法测定的结果一致。

## 2.5 $\text{C}_4\text{MIMBF}_4$ 、 $\text{C}_6\text{MIMBF}_4$ 和 $\text{C}_8\text{MIMBF}_4$

### 离子液体比较

循环伏安测定表明:  $\text{C}_6\text{MIMBF}_4$  和  $\text{C}_8\text{MIMBF}_4$  的电化学窗口分别为  $-2.2 \sim 2.8 \text{ V}$  和  $-2.1 \sim 3.0 \text{ V}$ 。

而方波循环伏安法测试给出, 在  $\text{C}_6\text{MIMBF}_4$  和  $\text{C}_8\text{MIMBF}_4$  离子液体中, 苯甲醛于 GC 电极上仅出现一个还原峰, 对应的  $E_p$  依次为  $-1.41 \text{ V}$  和  $-1.82 \text{ V}$ , 这和 Moore 等<sup>[6]</sup>测定的苯甲醛在  $\text{pH} = 9.15$  的 Britton-Robinson 缓冲溶液或在  $0.1 \text{ mol/L}$  的  $\text{LiCl}$  水溶液中的伏安行为相近, 都只显示一个峰。Moore 等发现, 随着  $\text{pH}$  值增高, 苯甲醛还原由两个峰合并为一个峰, 并且峰电位负移。在  $\text{C}_6\text{MIMBF}_4$  和  $\text{C}_8\text{MIMBF}_4$  离子液体中仅出现一个还原峰说明了  $\text{C}_4\text{MIMBF}_4$ 、 $\text{C}_6\text{MIMBF}_4$  和  $\text{C}_8\text{MIMBF}_4$  的碱性依次增加。其可能的还原机理如式 (4) 所示。

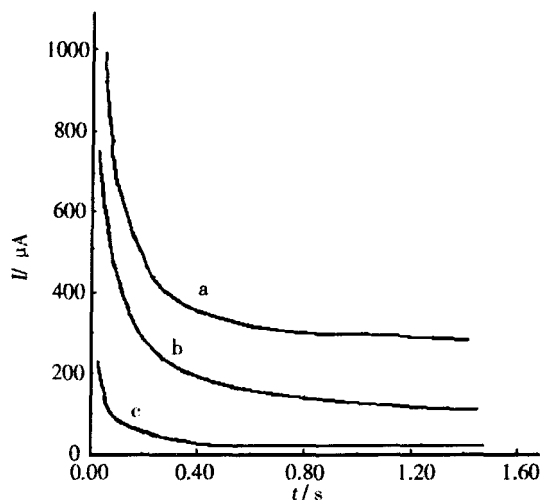
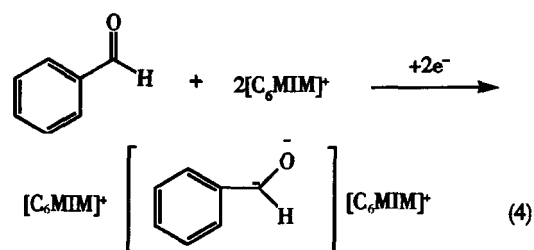


图 3 苯甲醛在离子液体中的计时电流曲线

Fig 3 Chronoamperometric responses of the benzaldehyde in ionic liquids

a)  $\text{C}_8\text{MIMBF}_4$ , b)  $\text{C}_6\text{MIMBF}_4$ , c)  $\text{C}_4\text{MIMBF}_4$

图 3 比较了苯甲醛在  $C_4M MBF_4$  等 3 种离子液体中的计时电量法变化曲线,起始电压 - 0.0 V,电位阶跃 1.0 V.

从图可见,电流的衰减时间依  $C_4M MBF_4$ 、 $C_6M MBF_4$ 、 $C_8M MBF_4$  顺序增长. 这可能是由于  $C_4M MBF_4$ 、 $C_6M MBF_4$ 、 $C_8M MBF_4$  的粘度依次增加,而电导率依次减小的缘故,并将导致更慢的异相动力学过程.

### 3 结 论

在  $C_4M MBF_4$ 、 $C_6M MBF_4$  和  $C_8M MBF_4$  离子液体中苯甲醛于 GC 电极上的还原过程分别表现为:  $C_4M MBF_4$  显示两个连续的单电子不可逆过程,且由扫描伏安法和计时电量法测定的扩散系数两者是一致的. 而在  $C_6M MBF_4$  和  $C_8M MBF_4$  中,其方波  $I \sim E$  曲线仅出现一个还原峰,但后者的凡比前者的  $E_p$  负. 计时电量法表明电流的衰减时间依  $C_8M MBF_4$ 、 $C_6M MBF_4$ 、 $C_4M MBF_4$  次序增长,并将导致更慢的异相动力学过程.

### 参考文献 (References):

- [1] LI Fu-Wei (李福伟), XUO Lin-Fei (肖林飞), XIA Chun-Gu (夏春谷). Synthesis of cyclic carbonates catalyzed by ionic liquid mediated  $ZnBr_2$  catalytic system [J]. Chem. J. Chinese Universities, 2005, 26 (2): 343.
- [2] Armstrong D W, He L, Liu Y S. Examination of ionic liquids and their interaction with molecules, when used as stationary phases in gas chromatography [J]. Anal. Chem., 1999, 71 (17): 3 873.
- [3] Liu Jing-fu (刘景富), Chi Yu-guang (迟玉广), Jiang Gui-bin (江桂斌), et al. Ionic liquid-based liquid-phase microextraction, a new sample enrichment procedure for liquid chromatography [J]. J. Chromatography A, 2004, 1026: 143.
- [4] Kawano R, Watanabe M. Equilibrium potentials and charge transport of an  $I^-/I_2$  redox couple in ionic liquid [J]. Chem. Commun. 2003, 3: 330.
- [5] Haffad D, Kameswari U, Bettahar M M, et al. Reduction of benzaldehyde on metal oxides [J]. J. Caw., 1997, 172: 85.
- [6] Kazem ifatd A G, Moore D E, Mohammadi A. Polarographic determination of benzaldehyde in benzyl alcohol and sodium diclofenac injection formulations [J]. Journal of Phamaceutical and Biomedical Analysis, 2002, 30: 257.
- [7] Herreño A, Ortiz M C. Solving the interference due to coupled reactions in the polarographic determination of benzaldehyde with soft medelling [J]. J. Electroanal. Chem., 1997, 432: 223.
- [8] Vannice I M A, Poondi D. The effect of metal-support interactions on the hydrogenation of benzaldehyde and benzyl alcohol [J], J. Catal., 1997, 169: 166 - 175.
- [9] Doherty A D, Brooks C A. Electrosynthesis in Room-temperature ionic liquids Benzaldehyde reduction [J]. Electrochimica Acta, 2004, 49: 3821.
- [10] Brooks C A, Dohery A P. Electrogenerated radical anions in room-temperature ionic liquids [J]. J. Phys. Chem. B, 2005, 109 (13): 6267.
- [11] Bonhote P, Ana-Paula D, Papageorgiou N, et al. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts [J]. Inorg. Chem., 1996, 35 (5): 1 168.
- [12] Holbrey J D, Seddon K R. The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquids and ionic liquid crystals [J]. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1999, 999 (13): 2133.
- [13] Li Ru-xiong (李汝雄). Synthesis and Applications of Ionic Liquids-green Solvent (绿色溶剂—离子液体的合成与应用) [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004. 27.
- [14] Sweeny B K, Peters D G. Cyclic voltammetric study of the catalytic behavior of nickel(II) salen electrogenerated at a glassy carbon electrode in an ionic liquid (1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate  $BM MBF_4$ ) [J]. Electrochem. Commun., 2001, 3 (12): 712.
- [15] PU Guo-gang (蒲国刚), CHEN Xin-sheng (陈新生), WANG Er-kang (汪尔康). The investigations of square wave voltammetry and cyclic square wave voltammetry with microcomputer-based electrochemical system [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry (in Chinese), 1987, 4 (6): 31.

## Electrochemical Reduction Behavior of Benzaldehyde in the Ionic Liquids

ZHAO Ning, DONG Wen-ju<sup>\*</sup>, SHI Qi-zeng

(College of Chemistry and Environmental Sciences, Henan Normal University,  
Henan Key Laboratory for Environmental Pollution Control, Xinxing 453007, Henan, China)

**Abstract:** In this paper, the electrochemical reduction of benzaldehyde was investigated in  $C_4M\text{MBF}_4$ ,  $C_6M\text{MBF}_4$  and  $C_8M\text{MBF}_4$  ionic liquids by cyclic linear sweep voltammetry, cyclic square-wave voltammetry and chronocoulometry. Benzaldehyde exhibits two successive one-electron irreversible reduction ( $E_{p1} = -1.39\text{ V}$ ,  $E_{p2} = -1.69\text{ V}$ ) with GC electrode in  $C_4M\text{MBF}_4$ , the voltammetric data for benzaldehyde give diffusion coefficients of  $1.5 \times 10^{-8}\text{ cm}^2/\text{s}$  and  $1.3 \times 10^{-8}\text{ cm}^2/\text{s}$ . There is one current peak in  $C_6M\text{MBF}_4$  and  $C_8M\text{MBF}_4$  ionic liquids due to their stronger alkalinity than  $C_4M\text{MBF}_4$ . The decay time of the charging current became longer in  $C_4M\text{MBF}_4$ ,  $C_6M\text{MBF}_4$ ,  $C_8M\text{MBF}_4$ , and slower heterogeneous kinetics in  $C_6M\text{MBF}_4$  and  $C_8M\text{MBF}_4$  ionic liquids.

**Key words:** Benzaldehyde, Ionic liquids, Voltammetry, Electrochemistry