类离子液体及其应用

孙进贺, 贾永忠*

中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室, 中国科学院青海盐湖研究所, 西宁 810008

*通讯作者, E-mail: jia yzh@hotmail.com

收稿日期: 2016-05-11; 接受日期: 2016-08-02; 网络版发表日期: 2016-11-03

国家自然科学基金(编号: 21073217, U1407205)和中国科学院青年创新促进会(编号: 2015351)资助项目

摘要 作为一类新兴的绿色溶剂, 类离子液体(pseudo ionic liquids)具有环境友好、廉价易得、生物兼容性好等优点, 在有机催化、材料合成、选择性分离和电化学沉积等领域具有广泛的应用前景. 本文介绍了类离子液体的定义、分类及其发展现状, 讨论了类离子液体与相关概念的异同点及中性配体在类离子液体中的作用, 对类离子液体的应用现状进行了总结. 以相变储能为例, 分析了类离子液体在新领域应用的可行性. 最后, 本文指出了类离子液体有待开展的研究方向和发展前景.

关键词 类离子液体, 离子液体, 低共熔溶剂, 离子液体类似物, 中性配体

1 引言

自绿色化学概念提出以来, 研究人员一直在积极地寻找新型溶剂以代替具有挥发性的常规有机溶剂. 过去几十年来, 离子液体作为广受关注的绿色溶剂获得了大量的研究. 然而, 由于制备过程中常常需要用到大量有毒的、可挥发的试剂, 并会产生副产物, 及生物兼容性差, 难以在环境中自然降解, 离子液体的绿色性受到了很多质疑.

1999年, Abbott等^[1,2]相继发现了多种由季铵盐和金属无水氯化物、酰胺、醇类、羧酸类、水合盐等形成的低共熔混合物, 该类型低共熔混合物具有与离子液体相似的物化性质. 相较于离子液体, 此类体系绿色特征更为明显.

近十几年来, 该类体系在合成、基础性质测定、液相结构分析、理论预测和应用等方面取得了快速

的发展, 但仍有诸多基础问题有待明确和解决. 例如, 该类体系定义、范围和分类方法有待明确, 中性配体分子在体系中的共性和作用有待分析, 体系在新领域的应用有待拓展. 本文针对上述问题展开分析和讨论, 以期促进此类体系相关研究的开展.

2 类离子液体

2.1 类离子液体的定义

该类体系自发现以来, 其定义和范围一直在发生变化, 与多个概念之间均存在一定的交互覆盖, Abbott等将其先后称为离子液体(ionic liquids)^[1,2]、离子液体类似物(ionic liquid analogues)^[3]和低共熔溶剂(deep eutectic solvents)^[4]. 上述概念的随意使用给研究人员带来了极大的困扰, 也在一定程度上影响了相关研究的开展.

引用格式: 孙进贺, 贾永忠. 类离子液体及其应用. 中国科学: 化学, 2016, 46: 1317-1329

Sun J, Jia Y. Pseudo ionic liquids and their applications. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 1317-1329, doi: 10.1360/N032016-00103

为明确此类体系的定义和范围, 本课题组引入类离子液体(pseudo ionic liquids)的概念, 并依据体系组分定义如下: 由两种及两种以上的化合物形成的低共熔混合物, 其合成过程中伴有电中性配体, 中性配体与离子相络合形成氢键网络, 混合物熔点一般低于 150℃, 可在较宽温度范围内以液态形式稳定存在。

上述定义明确了类离子液体的 3 个特征: (1) 其为低共熔混合物, 混合体系必须存在共晶点, 其组分比例必须处于相图上的共晶点, 相应的类离子液体熔点温度必然低于体系中任意单一组分的熔点温度; (2) 体系中必然存在离子和中性配体, 中性配体与离子络合, 并形成氢键网络; (3) 其与离子液体有相似之处, 即熔点低于 150℃, 在较宽温度范围内以液态形式稳定存在。

该定义拓展了类离子液体的组分种类, 配体不再局限于氢键供体, 而是扩展至所有可与体系中离子形成氢键网络的中性分子。此外, 定义明确指出体系中不可存在游离的中性配体, 但对体系中是否存在由阴阳离子组成的中性分子并无限定。

2.2 类离子液体与离子液体的联系和区别

类离子液体的物化性质类似于离子液体, 其概念即由此而来。虽然类离子液体与离子液体在物化性质上具有较高的相似性, 但在原料、合成、组成、应用和后处理等方面则有显著的差异。

在原料方面, 除去部分有毒的无机盐类, 类离子液体的原料多为常见多元醇、酰胺、羧酸、酚类和胆碱衍生物等自然代谢产物, 其毒性小, 廉价易得。而离子液体的原料多为烷基取代咪唑、烷基取代吡啶、烷基取代盐类等价格昂贵的有毒挥发性有机物^[5]。

在合成方面, 制备类离子液体极为简单, 一般采用一步合成法, 只需将组分原料简单混合加热, 使其形成均一、稳定的液体, 即可得到产物。所有原料全部转化为产物, 且无需纯化、分离, 符合原子经济性, 这是类离子液体绿色性的重要体现。多数离子液体的合成工艺复杂, 交换反应不彻底, 存在竞争反应和副产物, 且所得产物需多步纯化和分离^[6], 这显著增加了离子液体的生产成本和对环境污染的可能性, 降低了离子液体的绿色特征。

在组成方面, 类离子液体中必然存在离子及与离子络合的中性配体分子, 且阴阳离子的种类之和一般超过两种, 非配体的中性分子可少量存在于体系中。

而离子液体在液相状态下必须全部由离子组成, 且不允许存在中性配体分子。这是类离子液体与离子液体的重要差别。

在应用方面, 由于两者的物化性质类似, 类离子液体与离子液体的应用领域也多有相同, 其差异之处在于类离子液体对水、空气稳定, 应用过程中无需隔离空气或气氛保护, 部分离子液体则对水和空气较为敏感, 需额外加以保护。

在后处理方面, 由于传统咪唑、吡啶基离子液体本身有毒且难以生物降解^[7], 其循环再生则需要溶于挥发性有机溶剂, 后处理成本代价不菲。类离子液体的有机组成部分可自然降解为二氧化碳和水等, 无机盐类则可在水溶液体系中再次回收利用。

由此可见, 类离子液体与离子液体均为绿色溶剂, 但前者更为符合绿色化学的全过程绿色要求。

2.3 类离子液体与离子液体等概念的交互关系

除去离子液体外, 目前, 与类离子液体存在交互关系的概念还有: 低共熔离子液体(deep eutectic ionic liquids^[8], eutectic based ionic liquids^[9])、离子液体类似物、低共熔溶剂、天然低共熔溶剂(natural deep eutectic solvents^[10])、低共熔混合物(deep eutectic mixtures^[11])、共晶混合物(eutectic mixtures^[12])、低相变温度混合物(low transition temperature mixtures^[13])等。上述概念命名原则不一, 或依据性能, 或依据组分, 这是产生混淆的主要原因。本文引入类离子液体的概念, 并尝试依据各类体系组成的差异, 以期对上述概念加以区分。不同概念的交互关系如图 1 所示。

上述概念可分为两大类: 离子液体和共晶体系(低共熔混合物、共晶混合物和低相变温度混合物)。共晶体系概念分为 4 层。低共熔混合物、共晶混合物、低相变温度混合物的共同特征在于混合体系存在共晶点, 且组分比例处于共晶点, 其组分种类不限。低共熔溶剂、离子液体类似物与上一层概念差异在于本层概念限定组分中必须存在离子型化合物。类离子液体与上一层概念差异在于本层概念限定组分中存在中性配体分子。天然低共熔溶剂除满足类离子液体的限定条件外, 其组分还必须为代谢产物及其衍生物, 可在环境中自然降解。离子液体在液相状态下则全部由离子组成, 不存在中性分子, 阴阳离子种类数不限, 离子团簇中不存在中性配体分子。离子液体与共晶体系、低共熔溶剂等概念的交汇区为低共熔离子液体,

图1 离子液体、类离子液体、低共熔溶剂等概念交互关系图(网络版彩图)

其为两种及两种以上化合物的共晶混合体系, 同时体系全部由阴阳离子组成, 阴阳离子的种类数不限。

离子液体与低共熔溶剂、离子液体类似物的概念产生交叉, 研究人员从低共熔溶剂与离子液体具有相似性能的角度出发, 将其归为第三代功能性离子液体。而低共熔溶剂中除去全部由离子型化合物组成的共晶体系符合离子液体的定义外, 其余体系均可能存在中性配体, 乃至中性游离分子, 并不符合严格的离子液体定义。此外, 低共熔溶剂还将盐-水共晶体系纳入在内, 造成了概念的宽泛化, 这与 Abbott 等^[14]将低共熔溶剂等同于离子液体类似物及与离子液体性能相似的限定不符。类离子液体概念的引入在于通过对体系中中性配体的限定, 将全离子型低共熔混合物和盐-水共晶体系排除在外, 可有效明确不同概念的覆盖范围, 避免概念之间的交叉和混淆。

2.4 类离子液体的分类

类离子液体的研究起始于氯化胆碱及其衍生物与醇、羧酸、酰胺和金属盐类形成的液相混合物, 随着研究的深入, 其种类不断得到扩展。类离子液体典型化合物组分总结见表 1。

Abbott 等^[15]以低共熔溶剂的概念对其进行了简单分类, 其通式为 $R^1R^2R^3R^4N^+X^-Y^-$, 其中 $R^1R^2R^3R^4N^+$ 为季铵盐, Y^- 为配位体。具体分为 3 类。

类型 I: $Y=MX_x$, $M=Zn, Sn, Fe, Al, Ga$ ($x=1,2,3$);

类型 II: $Y=MX_x \cdot yH_2O$, $M=Cr, Co, Cu, Ni, Fe$ ($x=1,2,3$; $y=1,2,3,4,5,6$);

类型 III: $Y=R^5Z$, $Z=-CONH_2, -COOH, -OH$, (R^1

至 $R^5=$ 烷基)。

随着此类体系范围的拓展, Abbott 等^[14]对其分类作了进一步的完善, 其通式为 $Cat^+X^-zY^-$, 其中 Cat^+ 可为任一铵盐、磷盐、硫鎓盐, X^- 为一种路易斯碱, 一般为卤素阴离子, Y^- 为一种路易斯酸或布朗斯特酸, z 为 Y^- 分子与阴离子相互作用的数目。具体分为 4 类。

类型 I: $Cat^+X^-zMCl_x$, $M=Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In$;

类型 II: $Cat^+X^-zMCl_x \cdot yH_2O$, $M=Cr, Co, Cu, Ni, Fe$;

类型 III: Cat^+X^-zRZ , $Z=CONH_2, COOH, OH$;

类型 IV: $MCl_x + RZ = MCl_{x-1}^+ \cdot RZ + MCl_{x+1}^-$, $M=Al, Zn$; $Z=CONH_2, OH$ 。

上述的分类方法中, 类型 I 的体系符合离子液体的定义, 在文献报道中基本均将其归为离子液体。类型 II~类型 IV 则均为典型的类离子液体, 但未能实现对类离子液体种类的全范围覆盖。

表 1 可形成类离子液体的典型化合物^[14,16]

类型	典型化合物
有机盐类	季铵盐, 季磷盐, 硫鎓盐。主要包括: 氯化胆碱、溴化胆碱、氯化胆碱衍生物、甲基三苯基溴化磷等
无机盐类	金属氯化物。主要包括: 氯化锌、氯化铝、氯化亚锡、氯化铁等
醇类	多元醇类。主要包括: 乙二醇、甘油、乳糖、葡萄糖、己二醇等
胺类	酰胺, 硫代酰胺。主要包括: 尿素、乙酰胺、二甲基尿素、硫脲、苯甲酰胺等
羧酸类	主要包括: 马来酸、苯甲酸、己二酸、草酸、丁二酸、柠檬酸、乳酸等
水合盐类	主要包括: 六水氯化镁、六水氯化铬、二水氯化铜、六水氯化钴、六水氯化镍、四水硝酸锂等

依据本课题组给出的类离子液体定义, 其通式可归纳为 M^+X^-Y , 其中 M^+ 和 X^- 分别表示体系中的阳离子和阴离子, Y 为中性配体. 阳离子主要包括金属离子和硫、氮、磷鎓离子等, 阴离子主要包括卤素离子、硝酸根离子和四氟硼酸根离子等. 中性配体则可分为两大类: 氢键供体类和氢键受体类. Francisco 等^[17]对典型的季铵盐、季磷盐阳离子结构和氢键供体类中性配体分子结构进行了较为全面的总结, 其中部分离子和分子结构如图 2 和图 3 所示.

依据中性配体的不同, 类离子液体可划分为相应的两大类. 具体分类如下. (1) 氢键供体类类离子液体. 羟基供体类, 中性配体主要包括: 水、醇类和水合盐类等. 氨基供体类, 中性配体主要包括: 酰胺、硫代酰胺、氨分子及其络合物等. 羧酸基供体类, 中性配体主要为有机羧酸. 其他氢键供体类, 中性配体主要包括: 硫化化合物、烷烃、硼烷、硅烷和磷化氢等. (2) 氢键受体类类离子液体. 单元素分子受体类, 中性配体主要包括: 氧气、氮气、氯气、单质溴、单质碘等. 氧化物分子受体类, 中性配体主要包括: 一氧化碳、二氧化碳、二氧化硫等.

上述分类方法中值得指出的是, 水合盐-水合盐共晶体系、无水盐-水合盐共晶体系可归属于类离子液体, 而盐类和游离水分子形成的共晶体系则不可归属于类离子液体. 其原因在于盐-水共晶体系中部分水分子处于游离状态, 水合盐混合共晶体系中水分子则处于配位络合状态.

新的分类方法中盐类范围扩大至所有盐类, 配

体扩展至所有可与体系中离子形成氢键的中性络合分子. 此分类方法可有效容纳类离子液体种类的扩展, 为新类型组分、中性配体和络合方式的出现预留了空间. 目前, 类离子液体的研究主要局限于氢键供体类中的羧酸基、氨基和羟基中性配体体系, 类离子液体的种类尚有极大的拓展空间.

图 2 典型的季铵盐、季磷盐阳离子结构(Bu 为丁基, butyl; Et 为乙基, ethyl)^[17]

图 3 典型的氢键供体类中性配体分子结构^[17]

2.5 中性配体在类离子液体中的作用

类离子液体与离子液体的主要差别在于体系中含有中性配体, 中性配体通过羟基、羧基和氨基等与体系中的离子相互键合形成了三维氢键网络。

张锁江等^[18]对典型离子液体的氢键进行了分析, 发现氢键及其网络结构是除静电力以外离子液体中最重要的作用方式, 对离子液体的性质及应用, 包括熔点、黏度、蒸气压、CO₂ 吸收、纤维素溶解和催化等都有重要的影响(表 2)。

同样存在的三维氢键网络是类离子液体与离子液体性能相似的因素之一。不同之处在于离子液体中氢键网络主要由阳离子上烷基与阴离子上给电子基团形成的 C—H…Cl、C—H…F、C—H…O、C—H…N 等键构成, 类离子液体的氢键网络主要由氢键供体上的 —OH、—NH₂、—COOH 等基团与离子形成的 O—H…Cl、N—H…Cl、O—H…O 等键组成^[19]。类离子液体中中性配体对氢键网络的形成和强度具有决定性作用, 因此, 中性配体对类离子液体的制备、物化性质和应用均具有显著影响。

2.5.1 中性配体对类离子液体制备的影响

本课题组^[16]将氯化胆碱和无水氯化镁在 120℃ 下, 甚至在更高的温度下反应, 均不能合成均一的液相。并且用相同比例的氯化胆碱、无水氯化镁和水混合反应, 也不能合成均一液相。而在较低温度下 (16℃) 混合六水氯化镁和氯化胆碱即可形成类离子液体。Abbott 等^[3]在合成六水氯化铬-氯化胆碱类离子液体时存在类似的情况。

上述现象可通过对六水氯化镁分子结构和氯化镁分子结构的分析进行初步的解释。在六水氯化镁分子中, 6 个水分子与镁原子形成八面体络合结构, 水分子处于八面体的 6 个棱角, 镁原子处于八面体中心位置, 氯原子通过氢键与水分子键合。在氯化镁分子中, 镁原子直接与氯原子键合。在与氯化胆碱加热混合过程中, 六水氯化镁通过六水合镁离子上的氢键与胆碱阳离子和氯离子键合, 形成三维氢键网络结构, 有效降低了体系总熵和熔点, 形成了熔点仅为 16℃ 的类离子液体, 相对于六水氯化镁(熔点为 115℃)和氯化胆碱(熔点为 302℃), 熔点大幅降低。

无水氯化镁熔点高达 714℃, 其与氯化胆碱之间在较低温度下难以通过氢键产生有效的相互作用, 额外添加的水分子在与镁原子配位以前, 在体系的不同离子之间也难以起到有效的桥接作用, 因而无法形成囊括体系所有离子、分子的三维氢键网络, 体系熔点无法得到有效降低, 无法形成低共熔混合物。这表明水分子中性配体的存在对于三维氢键网络的形成和此类类离子液体的合成至关重要。

2.5.2 中性配体对类离子液体物化性质的影响

中性配体通过在体系中构建的三维氢键网络对类离子液体物化性质产生了极大的影响, 多样化的中性配体形成了各种不同结合强度的氢键网络。类离子液体的熔点、黏度、表面张力、溶解性能、热稳定性、电化学性能等物化性质变化均可通过氢键网络予以解释。

以电导率为例, 不同类型的离子液体之间电导率差别很大, 其范围从 10⁻²~10 mS cm⁻¹, 差值可达 3

表 2 典型离子液体中氢键及相互作用的谱图表^[18]

离子液体 ^{a)}	谱图	氢键 ^{b)}	HBDA (α) ^{c)}	ΔE ^{d)}	m.p. (°C) ^{e)}	T_d (°C) ^{f)}
[Dmim]Cl	X-ray, IR, NMR, neutron	C—H…Cl(Br, I)	0.44 ^{g)}	378.03	84	285
[Dim][BF ₄]	X-ray, IR	C—H…F	0.61	356.47	11	412
[Dim][PF ₆]	X-ray, IR, neutron	C—H…F	0.64	319.00	10	375
[Dim][OSO ₂ CF ₃]	X-ray, IR, NMR	C—H…O, C—H…F	0.60	345.60	-9	140
[Dim][OCOCF ₃]	X-ray, NMR	C—H…O, C—H…F	0.56	375.72	-14	150
[Dim][Tf ₂ N]	X-ray, THz, IR, neutron	C—H…N, C—H…F, C—H…O	0.66	313.60	-15	455
[Pyr][Tf ₂ N]	X-ray, Raman	—	0.48	—	26	—
[(C ₄ H ₉)(CH ₃) ₃ N][Tf ₂ N]		—	0.47	—	19	—

a) [Dmim]⁺为 1-癸基-3-甲基咪唑阳离子, [Dim]⁺为 1,3-二甲基咪唑阳离子, [Pyr]⁺为吡啶阳离子, [Tf₂N]⁻为双三氟甲磺酰亚胺阴离子; b) 晶体相和液相中阴阳离子间可能存在的氢键; c) 给出氢键的能力(仅对[Bmim]⁺离子而言); d) 基于密度泛函理论(density functional theory, DFT)和二级微扰理论(second-order moller-plesset prturbation theory, MP₂)方法计算获得的平均键能(仅对[Emim]⁺离子而言); e) 熔点; f) 分解温度(对[Emim]⁺离子而言); g) 过冷状态下测定

个数量级^[20,21], 而类离子液体电导率差别较小, 普遍处于 10 mS cm^{-1} 数量级. 其中, 六水氯化镁-氯化胆碱的电导率可达 6.57 mS cm^{-1} , 尿素/乙二醇/甘油-氯化胆碱的电导率可达 7.61 mS cm^{-1} , 氯化镁-尿素/尿素/甘油-氯化胆碱的电导率可达 22.7 mS cm^{-1} ^[22-24]. 其原因即在于由于类离子液体中氢键网络的存在, 使得离子液体与类离子液体之间的电子传递机理产生了本质的差异, 离子液体的电导主要依靠体系中空穴或离子的移动传递电荷, 而类离子液体还可以通过氢键网络的链式传输方式实现电荷的传递. 如韩布兴等^[20]所指出, 对于离子液体而言, 阴阳离子间氢键作用越弱, 电导率越大. 而对类离子液体而言, 当空穴或离子传输电荷的强度随氢键网络的形成减弱时, 利用氢键传输电荷使强度得到了加强, 使得体系总的电导率可以一直维持在较高的水平.

2.5.3 中性配体对类离子液体应用性能的影响

在氯化胆碱-六水氯化铬体系中, Abbott 等^[3]研究了电沉积铬的机理和过程, 发现体系中铬元素主要以 $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 形式存在. 以过电势沉积金属铬过程中, 没有观察到氢气的产生, 研究人员认为其主要原因在于引入的结晶水在体系中是作为络合剂而非溶剂存在, 水分子的电学活性被钝化.

Papadopoulou 等^[25]考察了尿素/甘油/乙二醇-氯化胆碱体系对血红素基生物催化剂过氧化反应活性和结构的影响, 发现类离子液体中的氢键网络对于细胞色素 C 和山葵素过氧化物酶的结构具有稳定作用, 可强化生物酶对工业燃料的生物降解活性.

Rodriguez 等^[26]考察了甘油基类离子液体对于甲基乙基甲酮和乙醇混合组分的分离性能, 发现类离子液体中氢键和离子共同构成的网络使得其可以选择性溶解醇类分子, 而不溶解酮类化合物, 相比单一的甘油氢键网络, 类离子液体的复合氢键网络具有更高的萃取效率.

2.6 类离子液体发展现状

类离子液体的研究大致可分为3个方面: 类离子液体的制备和基础物化性质表征、类离子液体的应用和产业化实践、类离子液体理论研究.

类离子液体的制备研究和应用研究基本同步, 这是因为类离子液体的研究在起始阶段即具有极强的应用导向. 研究人员开发类离子液体的目的在于

寻找新型绿色溶剂, 克服离子液体合成工艺复杂、价格昂贵、对空气敏感等问题. 相关的理论研究则滞后至 2010 年后方见诸文献报道^[27].

2.6.1 类离子液体的制备

根据原料中中性配体赋存方式的差异, 类离子液体合成路线可分为4种, 如图4所示. 酰胺、多元醇和羧酸类中性配体分子与季铵盐、季磷盐等无水盐类所形成的类离子液体^[28-31]多由第1种路线合成, 中性配体在合成前为纯相化合物, 未与离子络合. 金属水合盐与季铵盐、季磷盐、金属无水盐等无水盐类所形成的类离子液体^[3,32]多由第2种路线合成, 作为中性配体的水分子在合成前以结晶水形式存在. 第3种合成路线中的原料多为水合盐类和酰胺类化合物^[33,34], 目前该类体系的研究相对较少. 上述3种合成路线所得到的体系多数可归属于 Abbott 等^[14]指出的类型 II~类型 IV 低共熔溶剂. 本课题组^[16]将水合盐-水合盐和无水盐-水合盐体系也纳入到了类离子液体的范围, 其中水合盐-水合盐体系即采用第4种合成路线. 需要指出的是, 在此类体系合成过程中, 水分子中性配体必须通过水合盐中的结晶水引入.

Wang 等^[35]合成了10种有机羧酸基季铵盐-水体系的离子液体类似物, 水分子以配位形式与离子相结合, 其应用于二氧化碳的吸附具有黏度低、吸附速率快和吸附容量大等优点. Salazar 等^[36]以单质溴与溴化吡啶盐反应, 溴分子作为配体与吡啶盐络合, 合成了无蒸气压的三溴化五吡啶盐离子液体类似物, 可用于溴化反应. Doi 等^[37]在研究甲酸/醋酸-甲基咪唑混合体系过程中提出了类质子离子液体的概念, 研究发现体系中形成了氢键网络, 两种化合物之间未发送质子传递, 而是保持了各自的游离分子状态. 如 Kelley 等^[38]所言, 严格的分类方法可能忽略化合物体系的物化性质. 上述体系虽然具有离子液体类似的性质, 但前两例不属于低共熔混合物, 第3例不存在离子化合物, 均不符合类离子液体的定义.

2.6.2 类离子液体的性质

与离子液体类似, 类离子液体具有低熔点、宽液相温度范围、高黏度、宽电化学窗口等诸多优良特性. AlOmar 等^[28]以甘油为氢键供体, 磷盐和铵盐为氢键受体, 合成了70种类离子液体, 测定了其熔点、密度、黏度、电导和表面张力, 发现类离子液体具有多

图 4 类离子液体的 4 种合成路线

样化的物化性质, 表明其可能适用于各种不同的应用领域. Naser 等^[39]发现季铵盐-氢键供体型类离子液体的摩尔热容均随温度线性增加, 并与类离子液体的摩尔质量成正比. Li 等^[40]利用电化学窗口的大小对比研究了离子液体与类离子液体的电化学稳定性, 发现氢键供体、氢键受体的种类和电极材料对电化学窗口的大小均有影响.

de Morais 等^[29]考察了氯化胆碱-有机羧酸型类离子液体的生物毒性, 认为其具有中等毒性, 毒性受体系中羧酸浓度控制, 相对于羧酸化胆碱离子液体, 类离子液体具有更高的毒性. Zhao 等^[41]则利用细菌检验了 20 种氯化胆碱型类离子液体的生物兼容性, 发现类离子液体毒性极低, 而且生物降解性能良好.

2.6.3 类离子液体的应用

(1) 金属、有机物和功能材料合成. 类离子液体对于金属盐类、有机化合物等均具有良好的溶解性能, 不但可起到溶剂的作用, 而且对于不同的反应还可起到模板剂、表面剂、催化剂、氧化还原剂和金属/碳源的作用. Pal 等^[42]发现十二烷基磺酸钠可增强环己烷在尿素-氯化胆碱类离子液体中的溶解性, 并形成环己烷-类离子液体微乳液, 该类无水型微乳液的形成提供了一种新型纳米反应器. Abo-Hamad 等^[43]指出类离子液体在纳米孔道或管体等限域条件下可表现出不同于宏观尺度下的行为.

除去其在金属及合金电沉积上的应用外^[14], 类离子液体还被广泛用于其他材料的合成. Mano 等^[44]在柠檬酸-氯化胆碱体系中成功实现了聚乙烯醇纤维的电纺合成, 所得纤维表面光滑、直径均一, 可用于生物医药领域. 熊兴泉等^[45]从类离子液体在环化反应、取代反应、加成反应、多组分反应以及酶催化反应等方面的应用出发, 讨论了近几年类离子液体在绿色有机合成中的研究进展, 指出类离子液体具有

明显的优点, 有望在不久的将来取代价格高昂的离子液体. Wagle 等^[46]则指出在利用类离子液体合成纳米材料和功能材料的过程中, 类离子液体的黏度、极化率、表面张力、氢键、络合等关键参数对离子活性和传质性质具有重要影响, 调节上述参数和性质即可控制类离子液体中材料的成核和生长.

(2) 混合物分离和纯化. 类离子液体对于化合物的溶解具有一定的选择性, 可据此进行化合物分离、纯化.

Pulati 等^[47]将尿素-氯化胆碱体系用于油砂中沥青的分离提取, 考察了类离子液体的作用机理. Rodriguez 等^[48]将多元醇基类离子液体用于烷烃和芳香烃的选择性分离, 取得了较好的效果. Gano 等^[49]将类离子液体用于噻吩类化合物的溶解, 以实现液体燃料的深度脱硫, 发现氯化铁-氢键供体型的类离子液体具有良好的脱除效果. Tang 等^[50]、侯玉翠等^[51]综述了类离子液体在燃料油脱硫、有机混合物分离、萃取天然产物等方面的研究进展, 指出类离子液体在化合物分离方面具有广阔的应用前景, 同时还有诸多问题有待研究.

(3) 气体捕集. 通过组分设计和比例优化, 控制体系的酸碱度和极性, 在类离子液体中可以实现对二氧化碳、二氧化硫等气体小分子的高效捕集, 进而用于工业废气的处理. 目前的研究集中于酰胺/多元醇-季铵盐体系.

类离子液体捕集气体的机理主要可分为两类: 物理吸附和化学反应. 物理吸附主要依靠类离子液体中的氢键网络和空穴与气体分子发生较弱的分子间作用, 通过调节温度或压力等外部条件, 易于实现气体的可逆性吸附和脱附. 化学反应则主要是通过弱碱性体系中的氢键供体与气体分子反应, 生成新的化合物, 从而实现对气体分子的捕集.

何志强^[52]将多元醇-氯化胆碱型类离子液体与高压二氧化碳相结合, 制备了二氧化碳膨胀类离子液体体系, 有效降低了类离子液体的黏度, 同时保持了类离子液体的高电导率, 不但减少了温室气体的排放, 而且复合后的体系可作为新型电化学反应介质得到应用, 拓宽了类离子液体的应用范围. Sun 等^[53]发现乙二醇/硫脲-氯化胆碱类离子液体对二氧化硫具有优良的吸附性能, 利用氮气可方便地进行二氧化硫脱附, 体系循环使用性能良好.

Ali 等^[30]将多种多元醇基类离子液体用于二氧化碳的捕集, 发现多元醇-季铵盐型类离子液体具有较

好的捕集效果, 可达到 80% 的捕集率, 循环使用性能良好. Trivedi 等^[31]发现酰胺基类离子液体可以捕集自身重量 33.7% 的二氧化碳, 其机理在于酰胺与二氧化碳形成氨基甲酸盐. García 等^[54]从经济、环保等角度出发, 结合物化性质, 论证了类离子液体在温室气体捕集方面的应用前景, 指出了当前存在的问题和未来的研究方向.

(4) 金属氧化物、矿物的溶解和回收. 类离子液体具有极佳的溶解性能, 其不但可用于溶解金属盐类、有机物和气体等, 而且对金属氧化物、矿物等具有良好的溶解性能, 其本质在于类离子液体中广泛存在的氢键网络造成体系中的质子极性增强, 易于和矿物中的氧、硫等原子发生氢键络合, 甚至发生化学反应, 而阴离子则易于和金属离子发生配位络合. 氢键网络和阴离子的双重作用使得类离子液体具有极佳的溶解性能.

Abbott 等^[55]考察了多种氧化物在尿素-氯化胆碱、丙二酸/乙二醇-氯化胆碱等类离子液体中的溶解行为, 发现类离子液体中的质子与金属氧化物作用, 接受其氧原子, 氯离子与金属离子作用, 形成金属-氯离子络合物, 从而使得类离子液体对于金属氧化物具有很强的溶解性能. 此外, 类离子液体对于金属氯化物也具有较高的溶解度^[14]. Jenkin 等^[56]发现银金矿、方铅矿、黄铜矿和碲化铋等均可在氧化浸出气氛下溶解于氯化胆碱-尿素体系中, 在此基础上, 有望开发稀贵金属矿物绿色溶浸、冶炼新工艺.

(5) 生物质提取和组装. 利用自然产物制备的类离子液体毒性极低, 具有良好的生物兼容性, 被广泛用于生物质的提取和组装研究. García 等^[57]和 Bubalo 等^[58]分别从橄榄原油和葡萄皮中利用氯化胆碱基类离子液体提取酚类化合物, 研究表明类离子液体比常用的甲醇溶剂更为高效、安全, 具有较高的性价比, 为从植物资源提取生物活性成分开辟了新途径. Zhao 等^[59]系统地研究了 10 种具有代表性的 G-四链 DNA 在类离子液体中的折叠结构. 发现在类离子液体中, G-四链 DNA 可以形成分子内、分子间和高度有序的结构, 其中平行结构为最优构象. 与水溶液环境相比, G-四链 DNA 在类离子液体中具有更高的热稳定性, 即使温度达到 110℃, G-四链 DNA 仍然具有稳定结构和生物活性, 如图 5 所示. 这为许多其他核酸的折叠行为研究和基于 DNA 的纳米技术研究提供了新的思路, 也拓宽了类离子液体的应用领域.

图5 DNA 在水和类离子液体中的折叠结构示意图^[59] (网络版彩图)

2.6.4 类离子液体的理论研究

类离子液体理论研究主要分为两部分: 液相结构解析和物化性质预测. 对液相结构和离子存在形式进行解析, 有助于从微观角度探明类离子液体具有独特性能的原因, 预测类离子液体中的离子和中性配体活性、对不同化合物的溶解性能、电化学窗口等. 建立物化性质的预测模型, 则有助于探索类离子液体性质变化的普适规律, 从理论上针对性筛选具有特定性能和用途的类离子液体. 目前, 类离子液体的理论研究相较于应用研究较为滞后, 理论研究结果对应用研究的支撑还较为欠缺.

(1) 液相结构解析. 本课题组^[32]利用 DFT 计算获得了六水氯化镁-氯化胆碱体系中可能存在的二价镁离子配合物的稳定结构、振动光谱及自然布居分析等电子结构信息. 通过获得光谱信息与实验测定的二价镁离子液体红外光谱数据进行比对, 确定了六水氯化镁-氯化胆碱体系中二价镁离子的主要存在形态, 并对其电化学过程的机理进行了解释.

Hu 等^[60]考察了酰胺-氯化铝基类离子液体的结构, 发现酰胺的结构受到氯化铝非对称分裂的影响, 形成了 $[\text{AlCl}_2\text{L}_n]^+$ 和 $[\text{AlCl}_4]^-$ 离子. 由于甲基的诱导效应, *N*-甲基乙酰胺和 *N,N*-二甲基乙酰胺均通过氧原子和氮原子与铝离子形成双齿配位络合物, 乙酰胺则主要通过氧原子与铝离子单齿配位. 在空间位阻和诱导效应影响下, 体系中离子化的组分所占比例高低排序为 *N*-甲基乙酰胺 > *N,N*-二甲基乙酰胺 > 乙酰胺.

Hartley 等^[61]运用扩展 X 射线吸收精细结构光谱对比研究了类离子液体和离子液体, 发现两者之间并无本质区别. 在溶液中, 中性配体主导着离子的络

合形式, 络合方式则决定着金属离子的活性. 在多元醇基类离子液体中, 一价金属离子可形成 $[\text{MCl}_2]^-$ 和 $[\text{MCl}_3]^{2-}$ 类型的络合离子, 二价金属离子均形成 $[\text{MCl}_4]^{2-}$ 络合离子. 镍离子是个例外, 它与二元醇分子表现出不寻常的络合行为, 在 $[\text{Ni}(\text{phen})_2(\text{eg})]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{eg}$ (eg 为乙二醇) 的晶体结构中可观测到此种络合行为. 在尿素基类离子液体中, 可观测到氯离子络合或氯-氧络合. 水合盐或水的添加对于二元醇基类离子液体或具有中等强度配位体、强配位体的体系离子的存在形式影响很小.

(2) 物化性质理论预测. Mjalli^[62]在预测密度随温度变化的模型中, 在类离子液体的分子拓扑结构中引入了质量关联指数, 利用 12 种类离子液体进行模型优化, 并在 8 种类离子液体中验证了模型, 新模型相比传统的 Rackett 密度预测模型更具优势. Perkins 等^[63]运用分子动力学手段研究了氯化胆碱型类离子液体中的氢键作用, 考察了氢键作用随氢键供体改变而发生的变化, 如图 6 所示. 研究表明, 类离子液体密度、热容和传输性质分子动力学模拟结果与测试结果吻合良好, 阴离子与氢键供体相互作用中氢键所占比例较高.

Sun 等^[64]采用分子动力学模拟研究了尿素-氯化胆碱的结构和性质, 解释了在摩尔比为 1:2 时具有低共熔点的原因. 认为尿素分子的嵌入改变了阳离子和阴离子的密度分布, 随着尿素浓度的增加, 胆碱阳离子和 Cl^- 阴离子之间的氢键作用力降低. Shahbaz 等^[65-67]利用原子贡献法、基团贡献法、人工智能法预测了几种类离子液体的折射率、密度、表面张力、电导率等物理化学性质. Rimsza 等^[68]基于密度泛函理论计算, 分析了金属氧化物颗粒在尿素-氯化胆碱类离子液体中的溶解行为, 对中性配体、阴离子与氧化

图 6 氯化胆碱型类离子液体中氢键作用分子动力学模拟图^[63] (网络版彩图)

铜、铜原子结合能等进行了相关的计算分析, 发现金属络合物的形成促进了类离子液体的溶剂化作用. Mirza 等^[69]运用 LJR 法 (Lydersen-Joback-Reid method) 和 LK 混合法则 (Lee-Kesler mixing rules) 评估了 39 种类离子液体的临界性质, 确定了其沸点和离散系数, 通过与实验数据的对比, 验证了预测方法的可靠性.

在类离子液体三维氢键网络结构的基础上, 结合现有的类离子液体理论模型, 建立对类离子液体具有普适意义的结构模型和物化性质理论预测模型, 为类离子液体在不同领域的性能和应用做出可靠的预判, 应是开展下一步类离子液体理论研究的重要方向.

3 类离子液体可拓展的应用领域分析(以相变储能领域为例)

类离子液体具有诸多优良的特性, 其应用领域尚待大力的拓展. 例如, 利用其价廉易得、蒸气压低和熔点范围广的特性开发相变储能材料, 利用其低温液相温区范围广、导热性好等特性开发低温传热介质, 利用其对气体分子吸附容量高的特点, 开发新型气体分子活化或钝化工艺. 本文以相变储能为例, 对类离子液体在该领域中的应用前景进行分析.

3.1 类离子液体在相变储能中应用的可行性

在类离子液体中, 水合盐-水合盐、无水盐-水合盐体系即为常见的水合盐类共晶相变储能材料, 其已得到了广泛的研究和应用, 此处不再赘述. 本文主要讨论多元醇、酰胺和羧酸作为中性配体的类离子液体在相变储能中的应用.

相变储能材料的应用前景主要取决于其性能和工艺成本. 结合已有的相变储能材料研究, 从相变温度、循环性能、工艺成本和储能密度等方面对类离子液体在相变储能中应用的可行性进行分析.

从相变温度分析. 类离子液体固-液相变温度在 $-66 \sim 150^\circ\text{C}$, 与离子液体熔点类似, 正落于中低温相变储能材料的相变温度区间以内. 上述类型的类离子液体相变温度多处于 $0 \sim 30^\circ\text{C}$ (表 3), 正是相变材料种类稀缺的相变温区, 可满足市场对空调相变换热材料和室温相变材料的迫切需求.

从循环性能分析. 离子液体可视为纯相化合物, 无相分离现象. 氢键供体类类离子液体为低共熔混合物, 即其组分比例位于固液相变的共晶点, 其组分

均一熔化、均一凝固, 在吸、放热循环过程中可有效避免相分离, 具有较高的吸、放热循环稳定性。

从工艺成本分析, 工艺成本是衡量相变材料是否具有应用前景的重要指标。白立光等^[70]发现长链烷基咪唑类离子液体相变热最高可达 152.6 J g^{-1} 。Bhatt 等^[71]利用离子交换法合成的四丁基铵盐离子液体焓变值最高 275 J g^{-1} 。影响上述离子液体产业化的关键因素在于生产成本过高, 性价比比较低。由于类离子液体的组分多为多元醇、氨基酸、有机酸、糖和胆碱衍生物等大宗化工产品, 价廉易得, 且多为代谢初级产物, 绿色环保。其制备仅需多种化合物的简单混合加热, 加工成本极低, 且无副产物产生。廉价、绿色的原料和简单的合成工艺有效降低了相变材料的工艺成本和对环境的影响, 提高了其应用的可行性。

从储能密度分析, Zhang 等^[72]在咪唑基离子液体中引入官能团, 合成了新型功能化离子液体, 发现官能团形成的氢键使得离子液体的熔解热、热容和储能密度分别提高了 34%、86.5% 和 100%, 热分解温度高于 200°C 。类离子液体中均存在三维氢键网络, 据此推断, 类离子液体应有更高的储能密度。此外, 多元

表 3 氢键供体-胆碱类离子液体熔点^[16]

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	X ⁻	化合物	T _f (°C)
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₄ OH	Cl	尿素	12
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₄ OH	NO ₃	尿素	4
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₄ OH	F	尿素	1
CH ₃	CH ₃	CH ₃	PhCH ₂	Cl	尿素	26
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₄ Cl	Cl	尿素	15
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₄ OH	Cl	甲基脲	29
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₄ OH	Cl	烯丙基脲	9
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₄ OH	Cl	香草醛	17
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₄ OH	Cl	2,3-二甲苯酚	17
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₄ OH	Cl	D-果糖	5
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₄ OH	Cl	香荚兰醛	17
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₄ OH	Cl	D-葡萄糖	15
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₄ OH	Cl	丙烯酰胺	32
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₄ OH	Cl	甲基丙烯酸	15
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₄ OH	Cl	戊酸	22
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₄ OH	Cl	苯乙醇酸	33
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₄ OH	Cl	谷氨酸	13
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₄ OH	Cl	丙二酸	10
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₄ OH	Cl	草酸	34
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₄ OH	Cl	苯乙酸	25
CH ₃	CH ₃	CH ₃	C ₂ H ₄ OH	Cl	苯基丙酸	20

表 4 类离子液体典型组分的熔点和相变焓^{a)}

化合物	熔点(°C)	相变焓(J g ⁻¹)
乙酸	15.9	164
二水草酸	101	398
丙二酸	135	224
丁二酸	188	311
己二酸	152	256
尿素	134	218
乙酰胺	82	233
丙酰胺	82	175
丁酰胺	117	212
癸酰胺	101	222
丙二酰胺	162	229
己二酰胺	226	365
1,6-己二醇	44	194
正癸醇 ^[73]	7	210
十二醇 ^[73]	24	216
肌醇	225	259
季戊四醇	191	281
内消旋-赤藓醇	110	273
双季戊四醇	220	263
2-氨基-2-甲基-1,3-丙二醇 ^[74]	78	234

a) 未标注引用文献化合物数据均为本课题组自测

糖醇、有机羧酸、酰胺等类离子液体组分均为常见的高相变焓化合物, 见表 4, 有机盐 and 无机盐中也不乏高储能密度的种类。根据共晶相变材料的相变焓普遍规律分析, 利用具有高焓变值的化合物所得的类离子液体在很大程度上会具有较高的储能密度。

由以上分析可见, 类离子液体可以满足相变储能材料实际应用中性能、经济等多方面的要求, 是一种接近理想状态的相变储能材料, 具有良好的研发和应用前景。

3.2 类离子液体相变储能材料研究

在相变储能领域, 多元醇、酰胺和羧酸作为中性配体的类离子液体用作相变储能材料的研究还较少, 仅对酰胺-三水醋酸钠型类离子液体开展了研究。

方玉堂等^[33]采用熔融共混法, 添加 25% (质量分数) 甲酰胺于结晶醋酸钠中, 可得到甲酰胺-三水醋酸钠类离子液体, 其熔点为 41.77°C , 相变焓为 241.3 J g^{-1} , 经添加成型剂等可以形成稳定的相变材料, 具有过冷度低、放热时间长、循环稳定性好、相变焓高 (233.9 J g^{-1}) 等优点, 可应用于相变蓄热地板辐射采暖。El-Bassuoni 等^[34]合成了尿素-三水醋酸钠二元相变储能材料, 相变温度为 30°C , 相变焓为

200.5 J g⁻¹.

目前,亟需开展各类型类离子液体熔点、凝固点、过冷度、熔解热、凝固热、导热系数、比热容、分解温度、体积膨胀率、吸放热循环稳定性等热物性的系统测试工作及对封装容器的腐蚀性研究,以筛选具有优良综合性能的相变材料,获取类离子液体,尤其是无水型类离子液体相变过程中热物性变化规律,为深入认识类离子液体储能机理,构建类离子液体相变材料热物性理论预测模型,开展相变材料的理论筛选积累基础数据.

4 总结和展望

近 10 年来,类离子液体的研究呈现突破性增长,其种类和应用领域不断得到拓展,被广泛应用于功能材料合成、金属电沉积、生物活性成分萃取、温室气体捕集、生物柴油纯化和药物传输等诸多领域,部分领域已完成中试应用,甚至走向产业化市场.类离子液体以其优良的性能、廉价易得的原料、简便的合成工艺和良好的生物相容性等鲜明的绿色化学特征,有望取代离子液体,成为下一代多功能性绿色溶剂.

目前,类离子液体的研究尚处于初级阶段,仍有诸多工作有待开展: (1) 类离子液体的中性配体种类范围仅局限于醇类、羧酸、酰胺和水,尚未得到有效的拓展.依据类离子液体定义,可作为中性配体的分子并不局限于上述几类.新型中性配体的应用,可极

大拓展类离子液体的种类,有助于开发类离子液体全新功能和更广泛的应用领域. (2) 类离子液体基础物化性质有待完善,现有数据有待整理,以归纳、分析类离子液体物化性质变化规律,结合对类离子液体中性配体、络合离子和氢键网络的深入认识,形成具有普适性的类离子液体物化性质预测模型,为针对性设计、合成、筛选具有特定功能的类离子液体提供理论支撑. (3) 作为一种溶剂,类离子液体与溶质的作用机理有待深入研究.类离子液体在材料合成、金属电沉积、萃取、气体捕获和生物分子组装等领域应用过程中,其组成和结构在离子、分子层面如何与溶解其中的化合物相互作用,并产生相应的催化、捕集、萃取和溶解效应,有待结合多种实验技术、表征手段和理论模拟予以探索. (4) 类离子液体的应用研究有待拓展.目前的应用研究集中于有限的几种醇类/胺类/羧酸-氯化胆碱型类离子液体,对于其他类型类离子液体开展的应用研究还远不够.此外,现有类离子液体应用领域尚有极大的拓展空间,应根据对其性质的研究结果,积极开展其在相变储能、低温流体传热、生物活性分子提取和自组装、中性分子活化或钝化等全新领域的应用研究. (5) 类离子液体产业化应用研究有待加速.相对类离子液体应用基础研究的快速发展,其产业化应用发展推进较为缓慢.解决类离子液体应用过程中的目标产物分离、再生循环、废弃液体处理、全面生物相容性测试等问题,建立相应的规模化应用示范项目是其产业化发展的方向.

参考文献

- 1 Abbott AP, Davies DL. Ionic liquids. UK Patent, 9906829.8, 1999-03-24
- 2 Abbott AP, Davies DL, Capper G, Rasheed RK, Tambyrajah V. Ionic liquids and their use. EP Patent, 1322591, 2003-02-07
- 3 Abbott AP, Capper G, Davies DL, Rasheed RK. *Chem Eur J*, 2004, 10: 3769–3774
- 4 Abbott AP, Boothby D, Capper G, Davies DL, Rasheed RK. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 9142–9147
- 5 陈志刚, 宗敏华, 顾振新. 有机化学, 2009, 29: 672–680
- 6 何昱德. 烷基咪唑类离子液体的规模化合成研究. 工程硕士学位论文. 兰州: 兰州大学, 2015
- 7 李志勇, 裴渊超, 王慧勇, 赵玉灵, 王键吉. 科学通报, 2015, 6: 2457–2465
- 8 Skopek MA, Mohamoud MA, Ryder KS, Hillman AR. *Chem Commun*, 2009: 935–937
- 9 Abbott AP, Cullis PM, Gibson MJ, Harris RC, Raven E. *Green Chem*, 2007, 9: 868–872
- 10 Choi YH, Spronsen Jv, Dai YT, Verberne M, Hollmann F, Arends IWCE, Witkamp GJ, Verpoorte R. *Plant Physiol*, 2011, 156: 1701–1705
- 11 Biswas A, Shogren RL, Stevenson DG, Willett JL, Bhowmik PK. *Carbohydr Polym*, 2006, 66: 546–550
- 12 Douglas JA. *Philos Mag*, 1907, 13: 761–762
- 13 Francisco M, Bruinhorst Avd, Kroon MC. *Green Chem*, 2012, 14: 2153–2157
- 14 Smith EL, Abbott AP, Ryder KS. *Chem Rev*, 2014, 114: 11060–11082
- 15 Abbott AP, Barron JC, Ryder KS, Wilson D. *Chem Eur J*, 2007, 13: 6495–6501
- 16 贾永忠, 景燕, 张超, 王怀有. 类离子液体. 北京: 化学工业出版社, 2015

- 17 Francisco M, van den Bruinhorst A, Kroon MC. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 3074–3085
- 18 Dong K, Zhang S. *Chem Eur J*, 2012, 18: 2748–2761
- 19 Passos H, Tavares DJP, Ferreira AM, Freire MG, Coutinho JAP. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, 4: 2881–2886
- 20 宁汇, 侯民强, 杨德重, 康欣晨, 韩布兴. 物理化学学报, 2013, 29: 2107–2113
- 21 章霞. 室温离子液体电导率等输运特性的研究. 硕士学位论文. 南京: 南京邮电大学, 2014
- 22 王怀有. 系列含镁类离子液体性质、结构及电化学行为研究. 博士学位论文. 西宁: 中国科学院大学(青海盐湖研究所), 2014
- 23 Abbott AP, Harris RC, Ryder KS, Agostino CD, Gladden LF, Mantle MD. *Green Chem*, 2011, 13: 82–90
- 24 岳都元. ChCl-MgCl_2 型(类)离子液体的制备、表征及电化学应用研究. 博士学位论文. 西宁: 中国科学院大学(青海盐湖研究所), 2013
- 25 Papadopoulou AA, Efstathiadou E, Patila M, Polydera AC, Stamatis H. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55: 5145–5151
- 26 Rodriguez NR, Guell JF, Kroon MC. *J Chem Eng Data*, 2016, 61: 865–872
- 27 Shahbaza K, Mjallie S, AlNashef IM, Hashim MA. *Thermochim Acta*, 2011, 515: 67–72
- 28 AlOmar MK, Hayyana M, Alsaadi MA, Akib S, Hayyan A, Hashim MA. *J Mol Liq*, 2016, 215: 98–103
- 29 de Moraes P, Gonçalves F, Coutinho JAP, Ventura SPM. *ACS Sustain Chem Eng*, 2015, 3: 3398–3404
- 30 Ali E, Hadj-Kali MK, Mulyono S, Alnashef I. *Int J Greenh Gas Con*, 2016, 47: 342–350
- 31 Trivedi TJ, Lee JH, Lee HJ, Jeong YK, Choi JW. *Green Chem*, 2016, 18: 2834–2842
- 32 Zhang C, Jia Y, Jing Y, Wang H, Hong K. *J Mol Model*, 2014, 20: 107–111
- 33 方玉堂, 金策, 梁向晖, 高学农, 张正国. 化工学报, 2015, 66: 5142–5148
- 34 El-Bassuoni A-MA, Tayeb AM, Helwa NH, Fathy AM. *Renew Energ*, 2003, 28: 1629–1643
- 35 Wang GN, Dai Y, Hu XB, Xiao F, Wu YT, Zhang ZB, Zhou Z. *J Mol Liq*, 2012, 168: 17–20
- 36 Salazar J, Dorta R. *Synlett*, 2004: 1318–1320
- 37 Doi H, Song X, Minofar B, Kanzaki R, Takamuku T, Umebayashi Y. *Chem Eur J*, 2013, 19: 11522–11526
- 38 Kelley P, Narita A, Holbrey JD, Green KD, Reichert WM, Rogers RD. *Cryst Growth Des*, 2013, 13: 965–975
- 39 Naser J, Mjalli FS, Gano ZS. *J Chem Eng Data*, 2016, 61: 1608–1615
- 40 Li Q, Jiang J, Li G, Zhao W, Zhao X, Mu T. *Sci China Chem*, 2016, 59: 571–577
- 41 Zhao BY, Xu P, Yang FX, Wu H, Zong MH, Lou WY. *ACS Sustain Chem Eng*, 2015, 3: 2746–2755
- 42 Pal M, Rai R, Yadav A, Khanna R, Baker GA, Pandey S. *Langmuir*, 2014, 30: 13191–13198
- 43 Abo-Hamad A, Hayyan M, AlSaadi MA, Hashim MA. *Chem Eng J*, 2015, 273: 551–567
- 44 Mano F, Aroso IM, Barreiros S, Borges^{II} JP, Reis RL, Duarte ARC, Paiva A. *ACS Sustain Chem Eng*, 2015, 3: 2504–2509
- 45 熊兴泉, 韩莺, 石霖, 肖上运, 毕成. 有机化学, 2016, 36: 480–489
- 46 Wagle DV, Zhao H, Baker GA. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 2299–2308
- 47 Pulati N, Tighe T, Painter P. *Energ Fuel*, 2016, 30: 249–255
- 48 Rodriguez NR, Requejo PF, Kroon MC. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54: 11404–11412
- 49 Gano ZS, Mjalli FS, Al-Wahaibi T, Al-Wahaibi Y, AlNashef IM. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53: 6815–6823
- 50 Tang B, Zhang H, Row KH. *J Sep Sci*, 2015, 38: 1053–1064
- 51 侯玉翠, 王震, 任树行, 吴卫泽. 科学通报, 2015, 60: 2490–2499
- 52 何志强. CO_2 在氯化胆碱/多元醇低共熔溶剂中的溶解度及其混合物电导率的研究. 硕士学位论文. 上海: 上海大学, 2014
- 53 Sun S, Niu Y, Xu Q, Sun Z, Wei X. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54: 8019–8024
- 54 García G, Aparicio S, Ullah R, Atilhan M. *Energ Fuel*, 2015, 29: 2616–2644
- 55 Abbott AP, Capper G, Davies DL, McKenzie KJ, Obi SU. *J Chem Eng Data*, 2006, 51: 1280–1282
- 56 Jenkin GRT, Al-Bassam AM, Harris RC, Abbott AP, Smith DJ, Holwell DA, Chapman RJ, Stanley CJ. *Miner Eng*, 2016, 87: 18–24
- 57 García A, Rodríguez-Juan E, Rodríguez-Gutiérrez G, Rios JJ, Fernández-Bolaños J. *Food Chem*, 2016, 197, Part A: 554–561
- 58 Bubalo MC, Ćurko N, Tomašević M, Ganić KK, Redovniković IR. *Food Chem*, 2016, 200: 159–166
- 59 Zhao CQ, Ren JS, Qu XG. *Langmuir*, 2013, 29: 1183–1191
- 60 Hu P, Zhang R, Meng X, Liu H, Xu C, Liu Z. *Inorg Chem*, 2016, 55: 2374–2380
- 61 Hartley JM, Ip C-M, Forrest GCH, Singh K, Gurman SJ, Ryder KS, Abbott AP, Frisch G. *Inorg Chem*, 2014, 53: 6280–6288
- 62 Mjalli FS. *Fluid Phase Equilib*, 2016, 409: 312–317
- 63 Perkins SL, Painter P, Colina CM. *J Chem Eng Data*, 2014, 59: 3652–3662
- 64 Sun H, Li Y, Wu X, Li GH. *J Mol Model*, 2013, 19: 2433–2441

- 65 Shahbaza K, Bagh FSG, Mjallie S, AlNashefd IM, Hashim MA. *Fluid Phase Equilib*, 2013, 354: 304–311
- 66 Shahbaza K, Bagh FSG, Mjallie S, AlNashefd IM, Hashim MA. *Fluid Phase Equilib*, 2012, 319: 48–54
- 67 GharehBagha FS, Shahbazb K, Mjalli FS, AlNashef IM, Hashim MA. *Fluid Phase Equilib*, 2012, 356: 30–37
- 68 Rimsza JM, Corrales LR. *Comput Theor Chem*, 2012, 987: 57–61
- 69 Mirza NR, Nicholas NJ, Wu Y, Kentish S, Stevens GW. *J Chem Eng Data*, 2015, 60: 1844–1854
- 70 Bai L, Zhu J, Chen B. *Fluid Phase Equilib*, 2011, 312: 7–13
- 71 Bhatt VD, Gohil K. *Thermochim Acta*, 2013, 556: 23–29
- 72 Zhang Z, Salih AAM, Li M, Yang B. *Energ Fuel*, 2014, 28: 2802–2810
- 73 李果. 脂肪醇相变蓄能特性的数值模拟. 硕士学位论文. 大连: 大连理工大学, 2012
- 74 Sarier N, Onder E. *Thermochim Acta*, 2012, 540: 7–60

Pseudo ionic liquids and their applications

Jinhe Sun, Yongzhong Jia^{*}

Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China

^{*}Corresponding author (email: jiayzh@hotmail.com)

Abstract: As rising green solvents, pseudo ionic liquids are environmentally friendly, cheap, simple to prepare, biocompatible which promise them good prospects for application in organic catalysis, materials preparation, selective separation, electro-deposition, etc. The definition, classification and current situation of pseudo ionic liquids were introduced. The similarities and differences among pseudo ionic liquids and relative nomenclatures were discussed. The effect of neutral ligands and applications of pseudo ionic liquids were concluded. Taken phase change energy storage as an example, the feasibilities of pseudo ionic liquids used in new fields were analyzed. Finally, the development directions and foreground of pseudo ionic liquids were shed light.

Keywords: pseudo ionic liquids, ionic liquids, deep eutectic solvents, ionic liquid analogues, neutral ligands

doi: 10.1360/N032016-00103