

国家自然科学基金资助出版 “十一五”国家重点图书出版项目

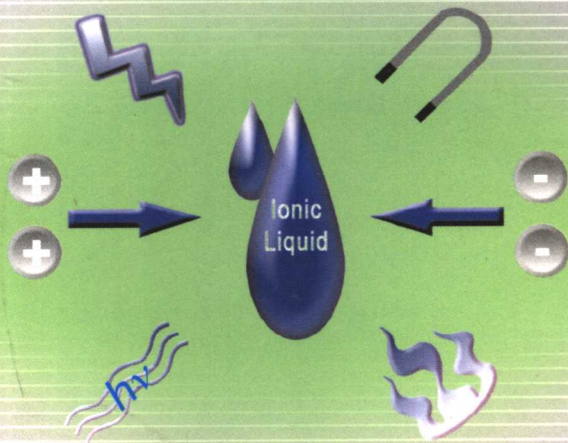
绿色化学化工丛书

离子液体—性质、制备与应用

Ionic Liquid

*Property, Preparation
and Application*

邓友全 编著



中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

“十一五”国家重点图书出版项目
国家自然科学基金资助出版

绿色化学化工丛书

离子液体——性质、 制备与应用

邓友全 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书比较系统地介绍了离子液体的性质、制备和应用。全书共分7章,包括离子液体的定义和发展历史;分类和制备;物理化学和结构性质;离子液体在有机合成、催化、分离分析和电化学领域中的应用等。本书涵盖了2005年10月以前国内外有关离子液体的最新研究成果,内容丰富翔实。

本书可供化学、化工、材料及相关学科领域从事研究开发、生产的科技与管理人
员,以及高等院校师生阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

离子液体:性质、制备与应用/邓友全编著.
—北京:中国石化出版社,2006
(绿色化学化工丛书)
ISBN 7-80229-083-X

I. 离… II. 邓… III. 熔融盐电解质
IV. O646.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 059493 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com.cn

北京精美实华图文制作中心排版

北京大地印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

787 × 1092 毫米 16 开本 27.75 印张 4 插页 512 千字

2006 年 7 月第 1 版 2006 年 7 月第 1 次印刷

定价:70.00 元

发展绿色化学
造福全人类

张存浩

〇七年十月

宣传绿色化学化工
推动化学工业可持续发展

闵恩泽

二〇〇四年
十月三十日

闵恩泽院士题词

化学是人类财富的创造者
也是环境污染的清除者

朱清时

2004年12月6日

《绿色化学化工丛书》顾问

张存浩 中国科学院院士
闵恩泽 中国科学院院士 中国工程院院士
朱清时 中国科学院院士

《绿色化学化工丛书》编写委员会

主任：何鸣元(中国科学院院士)
梁文平(国家自然科学基金委员会化学科学部
副主任)

副主任：王子康 余远斌

成员：(按姓氏笔画排序)

| | | | | |
|-----|-----|-----|-----|-----|
| 马淳安 | 王东 | 邓友全 | 江焕峰 | 刘昌俊 |
| 纪红兵 | 任小锋 | 李成岳 | 李天铎 | 李朝军 |
| 余远斌 | 何鸣元 | 张义正 | 张锁江 | 单永奎 |
| 郭庆祥 | 胡常伟 | 赵刚 | 梁文平 | 麻生明 |
| 黄峰 | 韩布兴 | | | |

《绿色化学化工丛书》编辑部

主任：王子康
副主任：余远斌 赵怡
高级编辑：何重金

序 一

1987年联合国环境与发展委员会主席、挪威首相 Mrs. Gro Harlem Bruntland 夫人发表了名为《我们共同的未来》的报告，对“可持续发展 (Sustainable Development)”作出以下定义：

“Sustainable development is development that meets the needs of the present without compromising the ability of future generations to meet their own needs.”

亦即，可持续发展所定义的应是这样一种发展，它既满足当代人的需要，又不对后代人满足其需要的能力构成危害。

可持续发展的思想和观念，曾被称为是人类一个世纪以来最深刻的警醒，目前已广为世界各国接受。这一观念的形成，应首先归功于著名的环境运动先驱者、生物学家 Rachel Carson。她于1962年出版了随即引起轩然大波的著作《SILENT SPRING》，描绘了农药污染世界并使生态环境毁灭，造成“鸟语不再，惟余空山”的可怕景象，引发了人类对于发展观念的争论。Carson 一度备受主要来自化学工业界对她的学术观点乃至人身的攻击和诋毁。正因如此，她对人类社会的贡献不但被载入史册，而且更受到人们永远的怀念。

由此可见，可持续发展观念形成的根源可溯及化学与化工。化学工作者对此自应有更深切的体念。近年来，人们把绿色化学的观念进一步发展成为“绿色与可持续化学”(Green and Sustainable Chemistry)，以强调化学化工不仅涉及环境，而且直接与可持续发展的多个方面相关。可持续发展观念是以经济、资源、环境、社会等要素的一体化为其特征。绿色与可持续化学作为可持续发展的工具之一，其定义可以取自1998年国际经济合作与发展组织(OECD)以“Sustainable Chemistry”为主题的研讨会：

“Within the broad framework of Sustainable Development, we should strive to maximise resource efficiency through activities such as energy and non-renewable resource conservation, risk minimisation, pollution prevention, minimisation of waste at all stages of a product life-cycle, and the development of products that are durable and can be re-used and recycled. Sustainable Chemistry strives to accomplish these ends through the design, manufacture and use of efficient and effective, more environmentally benign chemical products and processes.”

从这一目前已得到人们认可的定义可以看到，在可持续发展大框架之内的绿色化学化工，无疑对经济、资源、环境，乃至构筑循环经济这一良性经济发展模式，都具有重要的意义。

希望《绿色化学化工丛书》的出版，能在其中贡献一份绵薄的力量。是以为序。

何鸣元

2004年11月18日

序 二

绿色化学又称环境无害化学、环境友好化学或者清洁化学。绿色化学是化学家通过对化学规律的进一步认识,发展新的技术,避免和减少那些对人类健康、社区安全、生态环境有毒有害的原料、催化剂、溶剂和试剂的使用和有害的产物、副产物等的产生。绿色化学的理想是实现生态环境与化学和化工生产的协调发展。其主要特征在于采用“原子经济”反应,即原料中的每一原子进入产品,不产生任何废物和副产品,实现废物的“零排放”;也不采用有毒、有害的原料、催化剂和溶剂,并生产环境友好的产品。从科学的观点看,绿色化学的要求将导致化学学科基础性的变革。

绿色化学与环境治理是不同的概念。环境治理强调对已被污染的环境进行治理,使之恢复到被污染前的面目,而绿色化学则强调从源头上阻止污染物生成的新策略,即所谓污染预防。应该看到,绿色化学是一个发展的概念,它是从源头减少污染开始逐渐趋于完全无污染的发展过程。真正实现完全绿色化学要经历长期的、深入的研究工作。

绿色化学是化学化工发展的新阶段,它利用近代科学和技术的巨大进展和最新成就,在继续生产人类社会所需要的大量新物质、新产品的同时,又满足在生产过程中充分利用原料并确保生产出的物质不污染环境。因此,绿色化学是发展生态经济和工业的关键,是实现可持续发展战略的重要组成部分。

绿色化学是国际科学研究的热点和前沿,是我国基础科学发展的优先领域。它是经济和社会可持续发展战略的重要组成部分,是解决21世纪环境和资源问题的根本出路之一。国家自然科学基金委员会化学科学部一贯高度重视绿色化学的研究和发展,1997年国家自然科学基金

基金委员会与中国石油化工集团公司联合资助了“九五”重大基础研究项目“环境友好石油化工催化化学与化学反应工程”；1999年国家自然科学基金委员会设立了“用金属有机化学研究绿色化学中的基本问题”的重点项目；同年12月国家自然科学基金委员会召开了《绿色化学的基本科学问题》的九华论坛会；2000年把绿色化学作为“十五”优先资助领域。近年来国家自然科学基金在该领域的支持不断增强，基础研究的队伍逐步壮大，取得了一批重要成果，受到了广大科技界和社会各界的关注。

为了增加科技界和公众对绿色化学化工最新进展的了解，促进绿色化学化工的发展，国家自然科学基金委员会化学科学部与中国石化出版社共同组织国内在绿色化学化工领域从事研究的有关专家，编著出版《绿色化学化工丛书》。希望该丛书的出版对我国的经济社会、资源能源的可持续发展和人类活动与环境协调发展做出贡献。

国家自然科学基金委员会化学科学部
梁文平

2004年11月8日

前 言

室温离子液体(Room Temperature Ionic Liquids)或室温熔盐(Room Temperature Molten Salt),是由特定的有机正离子和无机负离子构成的在室温或近室温下呈液态的熔盐体系,与固态材料相比较,它是液态的;与传统的液态材料相比较,它是离子的。因而离子液体往往展现出独特的物理化学性质及特有的功能,是一类新型的介质和“软”功能材料。

离子液体的主要特点是:非挥发性,低熔点(可达约 -100°C),宽液程,强的静电场,宽的电化学窗口,良好的导电与导热性,良好的透光性与高折射率,高比热容与储能,高热稳定性,选择性溶解力与可设计性。这些特点使得离子液体成为兼有液体与固体功能特性的“固态”液体(Solid Liquid),或称为“液体”分子筛(Liquid Zeolite)。

近年来,离子液体的研究日趋活跃,受到国内外的普遍关注,西方国家政府与有关企业均投入大量资金予以支持。特别是离子液体具有“零”蒸气压、高热稳定性和催化功能,使得其在取代挥发性高、有毒,且易燃、易爆的有机溶剂或高腐蚀性及污染环境的浓硫酸、氢氟酸等无机酸,发展绿色化学和清洁工艺与过程研究领域中具有广泛的应用前景。同时,由于离子液体特有的性质,其作为一类新型的功能材料和介质,在能源、信息、生命科学、国防等领域也显示出良好的应用前景。离子液体与现有的超临界流体、电化学、纳米技术、微电子等的结合,使得这些技术的发展空间进一步加大且功能更趋完善。

有鉴于此,我们认为有必要撰写一部能反映离子液体性质和应用及研究与发展状况的参考书。2003年国家自然科学基金委员会和中国石化出版社组织出版《绿色化学化工丛书》,其中包括离子液体内容,加之本书作者在离子液体研究方面已有一定的积累,几方面因素的作用,遂促成本书的问世。

本书在编写中力求做到科学性、先进性和与时俱进,能给读者以借鉴和启迪,能为我国的绿色化学化工及功能材料的发展以促进,这也是作者所期望的最好慰藉和回报。

本书也将近几年来(直到近期)作者所在课题组所从事的有关离子液体研究工作进展做了总结,这些研究工作先后得到了国家自然科学基金委员会、中国科学院和国家人事部的支持。同时,我指导的博士和硕士研究生石峰、张庆华、

顾彦龙、杜正银、李作鹏、张世国、张娟、李冬梅、朱来英、杨静、段志英、李雪礼、马昱博、杨宏洲、彭家建、乔昆、乔波涛、周翰成、何昱德、马健、郭晓光、刘从华、刘乐全、陈正件、王瑞峰、王利国、张宏哲等，从研究工作的具体而富有创新的实施，到为本书编写所需相关文献资料的搜集和各章节的初步形成都做出了很大贡献。他们辛勤的工作和努力，极大促进了本书撰写的及时完成。在此，一并表示衷心的感谢！

由于时间仓促，限于作者水平和近年来国内外有关离子液体研究的文献大量涌现且涉及领域十分广泛，书中错误和疏漏之处恐在所难免，如蒙读者指正，作者将十分感谢。

特别是，由于国内从事离子液体研究的单位和课题组不断增加，相应的研究工作不可能全被引入本书，恳请从事离子液体研究的同仁见谅。

邓友全
2006年2月

目 录

第一章 离子液体的定义和发展历史

| | |
|---------------------|-------|
| 1.1 离子液体的定义 | (1) |
| 1.2 离子液体的发展历史 | (3) |
| 参考文献 | (8) |

第二章 室温离子液体的分类、制备与纯化

| | |
|---------------------------------|--------|
| 2.1 室温离子液体的分类 | (9) |
| 2.2 室温离子液体的制备 | (11) |
| 2.2.1 两步合成二烷基咪唑和烷基吡啶离子液体 | (11) |
| 2.2.2 一步合成二烷基咪唑和烷基吡啶等离子液体 | (12) |
| 2.2.3 有机磷盐离子液体的合成 | (13) |
| 2.2.4 其他辅助合成手段的应用 | (14) |
| 2.2.4.1 超声波辅助合成 | (14) |
| 2.2.4.2 微波辅助合成 | (15) |
| 2.2.4.3 电化学合成 | (17) |
| 2.2.4.4 液液萃取法 | (18) |
| 2.2.5 离子液体的规模合成 | (18) |
| 2.3 功能化离子液体 | (19) |
| 2.3.1 酸性离子液体 | (20) |
| 2.3.1.1 Brønsted 酸性离子液体 | (20) |
| 2.3.1.2 Lewis 酸性离子液体 | (21) |
| 2.3.2 碱性离子液体 | (21) |
| 2.3.3 选择溶解功能化离子液体 | (22) |
| 2.3.4 具有溶解碳水化合物功能的离子液体 | (23) |
| 2.3.5 功能材料离子液体 | (23) |
| 2.3.6 双功能离子液体 | (23) |
| 2.3.7 可作为离子型聚合物单体的离子液体 | (24) |
| 2.3.8 氰代咪唑离子液体 | (24) |
| 2.3.9 全氟烷基咪唑阳离子 | (25) |
| 2.3.10 多卤化咪唑阳离子 | (25) |

| | | |
|---------|-----------------------|------|
| 2.3.11 | 氟化金属盐阴离子 | (26) |
| 2.3.12 | 金属络合物阴离子 | (26) |
| 2.3.13 | 全氟烷基硼酸阴离子 | (26) |
| 2.3.14 | 氨基酸阴离子 | (27) |
| 2.3.15 | 具有生物活性的离子液体 | (27) |
| 2.3.16 | 手性离子液体 | (28) |
| 2.4 | 从天然原料合成离子液体及可降解离子液体 | (31) |
| 2.4.1 | 从可再生资源合成离子液体 | (31) |
| 2.4.2 | 可降解离子液体 | (32) |
| 2.5 | 新型离子液体 | (33) |
| 2.5.1 | 新型阳离子 | (33) |
| 2.5.1.1 | 质子化内酰胺阳离子 | (33) |
| 2.5.1.2 | 多核阳离子 | (33) |
| 2.5.1.3 | 胍阳离子 | (34) |
| 2.5.1.4 | 基于树枝状大分子的离子液体 | (35) |
| 2.5.2 | 新型阴离子 | (36) |
| 2.5.2.1 | 碳硼烷阴离子 | (36) |
| 2.5.2.2 | 甜味剂型阴离子 | (36) |
| 2.5.2.3 | 杂多酸阴离子 | (36) |
| 2.6 | 离子液体的纯度及纯化 | (37) |
| 2.6.1 | 色泽 | (37) |
| 2.6.2 | 未反应完的原料及其他挥发性有机物杂质的去除 | (37) |
| 2.6.2.1 | 未反应完全的甲基咪唑杂质 | (38) |
| 2.6.2.2 | 卤素阴离子 | (38) |
| 2.6.2.3 | 阳离子杂质 | (39) |
| 2.6.2.4 | 水 | (39) |
| 2.7 | 小结 | (40) |
| | 参考文献 | (41) |

第三章 离子液体的物理化学和结构性质

| | | |
|---------|----------------------|------|
| 3.1 | 离子液体的熔点和热稳定性 | (48) |
| 3.1.1 | 离子液体的熔点 | (48) |
| 3.1.1.1 | 咪唑类离子液体的熔点及其影响因素 | (49) |
| 3.1.1.2 | 四烷基季铵盐类离子液体的熔点及其影响因素 | (60) |

| | |
|--------------------------------------|---------|
| ❖ | ❖ |
| 3.1.1.3 吡啶类离子液体的熔点及其影响因素 | (64) |
| 3.1.1.4 二元离子液体体系的熔点及其影响因素 | (64) |
| 3.1.1.5 其他特殊离子液体的熔点 | (65) |
| 3.1.2 离子液体的热稳定性 | (67) |
| 参考文献 | (71) |
| 3.2 离子液体的密度和黏度 | (74) |
| 3.2.1 离子液体的密度 | (74) |
| 3.2.1.1 温度对离子液体密度的影响 | (74) |
| 3.2.1.2 化学结构对离子液体的密度影响 | (76) |
| 3.2.1.3 高密度离子液体的合成 | (79) |
| 3.2.2 离子液体的黏度 | (80) |
| 3.2.2.1 化学结构对离子液体黏度的影响 | (81) |
| 3.2.2.2 温度对离子液体黏度的影响 | (82) |
| 参考文献 | (86) |
| 3.3 室温离子液体的极性与表征 | (89) |
| 3.3.1 室温离子液体极性的光谱表征 | (89) |
| 3.3.2 离子液体极性的色谱表征 | (95) |
| 3.3.3 离子液体极性的其他表征技术 | (97) |
| 参考文献 | (99) |
| 3.4 离子液体的溶解性 | (100) |
| 3.4.1 气体在离子液体中的溶解性 | (101) |
| 3.4.1.1 二氧化碳在离子液体中的溶解度 | (102) |
| 3.4.1.2 水蒸气在离子液体中的溶解度 | (103) |
| 3.4.1.3 氢气和一氧化碳在离子液体中的溶解度 | (104) |
| 3.4.2 液体在离子液体中的溶解性 | (105) |
| 3.4.2.1 水、乙醇以及其他有机物在离子液体中的溶解行为 | (105) |
| 3.4.2.2 芳烃类化合物在离子液体中的溶解行为 | (106) |
| 3.4.2.3 超临界二氧化碳和离子液体中的相互溶解行为 | (107) |
| 3.4.3 金属配合物在离子液体的溶解性 | (110) |
| 3.5 室温离子液体的酸碱特性与表征 | (114) |
| 3.5.1 离子液体的 Lewis 酸性测定 | (114) |
| 3.5.2 离子液体的 Brønsted 酸性测定 | (115) |
| 3.5.3 离子液体的 Lewis 碱性测定 | (117) |
| 参考文献 | (118) |

| | |
|--|-------|
| ❖ | ❖ |
| 3.6 离子液体的光谱学研究 | (119) |
| 3.6.1 离子液体的红外光谱研究 | (119) |
| 3.6.2 离子液体的拉曼光谱研究 | (125) |
| 3.6.3 离子液体的红外/拉曼光谱比较研究 | (130) |
| 3.6.4 离子液体的原位红外和拉曼(in situ IR and Raman)研究 | (131) |
| 3.6.5 离子液体的紫外可见光谱表征 | (131) |
| 3.6.6 离子液体的荧光光谱研究 | (133) |
| 参考文献 | (136) |
| 3.7 离子液体的表面界面特性 | (137) |
| 3.7.1 离子液体的表面张力 | (137) |
| 3.7.2 离子液体的表面组成 | (140) |
| 3.7.2.1 离子液体表面的离子组成 | (140) |
| 3.7.2.2 水对离子液体表面性质的影响 | (142) |
| 参考文献 | (143) |
| 3.8 离子液体的结构 | (144) |
| 3.8.1 离子液体结构的仪器表征 | (144) |
| 3.8.2 离子液体结构的计算机模拟 | (154) |
| 3.8.3 离子液体的液晶性质 | (157) |
| 参考文献 | (162) |
| 3.9 离子液体的热性质 | (163) |
| 3.9.1 离子液体的比热容 | (164) |
| 3.9.1.1 离子液体的结构对比热容的影响 | (164) |
| 3.9.1.2 温度对比热容用的影响 | (165) |
| 3.9.1.3 压力对比热容的影响 | (168) |
| 3.9.1.4 硅胶包载的离子液体的比热容 | (169) |
| 3.9.1.5 用计算化学的方法研究离子液体的比热容 | (170) |
| 3.9.2 离子液体的热传导性 | (171) |
| 3.9.2.1 温度对热传导的影响 | (171) |
| 3.9.2.2 水分含量对热传导的影响 | (172) |
| 3.9.2.3 离子液体作为热储存介质和热转移流体 | (172) |
| 3.9.2.4 离子液体的相变热 | (173) |
| 参考文献 | (174) |
| 3.10 离子液体的潜在毒性和生态环境相容性 | (176) |
| 参考文献 | (180) |