

内 容 提 要

本书作为离子液体方面著作的提高篇,重点介绍了近五年来国内外离子液体发展和研究的最新成果,以期对国内离子液体的发展起到启迪和推动作用。全书系统地阐述了离子液体的发展状况、制备与纯化方法、结构分析与模拟、物理性能等前沿知识,着重阐述了离子液体在有机合成、无机合成、催化反应、电化学、分析化学等方面的应用。内容新颖、资料翔实,具有较强的学术前瞻性和科研指导性。

本书可供化学、化工、材料及相关学科的研究、开发、应用人员和生产技术人员使用,也可供高等院校相关专业师生参考或作为教材使用。

图书在版编目(CIP)数据

离子液体的性能及应用/王军主编. —北京:中国纺织出版社, 2007. 5

(化学品实用技术丛书)

ISBN 978-7-5064-4315-9

I. 离… II. 王… III. 熔融盐电解质 IV. 0646.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 028787 号

策划编辑:贾 超 责任编辑:阮慧宁 责任校对:余静雯

责任设计:李 歆 责任印制:何 艳

中国纺织出版社出版发行

地址:北京东直门南大街 6 号 邮政编码:100027

邮购电话:010—64168110 传真:010—64168231

<http://www.c-textilep.com>

E-mail:faxing @ c-textilep.com

中国纺织出版社印刷厂印刷 三河市永成装订厂装订

各地新华书店经销

2007 年 5 月第 1 版第 1 次印刷

开本:880×1230 1/32 印张:13.625

字数:296 千字 印数:1—3000 定价:34.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社市场营销部调换

绿色化学已成为当前化学研究的热点和前沿,是 21 世纪化学发展的重要方向。人们把传统的有机溶剂列入危害最大的化学物质之一,原因在于传统的有机溶剂具有很强的挥发性,并且它们的使用量非常大。最近几年发展起来的离子液体,完全满足绿色化学的需要。因为离子液体是由有机阳离子和无机或有机阴离子构成,在室温或室温附近温度下呈液体状态的盐类,它们具有非挥发性或“零”蒸气压、宽液程、宽的电化学窗口、强的静电场、良好的离子导电性与导热性、高热容及热能储存密度、高热稳定性,具有选择性溶解力和可设计性等特点,使得离子液体成为具有特殊功能与特性的“固体”液体。加之各种特性的组合,使之构成大量性质与用途不同的功能材料和介质成为可能。

离子液体是目前化学化工领域研究的热点之一,研究的内容包括离子液体的合成、纯化、结构表征、物化性质、应用等,每年发表的有关离子液体的论文数量也正在迅速增加。离子液体的应用领域也在迅速扩大,已经从“清洁”或“绿色”化学化工领域扩展到功能材料科学、能源资源、环境科学、分析技术、生命科学等领域。值得注意的是,目前对离子液体的研究大都处在实验室规模的基础研究阶段,虽然也已经有其产业化的工业实例,但要真正实现离子液体的工业应用还需要广大科技工作者、企业以及政府部门的共同努力。

希望本专著出版能够进一步推动离子液体的研究,加速其从实验室研究迅速迈向工业化应用的进程。

张高勇
中国工程院院士
2006 年 10 月

离子液体是在室温下完全由离子组成的有机液体物质,因具有无蒸气压、可取代挥发性有机溶剂、可循环使用、较宽的电化学窗口、较高的热稳定性、优良的催化及助催化性能等独特性质而被广泛应用。在分离过程中用作气体吸收剂和液体萃取剂,在化学反应中作反应介质或作为催化剂,在电化学中作电解质等。离子液体是 21 世纪绿色化学最具有发展前景的研究内容之一。

本书重点介绍了近五年来国内外离子液体发展和研究的最新成果,系统地介绍了离子液体的合成、分析和纯化、结构和性能以及离子液体在有机合成、无机合成、聚合反应、生物催化、电化学、萃取分离、润滑等方面的应用,以期对国内的离子液体发展起到推动作用。

全书共分十章。第一章介绍了离子液体发展历程和基本分类;第二章详细阐述了离子液体的合成、分析及纯化;第三章讲述了离子液体分子结构的分析及模拟;第四章论述了离子液体的物化性能;第五章重点介绍了离子液体在有机合成反应中催化作用的应用;第六章叙述了离子液体在无机合成反应中的应用;第七章介绍了离子液体在聚合反应中的应用;第八章为离子液体在生物催化反应中的应用;第九章介绍了离子液体在电化学中的应用;第十章简要介绍了离子液体在分析化学、萃取及润滑方面的应用。

本书由郑州轻工业学院的四位老师合作完成,其中第一章、第二章和第八章由王军编写,第三章、第四章和第九章由杨许召编写,第五章和第六章由吴诗德编写,第七章由李刚森编写,第十章由王军和杨许召编写。

本书在编写过程中,参阅了国内外众多离子液体研究的专著和文献,同时中国工程院张高勇院士还热情为本书作序,为本书增色不少。在此,一并向他们表示诚挚的谢意和敬意。

离子液体的发展十分迅速,应用非常广泛,涉及学科众多。作者尽可能地使本书系统、完整和新颖,但受资料来源和水平所限,书中定有许多缺陷和不足,恳请读者批评指正。

编 者

2006 年 10 月

第一章 绪论	1
一、离子液体的发展历史 /	1
二、离子液体的分类 /	4
三、离子液体和绿色化学 /	11
四、离子液体的应用 /	14
参考文献 /	16
第二章 离子液体的合成及纯化	19
第一节 离子液体的合成 /	19
一、离子液体合成方法简介 /	19
二、复分解法制备离子液体 /	22
三、微波法合成离子液体 /	30
四、无卤离子液体的制备 /	31
五、手性离子液体的合成 /	37
六、季磷离子液体的合成 /	38
七、功能性离子液体的合成 /	41
第二节 离子液体的分析方法 /	52
一、离子液体结构分析 /	52
二、合成过程分析 /	56
三、离子液体产品质量分析 /	57
第三节 离子液体的纯化和产品质量 /	58
一、色泽 /	59
二、有机原料和其他的挥发物 /	60

三、卤离子杂质 / 60	
四、质子杂质 / 61	
五、来自不完全复分解反应中的其他离子杂质 / 62	
六、水 / 62	
第四节 离子液体的工业化生产 / 63	
第五节 环境、安全和健康数据 / 67	
参考文献 / 69	
第三章 离子液体分子结构的分析及模拟	76
第一节 液态分子的分子结构及分析 / 76	
一、中子衍射 / 76	
二、X 射线衍射 / 82	
三、广延 X 射线吸收精细结构光谱 / 85	
四、X 射线反射 / 88	
五、直接反冲光谱法(DRS) / 90	
第二节 量子力学方法 / 93	
一、量子力学方法的选择 / 93	
二、离子对模型及可能的修正 / 95	
三、离子液体的从头开始计算结构 / 95	
四、1-甲基-3-壬基咪唑鎓六氟磷酸的 DFT 结构 / 96	
五、由半经验法和从头开始法可获得的附加信息 / 97	
第三节 分子模拟研究 / 97	
一、分子动力学模拟 / 98	

二、Monte Carlo 模拟 / 101	
第四节 平移扩散 / 103	
一、实验方法 / 105	
二、离子液体平移扩散测定结果 / 106	
第五节 分子再定位动力学 / 107	
一、实验方法 / 108	
二、用于离子液体的结果 / 109	
参考文献 / 111	
第四章 离子液体的物化性能	115
第一节 离子液体的熔点 / 115	
一、阴离子的影响 / 119	
二、阳离子的影响 / 121	
第二节 离子液体的热分解温度 / 125	
第三节 离子液体的黏度和密度 / 127	
一、离子液体的黏度 / 127	
二、离子液体的密度 / 138	
第四节 离子液体的溶解性和溶剂化作用 / 140	
一、金属盐的溶解度 / 142	
二、有机化合物 / 143	
三、生物高分子化合物的溶解性 / 147	
第五节 气体在离子液体中的溶解度 / 147	
一、测量方法 / 148	
二、气体溶解度 / 149	
第六节 极性 / 151	
一、色谱法 / 151	

二、吸收光谱 /	152
三、荧光光谱 /	155
第七节 离子液体的电化学性质 /	155
一、电化学电位窗口(EW) /	155
二、离子电导率 /	163
三、传递性质 /	171
第八节 离子液体的表面张力 /	178
一、离子液体表面张力与温度的关系 /	178
二、离子液体的表面张力 /	180
参考文献 /	181

第五章 离子液体中的有机合成 186

第一节 离子液体作为反应介质 /	186
一、加成反应中的应用 /	186
二、过渡金属催化反应中的应用 /	188
第二节 离子液体同时作为介质与催化剂 /	198
一、酸性离子液体中的反应 /	198
二、碱性和中性离子液体中的反应 /	209
第三节 离子液体与超临界 CO ₂ (scCO ₂) 联合 /	214
一、反应分离相耦合 /	215
二、离子液体/scCO ₂ 催化 CO ₂ 转化 /	216
第四节 功能化离子液体的应用 /	217
一、催化剂的固定 /	217
二、手性离子液体在不对称催化中的应用 /	219
三、功能化离子液体中的液相合成 /	221
第五节 离子液体在清洁生产技术中的应用 /	222

一、异丁烷/丁烯烷基化生产高辛烷值汽油 / 222	
二、苯与长链烯烃的烷基化反应 / 224	
第六节 离子液体中的其他反应 / 226	
一、光化学反应 / 226	
二、重排反应 / 228	
三、CO ₂ 的利用 / 229	
参考文献 / 230	
第六章 离子液体中的无机合成反应	236
第一节 纳米材料的合成 / 236	
一、纳米粒子或中空球 / 236	
二、一维纳米材料 / 240	
第二节 多孔材料的合成 / 245	
一、微孔材料 / 245	
二、介孔材料 / 247	
三、其他介孔材料 / 252	
第三节 离子液体中的金属电沉积 / 252	
一、AlCl ₃ 型离子液体 / 253	
二、非 AlCl ₃ 型离子液体 / 263	
三、其他离子液体 / 265	
参考文献 / 266	
第七章 离子液体中的聚合反应	272
第一节 过渡金属催化聚合反应 / 272	
一、齐格勒—纳塔催化聚合反应 / 273	
二、后过渡金属催化聚合反应及易位聚合反	

应 / 276	
第二节 酸催化阳离子聚合反应 / 278	
第三节 自由基聚合 / 283	
一、常规自由基聚合 / 283	
二、活性自由基聚合 / 286	
第四节 导电聚合物的制备 / 290	
一、用全氟化离子聚合物膜吸收离子液体 / 291	
二、在离子液体中聚合得离子胶 / 292	
三、在聚合物分子上引入离子液体结构 / 294	
第五节 电化学聚合 / 299	
参考文献 / 301	
 第八章 离子液体在生物催化中的应用	308
第一节 酶在离子液体中的活性 / 309	
一、离子液体溶剂性质对酶活性的影响 / 310	
二、水的影响 / 312	
三、赋形剂的影响 / 312	
四、pH 值和杂质的影响 / 313	
五、离子对酶活性的影响 / 314	
六、酶在离子液体中失活 / 317	
第二节 酶在离子液体中的稳定性 / 318	
第三节 离子液体中酶的选择性 / 320	
一、对映体选择性 / 320	
二、配向性 / 323	
三、抑制副反应 / 323	
第四节 催化反应体系 / 324	

一、催化剂循环 / 324	
二、产物的回收 / 325	
三、离子液体与超临界 CO ₂ 的两相体系 / 325	
四、含水两相体系 / 326	
第五节 离子液体中的酶催化应用 / 327	
一、脂肪酶 / 327	
二、蛋白酶 / 332	
三、糖苷酶 / 333	
四、氧化还原酶 / 334	
五、肽酰胺酶 / 335	
参考文献 / 336	

第九章 离子液体的电化学应用 343

第一节 电化学反应 / 343	
一、电化学反应方法 / 343	
二、阳极选择性氟化 / 343	
三、CO ₂ 的电化学转化 / 351	
四、以金属络合物作催化剂的电还原耦合反应 / 352	
五、其他反应 / 353	
第二节 离子液体在锂电池中的应用 / 353	
一、锂离子电池的安全性以及使用离子液体的优势 / 354	
二、在锂离子电池中的应用 / 354	
第三节 离子液体在光电化学电池中的应用 / 364	
一、PEC 电池性能的评价参数 / 365	

二、离子液体作为非挥发性溶剂 /	366
三、含碘离子液体的准固态 DSSC 体系 /	371
第四节 离子液体在燃料电池中的应用 /	372
第五节 离子液体在双层电容器中的应用 /	376
一、双层电容 /	378
二、双层电容器中离子液体的性能 /	378
参考文献 /	386
 第十章 离子液体的其他应用	391
第一节 离子液体在分析化学中的应用 /	391
一、样品准备 /	391
二、色谱 /	395
三、电泳 /	397
四、传感器 /	399
五、质谱 /	400
六、电感耦合等离子体原子发射光谱 /	401
七、可见/近红外光谱和拉曼光谱 /	401
第二节 离子液体用作润滑剂 /	402
一、纯离子液体作为润滑剂 /	402
二、添加固体颗粒的离子液体作润滑剂 /	408
三、离子液体作为基础润滑油的添加剂 /	409
第三节 离子液体在萃取和分离中的应用 /	410
一、萃取金属离子 /	410
二、萃取脱硫 /	412
参考文献 /	414

第一章

绪 论

一、离子液体的发展历史

离子液体既可以看作新型溶剂,也可以看作具有一定应用历史的功能材料。正因为如此,对离子液体的称谓比较多,如室温离子液体、室温熔盐、离子液体、室温有机盐等。相同的是这些物质必须是完全由离子组成的有机液体,不同的是考虑了熔点的高低。室温离子液体或室温熔盐是指在室温(或稍高于室温)下呈液态的离子体系,或者说,离子液体是仅由离子所组成的液体。在组成上,它与通常概念中的盐相近,而其熔点通常又低于室温,所以有人把离子液体叫做室温熔融盐。但随着对离子液体研究的不断深入,人们认为把熔点定义在室温附近太狭窄,有些离子化合物的熔点高于室温但低于水的沸点。因此,最近人们逐渐把熔点低于 100°C 的离子化合物称为离子液体。

离子液体的另一个特征是它与传统意义上的熔盐一样,具有比较宽的液体温度范围(熔点到沸点或分解点)。一般溶剂很难有这么宽的液体温度范围。离子液体与熔盐不同的是熔点的高低,一般熔盐的熔点都高达数百摄氏度,而离子液体的熔点小于 100°C 。同时离子液体的离子之间具有强的相互作用,而熔盐一般比较弱。对离子液体和普通无机盐的结构进行对比可以看出,离子液体对称性低,而且阳离子上的电荷或阴离子上的电荷通过离域在整个阳离子或阴离子上进行分布,其结果是离子液体在较低的温度时才能固化。在一些情况

下,特别当阳离子的取代基链长较长时,由玻璃化温度代替熔点。

20 世纪 40 年代, Hurley 等在寻找一种温和条件电解 Al_2O_3 时,把 N -甲基吡啶加入 AlCl_3 中,两个固体的混合物在加热后变成了无色透明的液体,这一偶然发现构成了当今离子液体的原型,即第一代离子液体。其缺点是遇水反应生成腐蚀性的 HCl ,所以人们一直在试图探寻一种稳定的离子液体。1986 年 Seddon 等在 *Nature* 上发表论文,报道采用 N,N -二烷基咪唑鎓与三氯化铝组成的离子液体作为非水溶剂,研究过渡金属配合物的电子吸收波谱^[1]。20 世纪 80 年代早期,英国 BP 公司和法国的 IFP 等研究机构开始较系统地探索离子液体作为溶剂和催化剂的可能性。在 1992 年,当 Wilkins 和 Zaworotko 合成出四氟硼酸盐离子液体时,意味着第二代离子液体的产生,同时也是离子液体方法学的诞生^[2]。后来合成出的六氟磷酸盐离子液体和四氟硼酸盐离子液体成为离子液体中的主力军。尽管与 AlCl_3 盐离子液体相比,它们具有比较好的水稳定性,但它们还是能够与水发生水解反应,从而限制了它们的某些应用。例如,在 100°C 时, $[\text{BMIM}][\text{PF}_6]$ 与过量的水接触 8h 后完全水解,生成了 HF 和 H_3PO_4 。在相同的条件下, $[\text{BMIM}][\text{BF}_4]$ 也水解,但水解程度比较小。

1996 年, Gratzel 等发表了有关含 $-\text{CF}_3$ 和其他氟代烷基离子液体合成和性能的研究。这类离子液体对水稳定,不发生水解反应,即使将 $[\text{BMIM}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ 与过量水于 100°C 反应 24h 也未发现分解现象。同时这类离子液体具有低的黏度、高的电导率、高的热稳定性等优良性能。随后,由不同有机阳离子和无机阴离子构成的大量的离子液体才得以被广泛研究和合成。随着绿色化学概念的提出,在全世界范围内逐渐形成了离子液体研究的热潮,使其在催化与有机合成领域的应用研究逐渐活跃。北大西洋公约组织(NATO)于 2000 年召

开了有关离子液体的会议^[3]；欧盟制订了离子液体的研究计划^[4]；日本有关离子液体的研究也很活跃^[5]。

从离子液体的文献和专利发表情况也可以看出离子液体的发展历程。通过 SciFinder 的不完全统计,离子液体的文献在 20 世纪 90 年代才开始逐渐增加(图 1-1)。90 年代后期开始激增,表明离子液体的研究进入了新的高潮,2004 年的文献近八百篇,比 2000 年前的总和还多,成为化学界研究的热点之一。

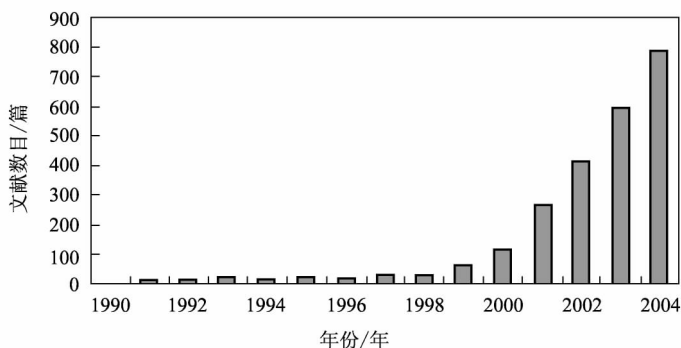


图 1-1 离子液体文献发表情况

从美国专利中有关离子液体的专利授权情况(图 1-2)看,离子液体的专利最早出现于 1986 年,主要作为电镀过程中的添加剂,从使用性质上是一种新材料。随后离子液体的专利基本中断,直到 1998 年开始出现了新的专利,但专利的内容不再是电镀方面的,而是作为反应溶剂和催化剂。从有关离子液体专利的发展过程可以看出,离子液体已经从单纯的理论研究向工业实际应用转变。

Essential Science Indicator 对 1994~2004 年离子液体的文献统计表明,在离子液体研究方面,美国处于第 1 位,中国处于第 13 位。在研究机构方面,英国的皇后大学(Queen's University)排在第 1 位,

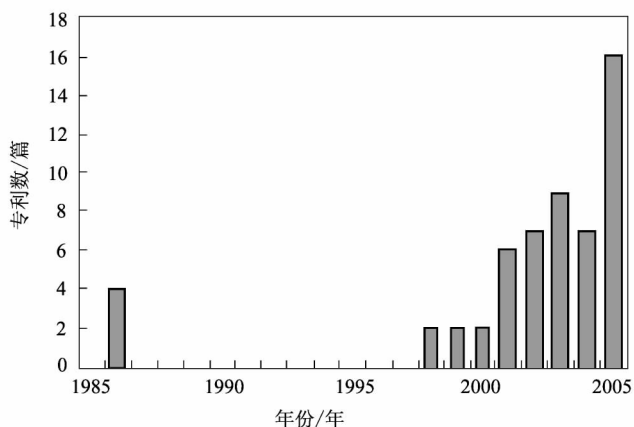


图 1-2 离子液体在美国专利授权情况

中国科学院排在第 13 位。在离子液体的研究人员中,最著名的莫过于塞道(K. R. Seddon)和诺高斯(Robin D. Rogers),他们除了发表很多论文外,还编辑出版了离子液体著作近十部。

目前离子液体不再只是实验室用样品,默克(Merck)等许多公司已经工业化生产离子液体作为商品出售,Merck 公司的产品多达 150 种。据报道 2000 年离子液体的产值约为 100 万美元,到 2005 年已达到 2.5 亿美元。

二、离子液体的分类

一般而言,阳离子的选择对离子液体的性质有显著的影响,同时将决定离子液体的稳定性;阴离子的选择控制离子液体的化学稳定性和功能性。通过众多的阳离子和阴离子的组合,理论上可以组合出 10^{18} 个离子液体。但真正可能实现的离子液体数目要低几个数量级。

今天文献报道的离子液体约一千种,接近商业化的约三百种。面对数千种的离子液体,考虑的角度不同,分类方法也不同。既可以按阴离子和阳离子化学结构分类,也可以根据离子液体的物化性能分类,大致有以下几种分类方法。

1. 按离子液体中阴、阳离子的化学结构分类

张锁江等^[6]对 1984~2004 年发表的有关离子液体物性的文献进行了总结,并对文献报道过的所有组成离子液体的阴、阳离子进行了分类和编号,共有阳离子 19 类,277 种;阴离子 8 类,55 种。对于阳离子,如果编号不超过 3 位数,则首位数字代表所属种类,如 201 表示双取代咪唑阳离子,01 反映了该阳离子是此类中相对分子质量最小的一种。若编号达到或超过 4 位数,则前两位数字代表类别,例如 1101 表示第 11 类阳离子(吡啶)中相对分子质量最小的一种。对于第二类阳离子由于种类较多,编号达到了 4 位,因此以“2”开头的阳离子无论编号是 3 位数还是 4 位数都代表双取代咪唑阳离子。以 0 开头的编号代表阴离子,第二位为阴离子的种类编号。部分阴离子、阳离子、两性离子液体的名称及编号见表 1-1。

此外,近年出现的阳离子母体还有胍盐、吗啉、胆碱、苯并咪唑、苯并三唑等,阴离子还有苯甲酸、碳酸甲酯等。

表 1-1 部分离子液体的阴阳离子名称及编号

编 号	名 称
阳离子	
11	1-methylimidazolium
12	1-ethylimidazolium
201	1,3-dimethylimidazolium
202	1,2-dimethylimidazolium
203	1-ethyl-3-methylimidazolium