离子液体微乳液研究进展

裴渊超, 牛亚娟, 张婉军, 李志勇, 王慧勇, 赵玉灵, 王键吉*

河南师范大学化学化工学院, 河南省绿色化学重点实验室, 精细化学品绿色制造河南省协同创新中心, 绿色化学介质与反应教育部重点实验室, 新乡 453007

*通讯作者, E-mail: jwang@henannu.edu.cn

收稿日期: 2019-10-12; 接受日期: 2019-11-28; 网络版发表日期: 2020-01-03

国家自然科学基金(编号: 21803017, 21773058, U1704251)资助项目

摘要 离子液体参与构筑的微乳液体系兼顾了离子液体和微乳液的优点, 如热稳定范围宽、增溶能力强、结构/性质可调控等。根据离子液体的结构特点, 它可以替代经典微乳液中的任意一个组分形成离子液体微乳液, 并在材料制备、酶活性和生物催化、药物增溶与传输等领域展示了良好的应用前景。本文系统地总结了离子液体替代经典微乳液中的一个组分、两个组分和三个组分所形成的离子液体微乳液, 综述了这类体系的结构、性质、应用等方面的研究进展, 并对其未来发展趋势和需要解决的主要问题进行了分析讨论。

关键词 离子液体, 微乳液, 自组装, 微结构, 纳米反应器

1 引言

作为一类“绿色溶剂”和功能性软材料, 离子液体(ionic liquids, ILs)在近20年里得到了广泛的关注。与传统的挥发性有机溶剂相比, 离子液体由阴、阳离子组成, 较高的离子环境赋予了这些液体材料许多独特的性能。它们极具优势的特点是可以调节阴、阳离子的结构, 从而设计离子液体的物理化学性质。因此, 离子液体又被称为“可设计溶剂”^[1,2]。基于以上特点, 离子液体的研究和应用领域不断扩展^[3-5]。

微乳液是由两种互不相溶的液体在表面活性剂的作用下形成的各向同性的热力学稳定体系, 它的粒径一般在1~100 nm之间, 是高度分散的体系^[6], 因此具有很大的传质面积和很高的传质效率。均匀分散的纳米液滴微环境为反应物提供了纳米限域作用, 在化学反

应、材料制备、萃取分离等方面吸引了人们的广泛关注^[7]。离子液体微乳液是离子液体和微乳液的交叉体系, 它兼顾了离子液体和微乳液的优点。例如, (1) 经典微乳液具有较低的热稳定性, 温度的升高会使体系中的水和有机溶剂挥发, 导致微乳液的破坏。选择适当的离子液体构筑的微乳液可以在较高温度下稳定存在, 甚至可以作为极端温度条件下的反应介质; (2) 由于离子液体对许多无机和有机物都有较强的溶解能力, 因此含离子液体的微乳液体系能够增溶许多水溶性较差的有机物; (3) 经典的含水和有机溶剂的微乳液可以通过调节油水比例和表面活性剂的结构来调控其结构和性质, 而离子液体微乳液可以利用离子液体的可设计性来调控微乳液的结构和性质, 大大增加了微乳液的种类, 扩展了微乳液的应用范围。因此, 该类体系受到了研究者的高度关注^[8-12]。

引用格式: Pei Y, Niu Y, Zhang W, Li Z, Wang H, Zhao Y, Wang J. Recent progress in ionic liquids-based microemulsions. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 211–222, doi: 10.1360/SSC-2019-0126

从离子液体的结构上看, 它可以被设计为极性相(如一些亲水性较强的离子液体), 替代经典微乳液中的水或者极性溶剂; 也可以被设计为非极性相(如一些疏水性强的离子液体), 替代微乳液中的非极性溶剂; 此外, 一些具有较长烷基链的离子液体具有表面活性剂的特性, 可以用来替代经典表面活性剂形成微乳液。因此, 经典微乳液的三个组分均可以被离子液体所替代, 从而形成离子液体微乳液。离子液体的可设计性使得离子液体微乳液的功能和性质可以通过调节离子液体的结构来实现, 为微乳液体系的进一步发展提供了新的机遇。本文系统地总结了离子液体分别替代经典微乳液中的一个组分、二个组分、三个组分形成的离子液体微乳液, 综述了它们在结构、性质及其在药物增溶与传输、纳米材料合成、酶催化反应等领域中的应用研究进展, 分析了离子液体微乳液体系的发展趋势, 提出了尚待解决的主要问题。

2 离子液体替代经典微乳液中的一个组分

2.1 离子液体作为极性相

离子液体作为极性相参与构筑的微乳液是研究最早的一类离子液体微乳液, 尽管这类体系仍然使用了苯、环己烷等有机溶剂, 但它最早把离子液体引入到微乳液的概念中, 拓展了微乳液和离子液体本身的应用范围。早在2004年, 韩布兴团队报道了用离子液体1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([C₄mim][BF₄])代替水相, 与非离子型表面活性剂曲拉通(TX-100)和环己烷(油相)组成的微乳液体系^[13]。TX-100在环己烷中形成反向胶束, 当加入与环己烷不互溶的离子液体[C₄mim][BF₄]后, 它可以增溶到胶束内部的极性核中, 此时环己烷与离子液体之间的界面张力由于表面活性剂的存在而大大降低, 形成热力学稳定的均相体系。由于油相比例较大, 形成了环己烷包离子液体(IL/环己烷)的微结构。当表面活性剂分子加入到离子液体中时, 它可以形成胶束, 加入的环己烷分子则可以增溶到胶束的非极性内核中, 形成离子液体包环己烷(环己烷/IL)的微结构。当环己烷和离子液体的摩尔比接近时, 环己烷相则和离子液体相形成网状交叉的双连续结构(BS), 这些不同的微结构可以利用电导法进行划分。动态光散射(DLS)和冷冻刻蚀电子显微镜(FE-TEM)结果表明, 体系中形成了100 nm以下的球形微乳液滴。当固

定TX-100在环己烷中的重量分数为0.45时, 随着 R 值([C₄mim][BF₄]与TX-100的摩尔比)从0.2增加到1.5, 微乳液滴的尺寸也从15 nm增加到80 nm, 这和经典微乳液的溶胀特征一致, 符合微乳液形成的溶胀机理(图1)。将甲基橙(MO)作为探针分子, 随着 R 值增加, MO的最大紫外吸收波长增加, 表明离子液体微环境的极性增强。用香豆素153 (Coumarin 153)作为探针分子, 稳态和时间分辨荧光光谱也出现类似的变化趋势^[14]。随后, Eastoe等^[15]利用小角中子散射技术(SANS)研究了该体系在55℃时的微观结构, 发现随着 R 值的增加, 微乳液滴尺寸也增加, 和前述的研究结果一致, 说明这一类离子液体微乳液和经典的微乳液在结构和形成机理上具有类似性。

非极性相除了使用环己烷外, 也使用了苯、甲苯和二甲苯等有机溶剂。高艳安、郑利强等^[16]在这方面做了许多工作。例如, 他们利用电导法和循环伏安法划分了[C₄mim][BF₄]/TX100/甲苯微乳液的三种微结构: 甲苯包离子液体(IL/甲苯)、双连续和离子液体包甲苯(甲苯/IL)。根据经典含水微乳液渗滤理论, 体系的电导率随着含水量的增加经历了4个过程: (1) 开始滴加水时, 电导率出现非线性增加, 表明出现渗滤现象, 主要归因于反向微液滴的聚集; (2) 水含量持续增加导致微液滴聚集形成微水池, 电导率线性增加, 此时体系中形成油包水微乳液; (3) 电导率曲线出现非线性变化, 表明体系的结构开始发生转变, 从油包水变为双连续结构, 主要归因于微水池的持续增大; (4) 水含量较大时, 水变为连续相, 电导率下降, 此时主要形成水包油型微乳液。由于离子液体属于可电离的熔盐, 当用

图1 胶束与微乳液结构示意图(网络版彩图)

Figure 1 The structures of micelle and microemulsion (color online).

[C₄mim][BF₄]代替水相并以离子液体为滴加相时, 电导率会持续增加, 直到接近纯态离子液体的电导率, 不会出现明显的拐点, 因此无法划分微乳液的微结构. 为了解决这个问题, 他们利用电导率较低的甲苯为滴加相, 获得了和经典渗滤理论相似的结果(图2), 并利用滴加过程中体系电导率的变化成功划分了离子液体包油(O/IL)、双连续和油包离子液体(IL/O)三种类型. 此外, 他们利用循环伏安法测定了探针分子的表现扩散系数及其随离子液体含量的变化关系, 划分了微乳液体系的微结构, 得到了和电导法一致的结果, 表明此方法用于离子液体微乳液体系的可行性. 当离子液体加入量较少时, 其微环境的极性随着离子液体浓度的增加而增大, 当离子液体增加到一定浓度时开始形成离子液体微池, 其极性保持不变; 一些无机盐和生物分子, 如Ni(NO₃)₂、CoCl₂、CuCl₂和核黄素, 可以增溶到极性较强的离子液体内核中, 动态光散射和冷冻蚀刻电子显微结果也证实了该类体系的溶胀行为^[17,18].

为了解释离子液体微乳液的形成机制, 他们利用红外光谱(FTIR)和核磁共振氢谱(¹H NMR)研究了离子液体微乳液(如[C₄mim][BF₄]/TX-100/对二甲苯)中组分间的相互作用^[19], 表明随着离子液体的不断加入, 表面活性剂TX-100分子中末端-OH的伸缩振动逐渐移向高频区域, 主要是由于离子液体的咪唑环和表面活性剂TX-100分子中的氧乙烯上的氧原子之间的静

电作用削弱了TX-100分子中氧乙烯上的氧原子和末端-OH之间的氢键相互作用, 它是导致离子液体增溶到TX-100聚集体内核中的主要驱动力. 离子液体咪唑环上氢的化学位移向低场移动, 证实了咪唑阳离子与TX-100的氧乙烯上的氧原子之间的静电作用.

在以上讨论的非水离子液体微乳液如[C₄mim][BF₄]/TX-100/苯(环己烷)中, 加入少量水能够增加体系中离子液体的增溶量. IL/O型微乳液的离子液体微液滴之间的相互作用由于水的加入而减弱, 避免了微液滴之间的聚集, 使体系更加稳定^[20]. 进一步的FTIR研究表明, 水分子主要以结合水(bound water)和捕获水(trapped water)两种形式存在, 它们主要位于微乳液的栅栏层, 类似于楔子插入栅栏层中, 导致离子液体和环己烷界面上表面活性剂膜曲率的增加, 从而减小了粒径尺寸. ¹H NMR结果认为, 水分子和离子液体咪唑环上的阳离子、阴离子BF₄⁻、TX-100中的氧原子等在栅栏层形成了氢键网络, 这种相互作用比离子液体和TX-100之间的静电作用强得多, 使得栅栏层更加坚固, 微乳液稳定性增加. 与此规律不同的是, 在[C₄mim][BF₄]/TX-100/环己烷微乳液中加入少量聚合物(如聚乙烯吡咯烷酮或PEG400), 则会导致微乳液滴增大, 此时聚合物主要增溶在IL/O的离子液体内核中, 符合溶胀特征^[21]. FTIR和¹H NMR结果表明, 聚合物和表面活性剂之间没有相互作用, 但是和离子液体有相互作用, 因此聚合物的加入削弱了离子液体与表面活性剂之间的作用, 降低了微乳液的稳定性, 使得微乳液区域变小. 当非极性相变为三乙胺时, 在[C₄mim][BF₄]/TX-100/三乙胺微乳液中加入少量水则增溶在三乙胺连续相中, 而不是增溶在离子液体内核中^[22]. 此时, 作为Lewis碱的三乙胺可以和水结合, 形成带有OH⁻的偏碱性环境, OH⁻可以渗透到栅栏层中.

除了以上研究较多的咪唑类离子液体外, 其他不同阳离子结构的离子液体也可以用来形成微乳液^[23-26]. 例如, Atkin等^[25,26]以质子型离子液体硝酸乙铵(EAN)、硝酸丙铵(PAN)为极性相, 烷烃为非极性相(如辛烷、癸烷、十二烷等), 借助于非离子型聚醚类表面活性剂C₁₂E₈形成微乳液. 和含水体系相比, 表面活性剂与EAN之间的疏溶剂作用较弱, 因此形成微乳液需要更大浓度的表面活性剂和更长的烷基链长, 其形成机理类似于经典的含水微乳液体系. 小角X射线散射(SAXS)结果表明, 该体系和含水体系一样, 只有一

图2 [C₄mim][BF₄]/TX-100/甲苯微乳液的电导率随甲苯浓度的变化^[16]

Figure 2 The electric conductivity of the [C₄mim][BF₄]/TX-100/toluene microemulsion as a function of toluene concentration ^[16].

个宽的散射峰。此外, 温度升高降低了表面活性剂的界面面积, 减小了表面活性剂头基和EAN之间的相互作用面积。而PAN微乳液体系的形成则需要更多的表面活性剂, 因为PAN比EAN增加了一个亚甲基, 其和表面活性剂之间的疏溶剂作用比EAN更弱。此外, PAN的阳离子起到了助表面活性剂的作用, 以形成更稳定的微乳液体系^[27]。以上结果表明, 质子型离子液体参与构筑的微乳液体系和咪唑类离子液体参与构筑的微乳液体系在结构和形成机理上具有相似性。

韩布兴团队^[28,29]以不同阴离子的胍类离子液体为极性相, 报道了它们和超临界CO₂(sc-CO₂)形成的离子液体微乳液, 其中表面活性剂为*N*-乙基全氟辛基磺酰胺(*N*-EtFOSA)。结果表明, 3.0 wt%的*N*-EtFOSA在离子液体中可形成10~20 nm的球形胶束, CO₂可以增溶到胶束中, 而且随着CO₂浓度增加胶束尺寸增大, 也符合经典的溶胀机理。这种微乳液的形成机理是: 胍类离子液体阳离子头基上的=NH₂⁺和氟表面活性剂中的S=O之间形成了较强的氢键相互作用, sc-CO₂与表面活性剂碳氟链之间形成了疏水相互作用, 这是IL/sc-CO₂型微乳液形成的主要驱动力。当用[C₄mim][BF₄]或1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([C₄mim][PF₆])代替胍类离子液体时, 在同样的实验条件下不能形成微乳液, 缘于[C₄mim][BF₄]或[C₄mim][PF₆]与氟表面活性剂中的S=O之间不存在强氢键相互作用。利用该离子液体参与构筑的微乳液为介质, 通过改变增溶HAuCl₄的量, 可以得到Au纳米颗粒或Au网络结构。此外, 利用其结构变化特点合成了孔状结构的金属有机框架材料(MOFs)。他们又将1-丁基-3-甲基咪唑硝酸盐([C₄mim][NO₃])代替胍类离子液体, 构筑了类似的超临界CO₂/离子液体微乳液^[30], 然后以CO₂/IL为模板, 合成了多孔状的介孔和大孔聚丙烯酰胺聚合物, 孔性质可以通过调节CO₂的压力进行调控, 并以此多孔聚合物为载体, 负载Pd催化剂用于催化苯乙烯加氢反应。

2.2 离子液体作为非极性相

离子液体也可以作为非极性相来代替经典微乳液中的油相, 从而可以避免使用苯、甲苯等挥发性有机溶剂, 使体系更加绿色。高艳安等^[31]在2005年较早研究了水/TX-100/疏水性离子液体[C₄mim][PF₆]微乳液。利用循环伏安法划分了离子液体包水、双连续和水包离子液体三种微乳液类型, 其中水包离子液体微乳液

的粒径大小随着内相离子液体的浓度增加而变大, 符合胶束的溶胀机理。而在离子液体包水微乳液中, 甲基橙、铁氰化钾等水溶性探针分子可以增溶到微乳液中, 证实了内相水核的存在, 其极性随着水含量增加而增强。Sarkar等^[32]利用疏水性探针分子香豆素153和亲水性探针分子香豆素151研究了水包[C₄mim][PF₆]/[TX-100]摩尔比的增大, 香豆素153的转动弛豫时间基本保持不变, 而香豆素151随之增大, 说明两种探针的增溶位置不同, 前者增溶在微乳液的栅栏层, 而后者增溶在微乳液的内核。Pandey等^[33]利用CoCl₂为探针分子, 采用简单的紫外光谱方法证实了离子液体包水微乳液的存在。在TX-100为1.0 M的[C₄mim][PF₆]溶液中, 不加入水时Co的紫外光谱在630、665和690 nm处出现三个吸收峰, Co离子主要以四配位存在, 体系显示蓝色。有水加入后, 在509 nm处出现新的吸收峰, 随着水含量的增加, 前三个吸收峰的强度逐渐降低, 而509 nm处的新峰逐渐增强。当水/TX-100的摩尔比达到6以上时, 只有509 nm吸收峰存在, 和在纯水中的吸收峰一致。此时, Co则会和内相水作用形成六配位络合物, 开始显示粉红色。因此, 从体系颜色的变化可以直观判断Co离子增溶在内相水池中, 而不是在离子液体连续相。FTIR和¹H NMR结果表明, 当少量水加入时, 水分子首先和TX-100中的EO键合形成微水池^[34], 而在[C₄mim][BF₄]/TX-100体系中加入水则不会形成微乳液, 水分子主要溶解于离子液体[C₄mim][BF₄]连续相中。

本课题组^[35]合成了一系列生物相容性好的疏水性胆碱离子液体*N*-烷基-*N,N*二甲基乙醇胺双三氟甲烷磺酰亚胺盐[N_{1,1,*n*}C₂OH][Tf₂N] (*n*=1, 4, 6, 8, 10)和甜菜碱型离子液体[Bet][Tf₂N], 研究了它们和TX-100构筑的含水微乳液体系。利用亚铁氰化钾为探针分子, 采用循环伏安法确定了水包离子液体、双连续和离子液体包水三种微结构, 与电导法得到的结果一致。对于水包离子液体型微乳液, 随着离子液体浓度的增加, TX-100胶束发生了溶胀, 形成微乳液, 符合经典的微乳液溶胀机理。由于该类微乳液使用了生物相容性较好的胆碱类阳离子, 因此它在生物分子和药物分子的增溶与传输方面具有较好的应用前景。

2.3 离子液体作为表面活性剂

由于离子液体的可设计性, 也可以在其阴、阳离

子上引入较长的烷基链,使其具有表面活性,它可以在溶剂中形成胶束、微乳液、液晶相、囊泡等自组装结构,并表现出了和经典表面活性剂不同的结构和性质^[36-38].其中长链的咪唑类离子液体研究得最多,如水和二甲苯体系中加入1-十四烷基-3-甲基咪唑溴化物([C₁₄mim]Br)可以形成六方液晶、层状液晶、微乳液等结构^[39].¹H NMR结果表明,对二甲苯主要位于表面活性剂的栅栏层和内相中.DLS和FF-TEM证实体系中形成了20~90 nm的微乳液滴,该类微乳液可以增溶蒽类化合物,还可以作为一类光化学反应器.

Heller等^[40]以氯化1-十四烷基-3-甲基咪唑([C₁₄mim]Cl)为表面活性剂,辛醇为助表面活性剂,研究了水和辛烷构筑的W/O微乳液体系.该微乳液体系主要有油包水型和双连续型,表面活性剂浓度较高时主要以双连续结构存在,浓度接近55 wt%时,则主要以层状相出现.此时,表面活性剂膜更加刚性有序,具有更大的弯曲系数,导致离子液体咪唑环平行堆积的有序结构.而在低表面活性剂浓度(如30 wt%)时,油包水微乳液和双连续结构的尺寸随着水含量的增加而增大,咪唑环的堆积不会随水含量的变化而改变,该类体系可以通过调节离子液体的浓度进行结构调控.

本课题组^[41]设计了一系列含有偶氮基团的光响

应离子液体,将其作为表面活性剂与水和醇构筑了具有光响应性能的微乳液.结果表明,离子液体头基的亲水性越强或者烷基链越短,越有利于微乳液的形成,紫外光照后微乳液区域只发生较小变化,此时O/W区域变小,而双连续区域则变大.紫外光照后微乳液滴的粒径变大,但是再用可见光照射后粒径又恢复到原来的尺寸,实现了微乳液滴尺寸的可逆调控.该类体系可以通过光照来调控微乳液的微观结构,为离子液体微乳液的发展提供了新的思路.本课题组^[42]还设计了一类对CO₂响应的离子液体,其阳离子为*N*-烷基-*N*,*N*-二甲基乙铵([C_{*n*}DMEA]),阴离子为咪唑(Im)、三唑(Triz)、吡唑(Pyr),这些离子液体可以作为表面活性剂与水和戊醇形成微乳液.当体系中通入CO₂后可以形成W/O型微乳液,但是通入N₂将CO₂驱赶后,体系则出现相分离.其原因是通入CO₂前后其离子强度发生了较大的变化.在水存在下,离子液体的阴离子可以和CO₂形成碳酸盐和碳酸氢盐,因此可以用CO₂/N₂作为廉价开关对其相行为进行调控.这类微乳液体系可以作为Knoevenagel反应的介质,反应产物可以在水中进行有效分离,微乳液体系可以重复利用,其过程如图3所示,该类体系为发展廉价、绿色、可持续的化学反应过程提供了新的策略.

图3 戊醇/[C₁₂DMEA][Im]/水微乳液中苯甲醛与丙二腈之间的Knoevenagel反应(a)、分离(b)示意图^[42] (网络版彩图)

Figure 3 Knoevenagel reaction (a) and the product separation (b) between benzaldehyde and malononitrile in the *n*-pentanol/[C₁₂DMEA][Im]/H₂O microemulsions ^[42] (color online).

3 离子液体替代经典微乳液中的两个组分

离子液体还可以替代经典微乳液中的任意两个组分, 构筑离子液体微乳液, 如选择不互溶的离子液体可分别作为极性相和非极性相. 韩布兴团队^[43,44]将互不相溶的离子液体 $[\text{C}_n\text{mim}][\text{PF}_6]$ 和质子型离子液体甲酸丙基铵(PAF)分别作为非极性和极性相, 在表面活性剂二(2-乙基己基)琥珀酸酯磺酸钠(AOT)作用下构筑了离子液体包离子液体微乳液, 该体系所形成的微乳液区域相对较小. FF-TEM结果表明, 随着 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ 与AOT比例的增大, 微乳液的粒径从30 nm增加到100 nm, 而且保持线性增加, 符合经典微乳液的溶胀规律, 但是其尺寸偏大于经典微乳液的粒径尺寸.

此外, 离子液体还可以同时作为极性相和表面活性剂与有机溶剂构筑微乳液体系, 如Koetz等^[45]将长链的离子液体1-丁基-3-甲基咪唑辛基硫酸盐 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{-OctSO}_4$ 作为表面活性剂, 1-乙基-3-甲基咪唑乙基硫酸盐 $[\text{C}_2\text{mim}]\text{EtSO}_4$ 作为极性相, 与甲苯构筑了微乳液. 采用电导、循环伏安法划分了O/IL型、双连续型和IL/O型微乳液, 并以IL/O微乳液为例, 利用扫描电子显微镜测定了微乳液液滴的形貌和尺寸, 表明液滴是球形的, 粒径为2~10 nm, 而且随着离子液体 $[\text{C}_2\text{mim}]\text{-EtSO}_4$ 浓度的增加, 液滴的粒径增大.

Kunz等^[46]以质子型离子液体EAN为极性相, 长链离子液体 $[\text{C}_{16}\text{mim}]\text{Cl}$ 为表面活性剂, 癸醇为助表面活性剂, 与正十二烷烃形成了微乳液体系. 由于该体系使用了不挥发的离子液体和高沸点的有机溶剂, 因此, 他们将微乳液的热稳定温度提高到了150℃, 远高于经典的含水和低沸点有机溶剂的微乳液体系. SANS研究表明, 不同温度下体系均出现了明显的散射, 而且随着温度的升高其散射峰值向低散射因子(q)区域移动, 相关曲线能够较好地符合经典微乳液的Teubner-Strey方程^[47]. 但是广义的间接傅里叶变换(GIFT)结果显示, 随温度升高其微乳液粒径变化不大.

Hatton等^[48]以1-丁基-3-甲基咪唑为阳离子, 三唑为阴离子, 设计了一类对 CO_2 响应的离子液体, 并以其为极性相, 环己烷为非极性相, 离子液体 $[\text{C}_{16}\text{mim}]\text{Cl}$ 为表面活性剂, 癸醇为助表面活性剂, 构筑了一类对 CO_2 具有响应的微乳液体系. CO_2 和 N_2 的交替通入可以实现微乳液乳化和破乳的可逆转变. Gradzielski等^[49]利用磁性离子液体1-丁基-3-甲基咪唑四氯化铁盐

$([\text{C}_4\text{mim}][\text{FeCl}_4])$ 作为极性相, 长链离子液体 $[\text{C}_n\text{mim}]\text{Cl}$ ($n=14, 16, 18$)为表面活性剂, 不同链长的脂肪醇为助表面活性剂, 烷烃为非极性相, 设计了一类磁响应的离子液体微乳液. 脂肪醇的烷基链越长, 其形成微乳液的能力越强.

Sarkar等^[50,51]以经典的阴离子表面活性剂AOT为离子液体的阴离子, 设计了阳离子为胆固醇、氨基酸和咪唑的表面活性离子液体, 以 $[\text{C}_2\text{mim}]\text{OctSO}_4$ 为极性相, 以肉豆蔻酸异丙酯(IPM)为油相, 形成了一类油包离子液体微乳液, 可以作为药物分子的传输介质. 高艳安等^[52]研究了苯 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{AOT}]/[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ 微乳液中少量水对其微观结构的影响. 如在苯包 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ 微乳液中, $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ 含量较低时, 随着水的加入, 体系的粒径先降低后升高, 当 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ 的含量较高时, 粒径大小随着水的不断加入而升高. ^1H NMR研究表明, 水分子的加入有两种影响: 首先, 水分子和离子液体阳离子 $[\text{C}_4\text{mim}]$ 以及表面活性剂阴离子(AOT)会发生水化或者氢键相互作用, 导致 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{AOT}]$ 离子对的解离, 其头基面积下降, 减小了微乳液的尺寸; 另一方面, 加入水后发生了溶胀作用, 增大了液滴的粒径. FTIR和 ^1H NMR结果表明水分子主要以结合水的形式存在. 此外, 增加水的含量则会降低 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ 的增溶量, 因此 $[\text{C}_4\text{mim}]$ 和 $[\text{AOT}]$ 之间的库仑作用是增溶 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{BF}_4]$ 形成微乳液的主要驱动力.

除此之外, 离子液体还可以作为非极性相和表面活性剂与水等极性溶剂形成微乳液, 如Safavi等^[53]以 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ 为非极性相, $[\text{C}_8\text{mim}]\text{Cl}$ 作为表面活性剂, 利用循环伏安法、DLS和FTIR等方法研究了它们与水形成的微乳液. 以水包 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ 微乳液为例, 测得微乳液滴的粒径大约为3 nm, 并随着内相 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{PF}_6]$ 浓度的增加而增大, 符合微乳液形成的溶胀机理. 维生素K3和油性染料可以增溶到离子液体内核中. 但是FTIR结果表明, 没有形成离子液体包水微乳液. 一些极性的有机小分子(如乙二醇等)也可以和这两类离子液体形成非水微乳液, 并具有和上述体系类似的结构和性质^[54,55].

4 离子液体替代经典微乳液中的三个组分

理论上讲, 离子液体可以替代经典微乳液中的所

有组分来构筑全部由离子液体组成的微乳液体系, 该类体系具有许多突出的特点, 如很强的离子环境、微乳液温度范围宽、高温稳定性好等. 本课题组^[56]以质子型离子液体硝酸乙醇铵(EOAN)为极性相, 咪唑类疏水性离子液体 $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ ($n=2, 4, 8, 10$ 和 12)为非极性相, $[\text{C}_n\text{mim}]\text{Cl}$ ($n=8, 12$ 和 16)和类胆碱离子液体氯化 N -烷基- N,N -二甲基乙醇胺($[\text{C}_n\text{DMEA}]\text{Cl}$ ($n=8, 12$ 和 16))为表面活性剂, 报道了一类全部由离子液体组成的微乳液体系. DLS和cryo-TEM实验结果表明, 离子液体表面活性剂首先在质子型离子液体EOAN中簇集成胶束, 当加入与EOAN不互溶的 $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 后, 粒径先减小, 然后增加. 少量 $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 加入后起到了助表面活性剂的作用, 减弱了离子液体表面活性剂分子头基之间的斥力, 使得粒径变小; 之后的增加则是和经典的溶胀机理类似, $[\text{C}_n\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 增溶到离子液体表面活性剂分子形成的胶束内部, 形成微乳液. 此类全部由离子液体组成的微乳液在 200°C 时仍然清澈透明, 保持稳定. 从小角X射线散射实验结果可以看出, 在 170°C 时体系仍然有较强的散射, 从 25°C 升高到 170°C 时, 其粒径缓慢变小, 如图4所示. 这类高温微乳液可以作为反应介质、模板和还原剂, 直接加入双乙酰丙酮铂前驱体在 180°C 时合成了粒径 10 nm 左右的孔状纳米金属铂. 与经典的高压反应制备相比, 具有以下4个优点: (1) 避免了使用油胺、甲苯等有机溶剂; (2) 常压下即可在烧瓶中进行, 避免了使用高压反应釜; (3) 离子液体微乳液体系作为介质和模板, 有利于纳

米材料的成核和生长, 有利于形成疏松的多孔结构; (4) EOAN的弱还原能力可以使其作为还原剂, 不需要额外加入还原剂. 这类离子液体微乳液为高温反应提供了一类新的微反应器.

Kumar课题组^[57]以 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 为油相, 以甲酸乙醇胺(HO-EOAF)为极性相, 以离子液体脯氨酸异丙酯AOT盐($[\text{ProC}_3]\text{AOT}$)为表面活性剂, 设计了类似的全部由离子液体组成的纳米乳液. 等温滴定量热结果表明, 离子液体表面活性剂 $[\text{ProC}_3]\text{AOT}$ 在离子液体 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 和HO-EOAF中均可以自发形成聚集体. 以 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 包HO-EOAF为例, DLS结果表明, 随着内相离子液体HO-EOAF的不断加入(R 值从 0 到 1), 体系的粒径从 190 nm 非线性地下降到 75 nm , 而且粒径分布范围更小, 粒径更加均匀. 高分辨透射电子显微镜(HR-TEM)证实了以上结构的存在, 而且在没有HO-EOAF加入时($R=0$), $[\text{ProC}_3]\text{AOT}$ 在离子液体 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 中主要形成双层囊泡结构, 其主要原因是在离子液体 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 溶剂中离子液体表面活性剂具有较弱的疏溶剂作用. 随着 R 值的增加, 囊泡结构变为更小的聚集体, 体系的这种结构变化进一步使用SAXS进行了证实. 内相离子液体HO-EOAF的作用相当于电解质或者助表面活性剂, HO-EOAF分子插在 $[\text{ProC}_3]^+$ 和 AOT^- 之间, AOT^- 的疏水尾巴朝向外部的离子液体 $[\text{C}_4\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$, 因此HO-EOAF的加入增强了微乳液的稳定性. 最后在此类纳米乳液中合成了纳米簇 $\text{Gd}(\text{OH})_3$ 和金属有机框架材料HKUST-1, 微乳液

图4 EOAN/ $[\text{C}_{12}\text{DMEA}]\text{Cl}/[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 微乳液在不同温度下的SAXS曲线(a)和对距离分布函数(PDDF)曲线(b)^[56] (网络版彩图)

Figure 4 SAXS (a) and PDDF (b) curves for EOAN/ $[\text{C}_{12}\text{DMEA}]\text{Cl}/[\text{C}_2\text{mim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ microemulsion at different temperatures ^[56] (color online).

滴的量子限域效应使得IL-Gd(OH)₃杂化体系在宽波长范围内具有较高的量子效率(约为60%)。

5 含离子液体微乳液体系的应用

与经典微乳液相比, 离子液体微乳液具有一些显著的特点, 如结构/性质调控更加灵活、高温稳定性好等。目前, 离子液体微乳液已在药物增溶和传输、酶活性和生物催化、材料合成等领域展示了良好的应用前景。

5.1 药物增溶与传输

由于离子液体对许多无机和有机物都有较好的增溶效果, 因此离子液体微乳液也可以对一些水溶性较差的药物分子起到显著的增溶作用, 从而增强药物分子在体内的传输和吸收。例如, Goto团队^[58-62]构筑了由常用的药物油性载体肉豆蔻酸异丙酯(IPM)和中链甘油三酯、吐温80 (Tween 80)+司班20 (Span 20)混合表面活性剂以及具有不同阴阳离子的咪唑类离子液体组成的微乳液。他们设计了一系列IPM包离子液体的微乳液, 发现具有较强氢键接受能力的离子液体阴离子更易形成微乳液, 这些微乳液液滴的直径在8~34 nm。一些常见的药物分子(如阿昔洛韦、氨甲喋呤、丹曲洛林、吡罗昔康)在水和一般的有机溶剂中溶解能力较差, 但是在该微乳液体系中溶解度可增加10倍左右, 而且该类体系具有较好的生物相容性, 可以作为难溶药物分子的增溶和传输介质。

5.2 酶催化反应

酶在离子液体中的活性已经有较多文献报道, 有些酶在离子液体中的热稳定性明显提升, 因此离子液体可以作为一类环境友好、高效的生化反应介质, 而离子液体微乳液也继承了这一特点。Goto等^[63,64]较早开展了离子液体微乳液中酶活性的研究。他们设计了水+AOT/己醇+[C₈mim][TF₂N]离子液体微乳液, 在纯离子液体和水饱和的离子液体中, 辣根过氧化物酶(HRP)催化氧化连苯三酚的活性很低, 但形成微乳液后, 催化活性快速提升, 而且优于经典的水+AOT+异辛烷体系。即使HRP在微乳液中放置30 h, 其活性仍然可以保持在70%。催化活性增强的主要原因包括: 催化反应中的底物和产物等在离子液体连续相和内核水相间分配时, 更容易分配在离子液体中; 酶环境的变化;

助表面活性剂己醇的加入。他们在水+AOT/己醇+[C₈mim][TF₂N]微乳液中进行了脂肪酶催化水解4-硝基苯丁酸酯反应, 得到了较好的催化效果。

5.3 纳米材料合成

离子液体微乳液具有纳米级的微观结构, 而且其结构还可以通过调节体系的组成和离子液体的结构进行调控。作为纳米级的微反应器, 可以利用其限域效应来合成不同形貌和尺寸的微/纳米材料。韩布兴团队^[65]较早开展了此方面的研究工作, 他们利用TX-100表面活性剂, 构筑了[C₄mim][PF₆]包水微乳液, 并以硅酸四乙酯为前驱体, 研究了在该微乳液中硅微米线的制备。结果表明, 所制备的硅微米线的直径随着水与表面活性剂摩尔比的增加而增大, 但在经典的有机溶剂微乳液体系中只能得到纳米颗粒, 表明微乳液中的离子液体在硅微米线的形成中发挥了重要的作用。其机理为: 前驱体硅酸四乙酯(tetraethoxysilane, TEOS)在内相水核表面发生了水解反应, 离子液体作为结构导向剂形成了微米线。此外, 离子液体的阴离子[PF₆]⁻在水中水解释放的F⁻离子, 也起到了重要的作用。郑利强课题组^[66]以苯+TX-100+[C₄mim][BF₄]非水微乳液作为模板也合成了硅纳米材料。TEM和SEM研究发现, 在酸性条件下主要形成了椭圆形纳米颗粒, 而在碱性条件下主要形成了中空的硅纳米球。其机理为: 加入的前驱体TEOS主要增溶在内相苯核中, 部分[C₄mim][BF₄]位于表面活性剂的栅栏层中, TEOS分子在界面处开始水解和聚合, 沿着苯核周围生长, 煅烧后形成中空的硅纳米球。

韩布兴团队^[67,68]在利用离子液体微乳液合成MOFs材料方面做出了许多创新性成果。他们利用乙酸四甲基胍(TMGA)、N-EtFOSA和超临界CO₂构筑了离子液体乳液体系, 在其中合成了具有介孔结构的Zn基MOF材料, 其中的介孔结构有利于物质的传输。表面活性剂在离子液体中形成柱状胶束, CO₂分子增溶在其内核中形成乳液, Zn离子和有机配体在其中形成微孔的框架结构, 去除乳液后, 可以得到具有微/介孔结构的多孔材料, 其形成机理如图5所示。该团队还利用水、表面活性剂TX-100和离子液体[C₄mim][PF₆]构筑了具有球形、层状和圆柱形等不同结构的微乳液, 以此为软模板合成了球形、层状和圆柱形结构的La-MOFs材料, 实现了微乳液的结构变化对MOFs尺寸和形貌的可控合成。Zheng等^[69]在相同的体系中合成了

图 5 TMGA/N-EtFOSA/超临界CO₂体系中MOF的形成机理. (a) N-EtFOSA形成柱状胶束; (b) 形成微/介孔结构的MOF^[67]

Figure 5 Formation of the MOF in the TMGA/N-EtFOSA/CO₂ system. (a) Formation of N-EtFOSA cylindrical micelles; (b) MOF with ordered mesopores and microporous structured walls [67].

纳米级的MOFs (ZIF-8, ZIF67, HKUST-1), 但三种MOFs的生长机理各不相同. 对ZIF系列, 金属盐和有机配体2-甲基咪唑均能溶解在内核水相中, 其反应过程主要发生在纳米水核中; 而对于HKUST-1, 有机配体苯三甲酸(H₃BTC)在水中微溶, 但是体系中加入少量乙醇则会改进有机配体的溶解度, 在其生长过程中起着重要作用. 在该体系中所合成出的ZIF-8的粒径约为2.2 nm, ZIF-67的粒径约为2.3 nm, HKUST-1的粒径约为1.6 nm, 而且都具有良好的单分散性. 因此, 离子液体微乳液为MOFs材料的合成提供了一种新的反应介质.

此外, 一些贵金属纳米粒子、聚合物材料等都可以在离子液体微乳液中实现可控合成^[70-73], 表明离子液体微乳液在纳米材料合成中具有一定的优势. 除了以上几个典型的应用外, 离子液体微乳液还可以用来萃取蛋白质、金属离子等^[74,75]. 限于篇幅, 不再一一赘述.

6 展望

离子液体微乳液兼具离子液体和微乳液的优点,

增强了微乳液体系结构、性质的可调控性, 改善了微乳液的多种性能, 拓展了离子液体的应用范围, 是一类具有较好发展前景的自组装体系. 尽管离子液体微乳液的研究已取得了重要的进展, 但是我们仍然面临着以下5个方面的挑战.

(1) 离子液体属于高离子环境的熔盐, 它所参与构筑的微乳液和经典的分子溶剂体系势必会出现不同的特性, 尽管目前报道的离子液体微乳液的形成机理与经典体系类似, 但是有理由相信, 除了显著增强的热稳定性之外, 离子液体微乳液应该具有其他不同的特性. 因此, 我们需要进一步深入研究离子液体微乳液的结构-性质关系, 揭示其更多的独特性能.

(2) 离子液体作为溶剂时, 与表面活性剂之间的疏溶剂作用较弱, 需要更大浓度的表面活性剂才能形成有效的簇集. 因此, 如何设计、合成具有高内聚能密度的离子液体作为溶剂是离子液体微乳液发展的又一重要问题.

(3) 目前离子液体微乳液的应用主要包括药物增溶和传输、酶活性和生物催化、部分纳米材料合成等, 这与该类体系丰富多彩的结构是不相符的. 该类微

乳液所提供的纳米微液滴可以为化学反应提供微反应池, 起到纳米限域作用. 因此, 下一步的研究应该更多地关注离子液体微乳液中微/纳米材料的合成, 如 MOF、共价框架(COF)材料、炭材料及其相关的复合材料等. 同时, 应充分发挥离子液体微乳液高/低温稳定性的优势, 进一步探索它们在高/低温化学反应、环境过程中的应用.

(4) 现有文献报道的离子液体大多局限于阳离子为咪唑, 阴离子为 $[\text{PF}_6]^-$ 、 $[\text{BF}_4]^-$ 和 $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ 的离子液

体, 与种类繁多、功能各异的离子液体不相匹配. 因此, 将来可以设计更多的功能化离子液体, 形成具有特定功能的微乳液, 以满足某些重要应用领域的需要.

(5) 目前使用的多数离子液体价格较为昂贵, 合成纯化过程复杂, 导致其应用成本较高, 因此设计合成成本低廉的离子液体微乳液体系对其应用具有重要的意义. 此外, 含有咪唑、吡啶等阳离子的离子液体对生物体具有不同程度的毒性, 设计合成生物相容性好的离子液体微乳液对其工业应用也会有重要的促进作用.

参考文献

- Wasserscheid P, Welton T. *Ionic Liquids in Synthesis*. Weinheim: Wiley-VCH, 2008
- Ohno H. *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*. Weinheim: Wiley-VCH, 2011
- Hayes R, Warr GG, Atkin R. *Chem Rev*, 2015, 115: 6357–6426
- Gong J, Antonietti M, Yuan J. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 7557–7563
- Ren S, Hou Y, Zhang K, Wu W. *Green Energy Environ*, 2018, 3: 179–190
- Fanun M. *Microemulsions Properties and Applications*. Boca Raton: CRC Press, 2008
- Stubenrauch C. *Microemulsions: Background, New Concepts, Applications, Perspectives*. Weinheim: Wiley-Blackwell, 2008
- Qiu Z, Texter J. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2008, 13: 252–262
- Kunz W, Zemb T, Harrar A. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2012, 17: 205–211
- Zech O, Kunz W. *Soft Matter*, 2011, 7: 5507–5513
- Dong B, Zheng L. *Sci Sin Chim*, 2010, 40: 1266–1275 (in Chinese) [董彬, 郑利强. 中国科学: 化学, 2010, 40: 1266–1275]
- Paul BK, Moulik SP. *Ionic Liquid-Based Surfactant Science: Formulation, Characterization, and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2015
- Gao H, Li J, Han B, Chen W, Zhang J, Zhang R, Yan D. *Phys Chem Chem Phys*, 2004, 6: 2914
- Chakrabarty D, Seth D, Chakraborty A, Sarkar N. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 5753–5758
- Eastoe J, Gold S, Rogers SE, Paul A, Welton T, Heenan RK, Grillo I. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 7302–7303
- Gao Y, Wang S, Zheng L, Han S, Zhang X, Lu D, Yu L, Ji Y, Zhang G. *J Colloid Interface Sci*, 2006, 301: 612–616
- Li N, Gao Y, Zheng L, Zhang J, Yu L, Li X. *Langmuir*, 2007, 23: 1091–1097
- Gao Y, Voigt A, Hilfert L, Sundmacher K. *ChemPhysChem*, 2008, 9: 1603–1609
- Gao Y, Zhang J, Xu H, Zhao X, Zheng L, Li X, Yu L. *ChemPhysChem*, 2006, 7: 1554–1561
- Gao Y, Hilfert L, Voigt A, Sundmacher K. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 3711–3719
- Gao Y, Voigt A, Hilfert L, Sundmacher K. *Colloids Surfs A*, 2008, 329: 146–152
- Li N, Cao Q, Gao Y, Zhang J, Zheng L, Bai X, Dong B, Li Z, Zhao M, Yu L. *ChemPhysChem*, 2007, 8: 2211–2217
- Gayet F, El Kalamouni C, Lavedan P, Marty JD, Brulet A, Lauth-de Viguerie N. *Langmuir*, 2009, 25: 9741–9750
- Dai X, Qiang X, Gao J, Teng J, Zang H, Song H. *New J Chem*, 2018, 42: 8783–8790
- Atkin R, Warr GG. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 9309–9316
- Atkin R, Bobillier SMC, Warr GG. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 1350–1360
- Thater JC, Stubenrauch C, Glatter O, Klemmer H, Sottmann T. *Phys Chem Chem Phys*, 2019, 21: 160–170
- Liu J, Cheng S, Zhang J, Feng X, Fu X, Han B. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 3313–3315
- Zhang J, Han B, Li J, Zhao Y, Yang G. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 9911–9915
- Peng L, Zhang J, Li J, Han B, Xue Z, Yang G. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 1792–1795
- Gao Y, Han S, Han B, Li G, Shen D, Li Z, Du J, Hou W, Zhang G. *Langmuir*, 2005, 21: 5681–5684
- Seth D, Chakraborty A, Setua P, Sarkar N. *Langmuir*, 2006, 22: 7768–7775

- 33 Behera K, Malek NI, Pandey S. *ChemPhysChem*, 2009, 10: 3204–3208
- 34 Li N, Zhang S, Ma H, Zheng L. *Langmuir*, 2010, 26: 9315–9320
- 35 Pei Y, Huang Y, Li L, Wang J. *J Chem Thermodyn*, 2014, 74: 231–237
- 36 Wang H, Zhang L, Wang J, Li Z, Zhang S. *Chem Commun*, 2013, 49: 5222–5224
- 37 Wang H, Li H, Cui G, Li Z, Wang J. *Acta Phys-chim Sin*, 2016, 32: 249–260 (in Chinese) [王慧勇, 李虹培, 崔国凯, 李志勇, 王键吉. 物理化学学报, 2016, 32: 249–260]
- 38 Lu F, Zheng L. *Sci Bull*, 2017, 62: 546–562 (in Chinese) [鲁飞, 郑利强, 科学通报, 2017, 62: 546–562]
- 39 Li XW, Zhang J, Zheng LQ, Chen B, Wu LZ, Lv FF, Dong B, Tung CH. *Langmuir*, 2009, 25: 5484–5490
- 40 Kang T, Qian S, Smith GS, Do C, Heller WT. *Soft Matter*, 2017, 13: 7154–7160
- 41 Yuan X, Li Z, Feng Y, Pei Y, Wang H, Liu D, Wang D, Wang J. *J Mol Liquids*, 2019, 277: 805–811
- 42 Pei X, Xiong D, Pei Y, Wang H, Wang J. *Green Chem*, 2018, 20: 4236–4244
- 43 Cheng S, Zhang J, Zhang Z, Han B. *Chem Commun*, 2007, 2497–2499
- 44 Li J, Zhang J, Han B, Peng L, Yang G. *Chem Commun*, 2012, 48: 10562–10564
- 45 Rojas O, Tiersch B, Frasca S, Wollenberger U, Koetz J. *Colloids Surfs A*, 2010, 369: 82–87
- 46 Zech O, Thomaier S, Kolodziejski A, Touraud D, Grillo I, Kunz W. *Chem-A Eur J*, 2010, 16: 783–786
- 47 Teubner M, Strey R. *J Chem Phys*, 1987, 87: 3195–3200
- 48 Brown P, Wasbrough MJ, Gurkan BE, Hatton TA. *Langmuir*, 2014, 30: 4267–4272
- 49 Klee A, Prevost S, Gasser U, Gradzielski M. *J Phys Chem B*, 2015, 119: 4133–4142
- 50 Rao VG, Ghosh S, Ghatak C, Mandal S, Brahmachari U, Sarkar N. *J Phys Chem B*, 2012, 116: 2850–2855
- 51 Pyne A, Kuchlyan J, Maiti C, Dhara D, Sarkar N. *Langmuir*, 2017, 33: 5891–5899
- 52 Bai T, Ge R, Gao Y, Chai J, Slattery JM. *Phys Chem Chem Phys*, 2013, 15: 19301–19311
- 53 Safavi A, Maleki N, Farjami F. *Colloids Surfs A*, 2010, 355: 61–66
- 54 Kaur M, Singh G, Kaur A, Sharma PK, Kang TS. *Langmuir*, 2019, 35: 4085–4093
- 55 Kaur M, Singh G, Kumar S, Navnidhi S, Kang TS. *J Colloid Interface Sci*, 2018, 511: 344–354
- 56 Pei Y, Ru J, Yao K, Hao L, Li Z, Wang H, Zhu X, Wang J. *Chem Commun*, 2018, 54: 6260–6263
- 57 Damarla K, Rachuri Y, Suresh E, Kumar A. *Langmuir*, 2018, 34: 10081–10091
- 58 Moniruzzaman M, Tamura M, Tahara Y, Kamiya N, Goto M. *Int J Pharm*, 2010, 400: 243–250
- 59 Moniruzzaman M, Kamiya N, Goto M. *J Colloid Interface Sci*, 2010, 352: 136–142
- 60 Kandasamy S, Moniruzzaman M, Sivapragasam M, Shamsuddin MR, Mutalib MIA. *Separat Purif Tech*, 2018, 196: 149–156
- 61 Mahamat Nor SB, Woi PM, Ng SH. *J Mol Liquids*, 2017, 234: 30–39
- 62 Poh Y, Ng S, Ho K. *J Mol Liquids*, 2019, 273: 339–345
- 63 Moniruzzaman M, Kamiya N, Nakashima K, Goto M. *Green Chem*, 2008, 10: 497–500
- 64 Moniruzzaman M, Kamiya N, Goto M. *Langmuir*, 2009, 25: 977–982
- 65 Li Z, Zhang J, Du J, Han B, Wang J. *Colloids Surfs A*, 2006, 286: 117–120
- 66 Zhao M, Zheng L, Bai X, Li N, Yu L. *Colloids Surfs A*, 2009, 346: 229–236
- 67 Zhao Y, Zhang J, Han B, Song J, Li J, Wang Q. *Angew Chem Int Ed*, 2011, 50: 636–639
- 68 Shang W, Kang X, Ning H, Zhang J, Zhang X, Wu Z, Mo G, Xing X, Han B. *Langmuir*, 2013, 29: 13168–13174
- 69 Zheng W, Hao X, Zhao L, Sun W. *Ind Eng Chem Res*, 2017, 56: 5899–5905
- 70 Mamusa M, Arroyo MC, Fratini E, Giorgi R, Baglioni P. *Langmuir*, 2018, 34: 12609–12618
- 71 Yan F, Texter J. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46: 2440–2443
- 72 Yan F, Texter J. *Chem Commun*, 2006, 2696–2698
- 73 Wang A, Li S, Chen H, Liu Y, Peng X. *Nanomaterials*, 2019, 9: 454
- 74 Shu Y, Cheng D, Chen X, Wang J. *Separat Purif Tech*, 2008, 64: 154–159
- 75 Xiang Z, Zheng Y, Zhang H, Yan Y, Yang X, Xin X, Yang Y. *New J Chem*, 2017, 41: 6180–6186

Recent progress in ionic liquids-based microemulsions

Yuanchao Pei, Yajuan Niu, Wanjun Zhang, Zhiyong Li, Huiyong Wang, Yuling Zhao, Jianji Wang^{*}

Henan Key Laboratory of Green Chemistry, Collaborative Innovation Center of Henan Province for Green Manufacturing of Fine Chemicals, Key Laboratory of Green Chemical Media and Reactions, Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, China

**Corresponding author (email: jwang@henannu.edu.cn)*

Abstract: Ionic liquid-based microemulsions have the advantages of both ionic liquids and microemulsions, such as broad thermal stability ranges, strong solubilities, tunable structures, and physico-chemical properties. With unique structural features, ionic liquids can replace any components of traditional microemulsions, and thus find extensive application in the fields of material synthesis, biocatalysis, and drug solubilization and delivery. This paper systematically reviews the component replacement with ionic liquids, introduces the progress in the ionic liquids-based microemulsions in terms of structure, property and application, and discusses the developing trend and major challenges.

Keywords: ionic liquids, microemulsions, self-assembly, microstructure, nanoreactor

doi: [10.1360/SSC-2019-0126](https://doi.org/10.1360/SSC-2019-0126)