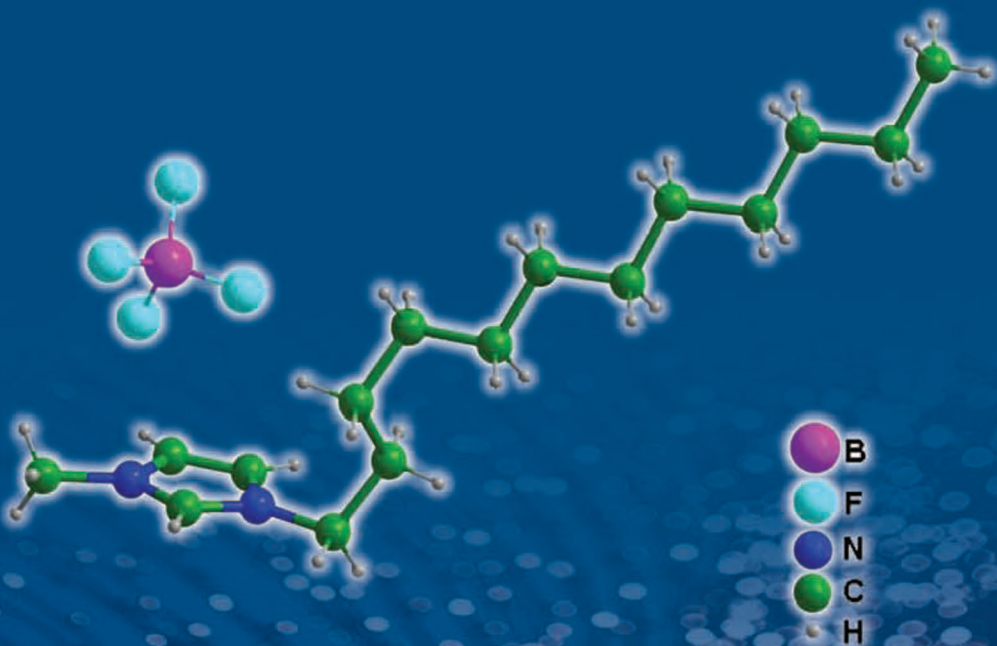


高压下离子液体 结构与物性研究

Structure and Physical Properties of
Ionic Liquids Under High Pressure

李海宁 朱 祥 张焕君 著



WUHAN UNIVERSITY PRESS

武汉大学出版社

高压下离子液体 结构与物性研究

Structure and Physical Properties of
Ionic Liquids Under High Pressure

李海宁 朱 祥 张焕君 著



WUHAN UNIVERSITY PRESS

武汉大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

高压下离子液体结构与物性研究/李海宁,朱祥,张焕君著.—武汉:武汉大学出版社,2020.8

ISBN 978-7-307-21571-9

I.高… II.①李… ②朱… ③张… III.离子—液体—研究
IV.O646.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2020)第 096683 号

责任编辑:王 荣 责任校对:汪欣怡 版式设计:马 佳

出版发行:武汉大学出版社 (430072 武昌 珞珈山)

(电子邮箱:cbs22@whu.edu.cn 网址:www.wdp.com.cn)

印刷:广东虎彩云印刷有限公司

开本:787×1092 1/16 印张:15.5 字数:374 千字 插页:1

版次:2020 年 8 月第 1 版 2020 年 8 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-307-21571-9 定价:48.00 元

版权所有,不得翻印;凡购买我社的图书,如有质量问题,请与当地图书销售部门联系调换。

前 言

离子液体(Ionic Liquids)是指在室温或室温附近的条件下呈液态、全部由离子组成的物质,由于其优异的物理化学性质被广泛应用于绿色溶剂、含能材料、药物载体、电解质溶液等领域。但研究表明,一些离子液体存在毒性,其工业化的应用可能对环境造成危害,因此有必要对其进行深入研究,探索其可能的回收及提纯方法。近年来,我国科研工作者在离子液体的合成、改性及应用等方面进行了深入研究,并取得丰硕成果。

研究分析压强和温度在热力学上的等效关系,压强可能对离子液体的结晶固化具有与温度相似的效果。郑州轻工业大学物理与电子工程学院高压科学技术实验室以目前应用广泛的咪唑类离子液体为主要研究对象,在综合以往研究的基础上拓展了研究对象和研究手段,利用原位光谱技术、同步辐射 X 射线衍射技术等,系统研究了高压条件对离子液体从熔融态或从溶液中结晶固化的作用,深入分析了高度压缩情况下其凝聚态结构和相转变行为。此外,该研究拓展了高压下离子液体性质的研究手段,提出了更高的压强范围内的黏度、密度、折射率和物态方程的测量技术。基于该实验室长期的工作积累,写作《高压下离子液体结构与物性研究》,丰富了离子液体的物性数据,能够更好地理解离子液体的热力学性质和相行为,有助于促进高压下离子液体的基础研究和应用,为实现离子液体回收提纯提供新的思路。

本书分为 8 章,第 1 章、第 2 章分别介绍了离子液体和高压实验技术,及其相关研究进展,并提出离子液体在高压研究中存在的问题;第 3 章研究了高压下离子液体 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ 、 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{PF}_6]$ 、 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ 、 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ 和 $[\text{Emim}][\text{PF}_6]$ 的结晶学过程;第 4 章研究了高压下离子液体 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{EtOSO}_3]$ 、 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ 、 $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BF}_4]$ 的玻璃化过程,对比低温下的玻璃态;第 5 章研究了高压下离子液体 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 、 $[\text{C}_6\text{mim}][\text{NTf}_2]$ 、 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{PF}_6]$ 、 $[\text{C}_{12}\text{mim}][\text{BF}_4]$ 的结构和构象变化;第 6 章介绍了高压下离子液体的黏度测量技术,并对 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ 、 $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BF}_4]$ 、 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$ 、丙三醇进行了高压黏度测量研究;第 7 章研究了高压条件下离子液体 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{PF}_6]$ 在甲醇溶液中的溶解度, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ 、 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ 的溶解度、密度和折射率;第 8 章介绍了高压下物态方程的测量方法,并对 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ 、 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ 的物态方程进行了测量和研究。

本书与其他同类书籍相比,具有鲜明的特征和独特的优势。

第一,重点突出,特色鲜明。市面上关于离子液体的书籍很多,主要集中在离子液体的合成、应用方面,并且都是常压条件下,而未见介绍高压条件下离子液体的图书。本书主要围绕高压条件下离子液体进行研究,介绍了其在高压条件下的特征和性能,弥补了这

方面的缺失。

第二，学术思想先进，突出体现原创性科研成果。作者总结多年科研工作经验成果，书中大部分研究内容是原创性科研成果。

本书内容翔实、学术思想先进，语言简练、章节分明，在写作过程中，作者努力钻研，查阅了大量的资料。本书是李海宁、朱祥、张焕君三位作者多年科研成果的积累，也是郑州轻工业大学高压科学技术实验室多年来关于离子液体研究工作的总结。本书在撰写过程中得到了郑州轻工业大学物理与电子工程学院领导的大力支持和鼓励，感谢高压科学技术实验室的杨坤、王永强、程学瑞、袁朝圣、王征、任宇芬等多位老师的帮助和指导。同时，本书所述内容的研究得到了北京高压科学研究中心苏磊研究员、武汉理工大学黄海军教授、吉林大学朱品文教授等诸多专家的大力支持，在此表示诚挚的感谢！

虽然我们尽了最大的努力，但由于学术水平有限，书中疏漏之处在所难免，敬请读者朋友批评指正。最后，我们怀着一颗感恩之心，对给予本书帮助的亲朋好友致以最诚挚的感谢！

李海宁

2020年4月于郑州

目 录

第 1 章 离子液体概述	1
1.1 离子液体的定义	1
1.2 离子液体的发展历史	2
1.3 离子液体的分类	2
1.4 离子液体的特性	4
1.4.1 熔点	4
1.4.2 密度	5
1.4.3 黏度	5
1.4.4 表面张力	5
1.4.5 热稳定性	5
1.4.6 溶解性	6
1.5 离子液体的应用	6
1.5.1 在化学反应中的应用	6
1.5.2 在萃取分离中的应用	6
1.5.3 在电化学中的应用	7
1.5.4 在生物催化中的应用	7
1.6 离子液体的研究现状	8
1.7 高压下离子液体的研究进展	8
1.7.1 高压下离子液体的结构研究	9
1.7.2 高压下离子液体的性能研究	14
1.7.3 高压下离子液体的物态方程研究	19
1.7.4 高压下离子液体研究存在的问题	20
第 2 章 高压实验技术	24
2.1 高压概述	24
2.2 高压的产生	25
2.2.1 静高压实验技术	25
2.2.2 动高压实验技术	26
2.3 金刚石对顶砧实验技术	27
2.3.1 金刚石对顶砧装置	27

2.3.2 金刚石	31
2.3.3 密封垫片	32
2.3.4 传压介质	34
2.4 压强标定技术	34
2.5 高压原位实验方法	36
2.5.1 高压拉曼光谱	36
2.5.2 高压红外光谱技术	40
2.5.3 同步辐射高压 X 射线衍射技术	43
2.5.4 高压荧光光谱技术	47
2.5.5 高压下黏度的测量方法	48
2.5.6 高压下密度的测量技术	51
2.5.7 高压下折射率的测量方法	55
2.5.8 离子液体凝胶相变温度和相变压强的测量方法	56
第 3 章 高压下离子液体的结晶研究	60
3.1 高压下 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ 的结晶学研究	60
3.1.1 不同加压速度下的压致相变及其动力学效应	61
3.1.2 压致相变过程中的构象变化	67
3.2 高压下 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{PF}_6]$ 从甲醇溶液中结晶	69
3.2.1 加压过程中 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{PF}_6]$ 的结晶	70
3.2.2 重结晶过程中 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{PF}_6]$ 的结晶	71
3.3 高压下 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ 和 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ 共混溶液结晶研究	75
3.4 高压下 $[\text{Emim}][\text{PF}_6]$ 和 $[\text{Bmin}][\text{PF}_6]$ 的结晶研究	85
3.4.1 离子液体 $[\text{Emim}][\text{PF}_6]$ 的测试结果与分析	85
3.4.2 离子液体 $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$ 的测试结果与分析	86
3.5 小结	91
第 4 章 高压下离子液体的玻璃化研究	93
4.1 高压下 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{EtOSO}_3]$ 的玻璃化研究	94
4.2 低温下 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{EtOSO}_3]$ 的玻璃化研究	98
4.3 高压下 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ 的玻璃化研究	100
4.4 高压下 $[\text{C}_6\text{mim}][\text{BF}_4]$ 的玻璃化研究	105
4.4.1 拉曼光谱测试结果与分析	106
4.4.2 X 射线衍射结果与分析	110
4.4.3 红宝石荧光光谱结果与分析	111
4.5 小结	113

第 5 章 高压下离子液体的结构与构象研究	114
5.1 高压下[C_2mim][NTf_2]的结构与构象研究	114
5.2 高压下[C_6mim][NTf_2]的结构与构象研究	123
5.3 高压下[$C_{12}mim$][BF_4]的结构与构象研究	128
5.3.1 DSC 结果与分析	129
5.3.2 Raman 结果与分析	131
5.4 高压下[C_2mim][PF_6]的结构与构象研究	141
5.4.1 Raman 结果与分析	142
5.4.2 IR 结果与分析	150
5.4.3 XRD 结果与分析	153
5.5 加压速率对结构和构象的影响	156
5.6 小结	158
第 6 章 高压下离子液体的黏度研究	160
6.1 黏度及黏度测量方法	160
6.1.1 黏度	160
6.1.2 常压下液体黏度测量	162
6.1.3 高压下液体黏度测量	163
6.1.4 高压下黏度测量原理	168
6.1.5 高压黏度测量系统	169
6.1.6 高压黏度测量过程	170
6.1.7 数据处理	172
6.2 高压下[C_4mim][BF_4]的黏度研究	174
6.3 高压下[C_6mim][BF_4]的黏度研究	178
6.4 高压下[C_2mim][BF_4]的黏度研究	181
6.5 高压下丙三醇的黏度研究	184
6.6 基于落球法的液体高压黏度测量结果与分析	187
6.7 小结	189
第 7 章 高压下离子液体的溶解度、密度、折射率研究	190
7.1 高压下[C_2mim][PF_6]在甲醇溶液中的溶解度	190
7.2 高压下[C_4mim][BF_4]和[C_4mim][PF_6]的密度	194
7.2.1 利用金刚石对顶砧测量高压下[C_4mim][BF_4]和 [C_4mim][PF_6]的密度	194
7.2.2 利用活塞圆筒装置测量高压下[C_4mim][BF_4]和 [C_4mim][PF_6]的密度	197
7.2.3 两种方法的对比	202

7.3 高压下[C ₄ mim][BF ₄]的折射率	203
7.4 小结	205
第 8 章 高压下离子液体的物态方程研究	207
8.1 物态方程简述	207
8.2 高压下[C ₄ mim][BF ₄]的物态方程	208
8.3 高压下[C ₄ mim][PF ₆]的物态方程	211
8.4 小结	214
参考文献	216

第 1 章 离子液体概述

离子液体(又称为低温熔融盐),是指在室温或室温附近温度条件下呈现液态,完全由离子组成的物质。离子液体具有低挥发性、低熔点、宽液程、强静电场和宽电化学窗口等众多优点,具有广阔的应用前景。虽然离子液体被认为是“绿色溶剂”,但离子液体自身可能具有不同程度的毒性,且极易溶于水,很容易在应用过程中以工业废水的形式进入自然水系中,对环境和生物造成危害。因此,离子液体研究是一项具有十分重要意义的工作。

1.1 离子液体的定义

室温离子液体(Room Temperature Ionic Liquids, RTILs),是指在室温或室温附近温度下呈液态(熔点低于 100℃)的完全由离子构成的物质,也称为室温熔融盐,简称离子液体。离子液体,顾名思义为离子性液体,是完全由离子组成的呈现液态的物质。例如,加热至 1000℃的食盐(熔点约为 801℃)将会变成熔融状态的液体,此时的食盐就是完全由钠离子和氯离子组成的离子液体。自然界类似食盐的物质数量非常多,而且普遍需要加热至较高温度才能变成熔融状液体,有时人们称之为高温离子液体。随着科学技术的进步,科学家成功地制备出在较低温度条件下就能熔化的低温离子液体。由于绝大多数低温离子液体的熔点在室温附近,所以低温离子液体也常被称为室温离子液体。最常用“离子液体”这个简称特指低温离子液体。目前,“在室温或室温附近呈液态,完全由阴阳离子组成的低温熔融盐”是被人们最为广泛接受的关于离子液体的定义。

普遍认为离子液体低熔点的主要原因与离子液体中离子半径较大和离子的空间对称性差有关。库仑力作为阴阳离子之间的相互作用力,大小与阴阳离子半径及所带电荷的数量有关,离子液体中阴阳离子半径较大而所带电量较少,因此它们之间的作用力较小,晶格能较低,导致熔点较低。同时大而不对称的离子容易出现多种构象,使得离子难以规则地堆积形成晶体,这也可能是离子液体熔点较低的原因。

与传统的有机溶剂相比,离子液体由离子组成。因而与常规固体或液体材料相比,离子液体具有很多优异而特殊的性质,如非挥发性、低熔点、宽液程、强的静电场、良好的导电与导热性、宽的电化学窗口、良好的透光性与高折光率、高热容、高稳定性、选择性溶解力、物化性质可调等。离子液体具有很多传统有机溶剂所不具备的独特性质,已经在化学工程、生物技术和电化学等诸多领域展现出广阔的应用前景,特别是在绿色化学设计

中的应用,因此离子液体被认为是一种新的绿色溶剂。

1.2 离子液体的发展历史

离子液体的出现可追溯至 1914 年, Walden 合成出硝酸乙基铵 $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$, 熔点为 12°C 。 $[\text{EtNH}_3][\text{NO}_3]$ 的结构和性质非常不稳定, 将其暴露在空气中非常容易发生爆炸, 由于没有发现其合适的用途, 当时并没有引起人们的关注, 阻碍了相关研究工作的开展。直至 1948 年, 美国的 Hurley 等报道了第一个氯铝酸盐型离子液体 $\text{AlCl}_3\text{-Ethylpyridium Bromide}([\text{EPy}]\text{Br})$ 。在此基础上, 进一步扩充了氯铝酸盐离子液体体系, 包括各种基团修饰, 如 *N*-烷基吡啶, 1,3-二烷基咪唑等, 发现此类离子液体体系可应用于电化学、有机合成以及催化等领域, 并取得了良好的效果。但是这类离子液体的缺点是遇水不稳定, 会生成腐蚀性的氯化氢, 对水和空气的敏感和较差的热稳定性限制了它们的发展。1992 年, Wilkes 等合成了首个能在水和空气中保持稳定的离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$, 其具有低熔点、抗水解、热稳定性好等特点, 可以在潮湿环境或空气中保持稳定。随后阴离子为 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{NO}_3]^-$ 等的离子液体也相继合成, 如 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{PF}_6]$ 、 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ 和 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ 等。这些离子液体都被称为“第二代离子液体”。基于该类离子液体较好的稳定性, 第二代离子液体引起了很多研究人员的关注和研究兴趣, 到目前为止, 关于这类离子液体的研究仍然很活跃, 获得的研究成果也最为丰富。这类离子液体在空气稳定性和热稳定性方面有了很大的提高。

此后, 在全世界范围内掀起了研究离子液体的热潮, 其种类和数量急剧增加, 越来越多相似性质的离子液体被成功合成, 并在有机合成、电化学、材料和分离领域得到了广泛应用。Davis(1998)成功合成了阳离子结构中含有特殊官能团的低温离子液体, 该离子液体因结构中含有特定的官能团而具有了特殊的功能, 因此被称为功能化离子液体。与之相类似的功能化离子液体被归到“第三代离子液体”范畴。随着技术的进步和发展, 人们将离子液体和超临界 CO_2 相结合, 扩展了离子液体技术的发展空间。进入 21 世纪, “任务特定”(task-specific)或“功能型”(functionalized)离子液体的开发和研究成为离子液体研究的新方向。

1.3 离子液体的分类

离子液体物理化学性质的调控可以通过选择不同的阴阳离子组合或微调阳离子烷基链的长度实现, 这体现了离子液体的一个重要特点——可设计性。离子液体的种类和数量庞大, 由于离子液体是由阴离子和阳离子组合而成, 因此通过对不同结构、种类的阴离子与阳离子组合, 可以制备出不同的离子液体。从理论上讲, 按照不同的阴阳离子组合, 离子液体的数量可能有 1 万亿种。截至目前, 已经报道出来的离子液体就有成千上万种。目前, 离子液体最常用的分类方法是按照离子种类进行分类。例如: 依据阳离子类型, 主要有咪唑类、季铵类、吡啶类等离子液体, 其中以咪唑类离子液体为主要研究对象, 尤其以

二烷基咪唑类离子液体的研究最多；按照阴离子种类划分，主要有四氟硼酸盐($[\text{BF}_4]^-$)、六氟磷酸盐($[\text{PF}_6]^-$)、双(三氟甲烷磺酰)亚胺盐($[\text{NTf}_2]^-$)等离子液体，其中以四氟硼酸盐和六氟磷酸盐离子液体为主要研究对象。构成离子液体常见的阴阳离子的结构示意图如图 1-1 所示。

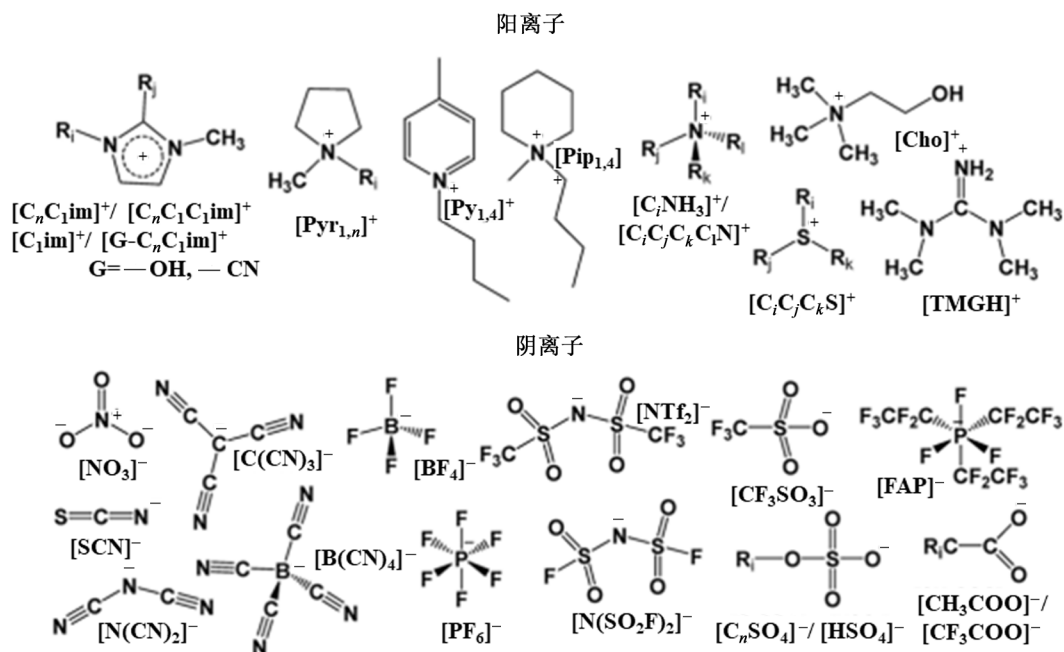


图 1-1 离子液体常见阴阳离子的结构示意图

咪唑类离子液体作为最常见的一种离子液体，在科学研究和工业生产等领域都具有广阔的应用前景。研究高压下咪唑类离子液体的凝聚态结构、性质和物态方程作为基础研究，具有非常重要的意义，同时也有助于促进咪唑类离子液体的应用研究。其中，由 1-烷基-3-甲基咪唑阳离子(简称为 $[\text{C}_n\text{mim}]^+$ ， n 为烷基链的长度，其结构示意图如图 1-2 所示)与阴离子组成的二代咪唑类离子液体，具有容易制备的优点，并且通过调整烷基链的长度就可方便调整其结构，是目前最为常见且研究最多的离子液体之一。其主要特点：大部分在室温条件下为液态，极性分布宽，热稳定性良好，广泛应用于溶媒、催化、电化学、分离、添加剂、功能材料等领域。近年来，国际上咪唑类离子液体的研究和开发十分活跃，已发展到化学反应、分离分析、燃料电池、功能材料以及生命科学等诸多领域。例如，英国的 Seddon(2009)在咪唑类离子液体的性质研究方面进行了很多开创性的工作： $[\text{C}_n\text{mim}][\text{BF}_4]$ ($n=0\sim 18$)系列离子液体被成功合成，并对其熔点进行了表征，当 $n=2\sim 10$ 时， $[\text{C}_n\text{mim}][\text{BF}_4]$ 系列离子液体在室温下呈液态并具有较宽的液程；当 $n\geq 12$ 时，该系列离子液体在一定的温度范围内呈现液晶相；此外，对 $[\text{C}_n\text{mim}][\text{PF}_6]$ 系列离子液体的熔点进行了预测，并与测量值进行了比较。咪唑类离子液体的性质及其由学术研究走向应用研究方面取得了令人瞩目的进展，如离子液体在萃取分离技术中的应用，一些典型污

染物(如苯的衍生物)可以利用1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐($[C_4mim][PF_6]$)和1-辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐($[C_8mim][PF_6]$)得到有效的萃取。Swatloski等(2002)发现1-丁基-3-甲基咪唑氯盐($[C_4mim]Cl$)可以溶解纤维素。此外,咪唑类离子液体润滑剂应用方面也取得了重大突破,这种润滑剂可应用于空间、信息、精密机械等领域,例如,在常见的咪唑类离子液体中添加凝胶因子可通过自组装形成离子液体凝胶,具有良好的润滑性能、防腐性和导电性。

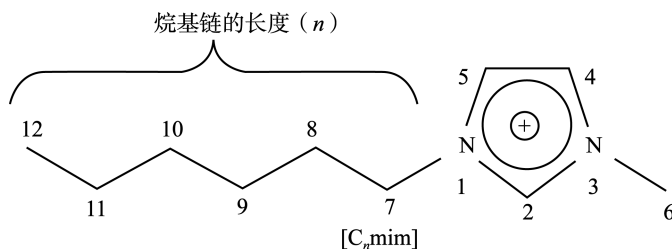


图 1-2 阳离子 1-烷基-3-甲基咪唑($[C_nmim]$)的结构示意图

1.4 离子液体的特性

与水或超临界二氧化碳一样,离子液体也被称为绿色溶剂,并被认为是取代传统有机溶剂地位的理想替代品,主要是因为离子液体所具有的独特性质:

- (1)低蒸气压,不易燃易爆,回收后可以反复使用;
- (2)稳定性好,与传统溶剂相比分解温度高;
- (3)呈现液体状态的温度范围较宽,方便作为溶剂或萃取剂;
- (4)电导率高,电化学窗口大,可作为电解液;
- (5)溶解性能强,且可以选择性地溶解有机物或无机物;
- (6)密度比一般液体大,容易与其他物质分离;

(7)结构设计性强,改变阴离子种类或调节阳离子烷基链长度,可以调节离子液体的性质,进而满足不同应用领域的要求。

1.4.1 熔点

作为决定离子液体能够呈现液体状态的最低温度要求,熔点是离子液体的重要参数之一,是评价离子液体实用性的重要指标。相比于传统离子化合物,离子液体具有较低的熔点,最初也正是因为离子液体的这一特性而受到人们的关注。由于离子液体结构的特殊性(通常由半径较大、对称性较差的有机阳离子与半径较小、对称性相对较好的阴离子组成)和组成离子液体的阴阳离子种类繁多等特点,使得不同类型离子液体的熔点存在较大

差异。虽然离子液体的熔点与其结构的定量关系尚未明确，但是两者存在密切关系的认识已经被广泛接受。

一般情况下，离子液体的熔点与其结构存在如下关系。①阴阳离子体积越大，熔点越低：对于具有相同阳离子、不同阴离子的离子液体而言，其熔点通常随着阴离子体积增大而逐渐降低；对于具有相同阴离子、不同阳离子的离子液体而言，其熔点通常随着阳离子体积增大而逐渐降低。②对称性越差，熔点越低：离子液体的熔点一般比具有相同碳原子数量季铵类离子液体的熔点略低；离子液体中取代基的碳链越长或相同碳链长度情况下支链数量越多，则对称性越差，相应的离子液体熔点也越低。此外，离子液体熔点还与库仑力、氢键、电子离域作用、电荷分布等因素有关。

1.4.2 密度

常温常压条件下，室温离子液体的密度通常比水大，一般在 $1.1 \sim 1.6 \text{ g/cm}^3$ 范围内。离子液体的密度主要与其结构相关。同时，温度、压强等外部因素也会影响离子液体的密度。通常遵循以下规律：①阳离子上烷基链长度越长，体积越大，则密度越低；②阴离子体积越大，则密度越大；③温度越低，压强越高，则密度越大。

1.4.3 黏度

黏度是离子液体的一个非常重要的性质。大多数室温离子液体的黏度都比较大，通常比传统有机溶剂的黏度高出 1~3 个数量级。但由于离子液体具有较高的黏性，使其在工业应用上受到了很大的限制，尤其在化工操作过程中导致工作效率降低。

离子液体的黏度主要与其内部的范德华力大小和形成氢键的能力有关，还与阴阳离子间库仑力、阴阳离子体积、结构对称性、酸碱性等多方面因素有关。此外，离子液体黏度还受温度、压强等外部条件影响。一般遵循以下规律：①阳离子上烷基链长度越长，支化程度越低，体积越大，则黏度越大；②阴离子的体积越大，碱性程度越低，则黏度越大；③温度越低，压强越高，则黏度越大。

1.4.4 表面张力

关于离子液体的表面张力，与有机溶剂相比，略高；与水相比，略低。该性质有助于相分离，可以加快其分离速度。

离子液体的表面张力与阴阳离子的结构密切相关，通常遵循以下规律：①阳离子的烷基链长度越长，则表面张力越小；②阴离子的体积越大，则表面张力越大。

1.4.5 热稳定性

热稳定性是评价离子液体实用性的又一个重要指标，决定了离子液体呈现液体状态的

最高温度。与传统有机物相比,离子液体的热稳定性更优,普遍需要达到 300℃ 才可能分解。这就决定了离子液体在较高温度条件下依然可以用作反应介质。

阳离子或阴离子结构会影响离子液体的热稳定性。通常存在以下规律:①阳离子中烷基取代基的碳链长度越长,则热稳定性越低;②阴离子的体积越大,则热稳定性越高。

1.4.6 溶解性

离子液体拥有比普通溶剂更优的溶解性,对很多有机物质、无机物质和金属化合物,以及类似于 CO_2 等气体物质都有较强的溶解能力。因此,离子液体可以作为一类很好的萃取剂。此外,对于某些离子液体而言,当其介电常数超过一定阈值时可以与有机溶剂完全互溶。

离子液体的溶解性主要由阴阳离子间的库仑力和被溶解物质与离子液体之间的溶剂化作用决定。通常遵循以下规律:①阳离子的烷基链长度越长,离子液体的非极性越强,则对非极性物质的溶解度越高,而对水的溶解度越低;②阴离子的种类也对离子液体的溶解性产生影响。例如:以 $[\text{PF}_6]^-$ 和 $[\text{NTf}_2]^-$ 为阴离子的离子液体具有较低的水溶性,以 $[\text{BF}_4]^-$ 和 $[\text{RCOO}]^-$ 为阴离子的离子液体具有较高的水溶性或醇溶性。

1.5 离子液体的应用

离子液体因具有低蒸气压、不易燃易爆、导电性强、电化学窗口大、较好的热稳定性和化学稳定性、对许多物质具有良好的溶解性能等优点,在化学反应、分离萃取、电化学和生物催化等众多领域有广泛的应用。

1.5.1 在化学反应中的应用

目前,有机溶剂普遍在化学反应中被使用,已经对环境造成了危害。这是因为绝大多数有机溶剂具有易燃、易爆、易挥发、毒性大等缺点。然而,离子液体具有传统有机溶剂无法比拟的优点,基本上克服了有机溶剂大部分的缺点。因此,越来越多的离子液体作为有机溶剂的替代品。采用 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ 作为反应介质,发现该离子液体大大提高了反应的选择性。 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ 阻止了甲基丙烯酸甲酯的聚合过程,对化学反应效率和目标产物收率具有极大的提高作用。以 $[\text{C}_2\text{mim}][\text{BF}_4]$ 或 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ 为反应介质,以二苯酮为主要反应物的光化学反应过程中,由于离子液体的参与,反应途径发生了改变,自由基和离子之间形成的平衡被打破,逐渐向粒子对偏移。直接结果使得物质之间的转化率提高,同时也间接降低了副产物的产量。

1.5.2 在萃取分离中的应用

萃取分离方法在工业生产中被广泛使用,被认为是一种非常有效的分离方法。传统的

萃取分离过程经常会使用易挥发、毒性大的有机溶剂，极易对环境造成危害。离子液体对很多类型的物质都表现出良好的溶解性能，用离子液体替代传统有机溶剂，可以有效消除传统萃取工艺的缺点。

目前，离子液体在萃取有机物、萃取金属离子、分离气体混合物和萃取脱硫等领域都有广泛应用。通过测定室温条件下正庚烷/乙醇/[Bmim][MeSO₄]三元体系的液液平衡数据，发现萃取余液的纯度高于98%。利用NRTL方程对分配律和选择性进行了关联，确定了[Bmim][MeSO₄]从正庚烷/乙醇共沸体系中萃取乙醇的分离因子。此外，如果对[Bmim][MeSO₄]进行在线回收，最终获得了非常理想的回收效率，证明了离子液体可以作为萃取分离的化工原料。通过利用[C₄mim][PF₆]从溶液中萃取分离纳米CuO，经两分钟充分混合后，萃取效率可以达到80%~95%。相关的EXAFS、XANES和HNMR等光谱数据表明：离子液体体系有助于纳米CuO形成Cu²⁺，形成的[Cu(mim)₄(H₂O)₂]²⁺起到载体的作用，能够使Cu²⁺进入离子液体。我们研究了离子液体膜对SO₂的渗透性和选择性，结果表明离子液体膜能够为SO₂提供很好的渗透性，对SO₂/CH₄体系和SO₂/N₂体系中的SO₂具有很高的选择性。利用[BPY][NO₃]、[EPY][NO₃]、[BPY][BF₄]、[EPY][BF₄]、[EPY][Ac]和[BPY][Ac]六种离子液体对汽油进行了萃取脱硫实验，结果发现[BPY][BF₄]的萃取效率最高。

1.5.3 在电化学中的应用

离子液体作为一种绿色环保溶剂，在电化学领域备受关注。目前，将离子液体应用于电化学领域主要涉及电化学合成、电池、电容器和电沉积这几个领域。以三氯乙醛和邻乙氧基苯酚为原料，采用电化学合成方法制备得到了乙基香兰素，其产率达到了85%~98%。以[DEME][BF₄]为电解液制备得到的双层电容器(EDLC)具有更高的电容量和更好的耐用性，发现[DMFP][BF₄]和锂可以在较宽的温度范围内共存。以[DMFP][BF₄]为电解质装配得到的LiMnO₄/Li电池有高达96%的充放电循环效率。利用电化学沉积法在[C₄mim][PF₆]和[C₂mim]Cl-AlCl₃中能够分别制备出Ge纳米簇和Fe微粒。

1.5.4 在生物催化中的应用

生物催化反应具有很多优点，如不会对环境造成污染，反应过程一般在较短时间内就能完成，发生反应需要的条件较为温和等。然而，生物催化反应与其他化学反应一样，也需要常见的具有挥发性的有机溶剂参与。由于催化剂酶的作用会受到这些有机溶剂的影响，导致其活性和稳定性明显降低。研究表明，离子液体作为生物催化反应中酶的溶剂，具有良好的效果。[Bmim][BF₄]和[Bmim][PF₆]中的酯酶比己烷和甲基叔丁基醚中的酯酶具有更高的稳定性。Schofer等(2001)对十种不同离子液体中1-苯基乙醇和脂肪酯发生的酯基转换反应进行了研究，并与在传统有机溶剂中进行的相同反应作了对比研究，结果表明酶在离子液体中比在甲基异丁基中具有更高的活性，对映体的选择性也更强。

1.6 离子液体的研究现状

目前为止,离子液体的研究主要集中于离子液体的合成和应用等方面。离子液体常规的合成方法有直接合成法和两步合成法,其他合成方法有超声波辅助合成法、微波辅助合成法等,这些新型的合成方法有助于缩短反应时间,提高产物纯度。

离子液体的合成研究引起了众多科研院所的重视。中国科学院化学研究所韩布兴课题组在超临界流体、超临界流体/离子液体体系相行为与分子间相互作用等方面取得了系统的研究成果,例如,在超临界二氧化碳中加入表面活性剂,一定条件下与其中的离子液体形成反向胶束,可用于纳米颗粒的制备(Xie et al, 2007)。中国科学院兰州化学物理研究所邓友全课题组在多种离子液体的合成和表征方面做了大量工作,通过化学或物理方法制备了功能化的离子液体或含离子液体的复合材料,该课题组还深入研究了离子液体在绿色催化、分离分析等领域的应用,例如,离子液体的酸性对其参与的催化反应的影响(Zhang et al, 2016)。

离子液体的应用主要有化学反应尤其是生物催化、电化学、基础研究、功能化研究、纳米材料制备、新能源电池、二氧化碳固定和转化等。近年来,关于离子液体的研究主要集中在应用方面。实际上,最初为了降低离子化合物的熔点,研究的中心工作主要集中在离子液体的凝聚态结构和相变等基本性质方面。例如,单晶衍射和差示扫描量热法(DSC)等实验技术证实了 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Cl}$ 存在两种晶体结构,分别为正交结构(熔点为 66°C)和单斜结构(熔点为 41°C),并对其形成机理进行了深入研究。DSC、拉曼光谱、小角和广角X射线衍射、准中子散射和单晶X射线衍射等多项实验技术共同研究了离子液晶 $[\text{C}_{16}\text{mim}][\text{PF}_6]$ 的相行为,发现 $[\text{C}_{16}\text{mim}][\text{PF}_6]$ 在高温和低温条件下分别存在两种层状结构的晶体,且高温晶体中阳离子长烷基链和阴离子都具有较高的自由度。笔者还根据小角X射线衍射结果证明了该离子液晶属于近晶型液晶材料。

此外,学者对离子液体的功能化设计、规模化制备离子液体以降低离子液体的成本以及离子液体在清洁工艺中的应用等方面进行了深入的研究。北京大学、清华大学、浙江大学、北京化工研究所、华东师范大学、长春应用化学所、上海交通大学、厦门大学、中国科技大学、南开大学、山东大学、天津大学、河南师范大学等单位在离子液体研究方面也做了大量的工作。

1.7 高压下离子液体的研究进展

随着金刚石对顶砧实验技术的发展和进步,基于金刚石对顶砧而发展起来的多种高压原位测试技术(如高压拉曼、高压红外、高压同步辐射、高压荧光等)也逐渐成熟,使得高压条件下离子液体凝聚态结构和相变的研究逐渐增多。以往对常见的咪唑类离子液体的结构的研究多数集中于常压条件下,而对其高压条件下结构的研究相对较少。2010年以来,对咪唑类离子液体在高压下凝聚态结构的研究日益增多。