

离子液体研究进展

石家华^{1,2} 孙 逊¹ 杨春和¹ 高青雨² 李永舫^{1*}

(¹ 中国科学院化学研究所分子科学中心 北京 100080 ;² 河南大学润滑与功能材料实验室 开封 475001)

摘 要 离子液体作为一类新型的环境友好的“绿色溶剂”,具有很多独特的性质,在很多领域有着诱人的应用前景。本文对离子液体的合成、结构、性能及应用等方面的研究进展进行了综述。

关键词 离子液体 合成方法 溶剂 液-液提取 电化学研究

Abstract Ionic liquids, as a class of novel environmental benign “green solvents” that have remarkable new properties and promising applications in many fields, are receiving more and more attentions. In this paper, some recent research developments on the synthetic methods, structure, properties and potential applications of the ionic liquids are reviewed.

Key words Ionic liquids, Synthetic method, Solvent, Liquid-liquid extraction, Electrochemical study

离子液体^[1] (Ionic liquids) 就是完全由离子组成的液体,是低温(< 100)下呈液态的盐,也称为低温熔融盐,它一般由有机阳离子和无机阴离子所组成。早在 1914 年就发现了第一个离子液体——硝基乙胺^[2],但其后此领域的研究进展缓慢,直到 1992 年,Wikes 领导的研究小组^[3]合成了低熔点、抗水解、稳定性强的 1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体([EMIM]BF₄)后,离子液体的研究才得以迅速发展,随后开发出了一系列的离子液体体系。最初的离子液体主要用于电化学研究,近年来离子液体作为绿色溶剂用于有机及高分子合成受到重视^[4]。与传统的有机溶剂和电解质相比,离子液体具有一系列突出的优点:(1) 几乎没有蒸气压,不挥发;无色、无嗅;(2) 具有较大的稳定温度范围,较好的化学稳定性及较宽的电化学稳定电位窗口;(3) 通过阴阳离子的设计可调节其对无机物、水、有机物及聚合物的溶解性,并且其酸度可调至超酸。目前对离子液体的研究主要集中在新型离子液体的合成、其物理和化学特性的表征及其作为溶剂和电解质的应用研究等方面。本文主要介绍离子液体的合成、结构和性能等方面的研究进展及其广阔的应用前景。

1 离子液体的合成

离子液体种类繁多,改变阳离子/阴离子的不同组合,可以设计合成出不同的离子液体。一般阳离子为有机成分,并根据阳离子的不同来分类。离子液体中常见的阳离子类型有烷基铵阳离子、烷基咪唑阳离子、*N*-烷基吡啶阳离子和 *N,N*-二烷基咪唑阳离子等(如图 1),其中最常见的是 *N,N*-二烷基咪唑阳离子。离子液体合成大体上有两种基本方法:直接合成法和两步合成法。

1.1 直接合成法

就是通过酸碱中和反应或季铵化反应一步合成离子液体,操作经济简便,没有副产物,产品易纯化。例如,硝基乙胺离子液体就是由乙胺的水溶液与硝酸中和反应制备^[2]。具体制备过程是:中

石家华 男,29岁,硕士生,现从事离子液体和导电高分子研究。*联系人

国家自然科学基金资助项目(20004010)

2001-03-15 收稿,2001-06-15 修回

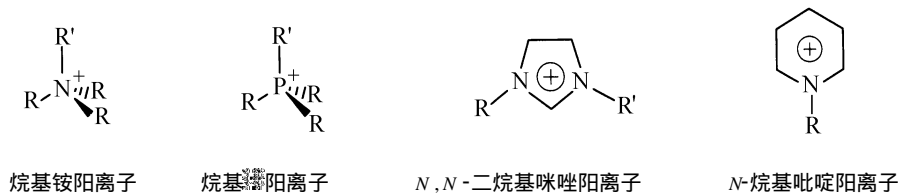


图 1 离子液体中常见的阳离子类型

Fig. 1 Common cations of ionic liquids

和反应后真空除去多余的水,为了确保离子液体的纯净,再将其溶解在乙腈或四氢呋喃等有机溶剂中,用活性炭处理,最后真空除去有机溶剂得到产物离子液体。最近, Hira0 等^[5]用此法合成了一系列不同阳离子的四氟硼酸盐离子液体。另外,通过季铵化反应也可以一步制备出多种离子液体^[6],如 1-丁基-3-甲基咪唑鎓盐 [BMIM][CF₃SO₃]₂、[BMIM]Cl 等。

1.2 两步合成法

如果直接法难以得到目标离子液体,就必须使用两步合成法。首先,通过季铵化反应制备出含目标阳离子的卤盐([阳离子]X型离子液体);然后用目标阴离子 Y⁻ 置换出 X⁻ 离子或加入 Lewis 酸 MX_y 来得到目标离子液体,如图 2。在第二步反应中,使用金属盐 MY(常用的是 AgY 或 NH₄Y)时,产生 AgX 沉淀或 NH₃、HX 气体而容易除去;加入强质子酸 HY,反应要求在低温搅拌条件下进行,然后多次水洗至中性,用有机溶剂提取离子液体,最后真空除去有机溶剂得到纯净的离子液体^[7]。应

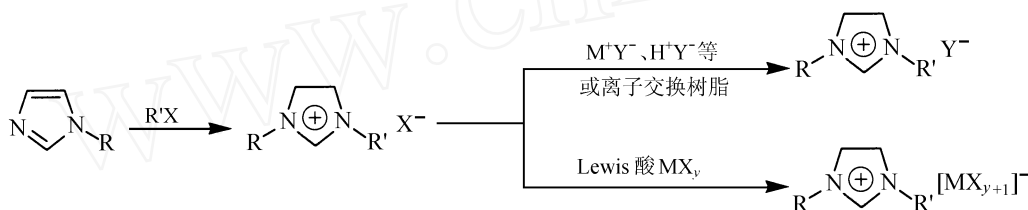


图 2 两步法合成离子液体路径

Fig. 2 Synthetic route of ionic liquids by two seps method

特别注意的是,在用目标阴离子(Y⁻)交换 X⁻ 阴离子的过程中,必须尽可能地使反应进行完全,确保没有 X⁻ 阴离子留在目标离子液体中,因为离子液体的纯度对于其应用和物理化学特性的表征至关重要。高纯度二元离子液体的合成通常是在离子交换器中利用离子交换树脂通过阴离子交换来制备。另外,直接将 Lewis 酸(MX_y)与卤盐结合,可制备[阳离子][M_nX_{ny+1}]型离子液体,如氯铝酸盐离子液体^[8]的制备就是利用这个方法。

2 离子液体的结构和性能

随着离子液体中阳离子和阴离子的变化,离子液体的物理和化学特性会在很大范围内相应改变。因此,可以根据需要精心设计合成出不同特性的离子液体。下面,笔者通过一些例子介绍离子液体的结构特征与其重要的物理和化学特性的关系。

2.1 熔点

评价离子液体特性的一个关键参数就是其熔点,因此,研究离子液体的组成与其熔点的关系将非常有意义。首先讨论阳离子对离子液体熔点的影响,以 Cl⁻ 为相同阴离子,比较不同氯盐的熔点(见表 1)可以看出^[8]:碱金属氯化物的熔点高达 800 左右,而含有机阳离子的氯盐熔点均在 150 以下,且随阳离子不对称性程度的提高而熔点相应下降。一般来说,低熔点离子液体的阳离子具备

下述特征:低对称性^[11]、弱的分子间作用力^[6]和阳离子电荷的均匀分布^[11]。

表 1 几种含氯离子盐的熔点比较^[7]

Tab. 1 Comparison of the melting points of chloride salts

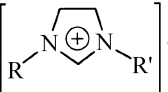
离子盐	熔点/
NaCl	803
KCl	772
 R = R = CH ₃ ([MMIM]Cl)	125
R = CH ₃ , R = C ₂ H ₅ ([EMIM]Cl)	87
R = CH ₃ , R = <i>n</i> -C ₄ H ₉ ([BMIM]Cl)	65

表 2 不同阴离子对咪唑盐离子液体熔点的影响

Tab. 2 Influence of anions on the melting points of EMIM salts

离子液体	熔点/
[EMIM]Cl	87
[EMIM]NO ₃	38
[EMIM]AlCl ₄	7
[EMIM]CF ₃ SO ₃	- 9
[EMIM]CF ₃ COO	- 14

阴离子对离子液体熔点也有影响,比较含不同阴离子的 1-乙基-3-甲基咪唑盐离子液体的熔点(见表 2)可以看出,在大多数情况下,随着阴离子尺寸的增加,离子液体的熔点相应下降。

2.2 溶解性

离子液体能够溶解有机物、无机物和聚合物等不同物质,是很多化学反应的良溶剂。成功地使用离子液体,需要系统地研究其溶解特性。离子液体的溶解性与其阳离子和阴离子的特性密切相关。阳离子对离子液体溶解性的影响可由正辛烯在含相同甲苯磺酸根阴离子季铵盐离子液体中的溶解性看出^[8],随着离子液体的季铵阳离子侧链变大,即非极性特征增加,正辛烯的溶解性随之变大。由此可见,改变阳离子的烷基可以调整离子液体的溶解性。阴离子对离子液体溶解性的影响可由水在含不同 [BMIM]⁺ 阳离子的离子液体中的溶解性来证实, [BMIM][CF₃SO₃], [BMIM][CF₃CO₂]和 [BMIM][C₃F₇CO₂]与水是充分混溶的,而 [BMIM]PF₆、[BMIM][(CF₃SO₂)₂N]与水则形成两相混合物。在 20 °C 时,饱和水在 [BMIM][(CF₃SO₂)₂N]中的含量仅为 1.4 %^[6],这种离子液体与水相溶性的差距可用于液-液提取的分离技术。大多数离子液体的介电常数超过一特征极限值时,其与有机溶剂是完全混溶的。

2.3 热稳定性

离子液体的热稳定性分别受杂原子-碳原子之间作用力和杂原子-氢键之间作用力的限制,因此与组成的阳离子和阴离子的结构和性质密切相关。例如,胺或膦直接质子化合成的离子液体的热稳定性差,很多含三烷基铵离子的离子液体在真空 80 °C 下就会分解;由胺或膦季铵化反应制备的离子液体,会发生热诱导的去烷基化(逆季铵化)反应,并且其热分解温度与阴离子本质有很大关系^[8]。大多数季铵盐离子液体的最高工作温度在 150 °C 左右,而 [EMIM]BF₄ 在 300 °C 仍然稳定, [EMIM][CF₃SO₃]和 [EMIM][(CF₃SO₂)₂N]的热稳定性温度均在 400 °C 以上^[6]。可以看出,同水和大多数有机溶剂相比,离子液体具有更宽阔的稳定液态温度范围,其应用领域也会更广阔。

2.4 密度

离子液体的密度与阴离子和阳离子有很大关系。比较含不同取代基咪唑阳离子的氯铝酸盐的密度发现,密度与咪唑阳离子上 *N*-烷基链长度呈线性关系,随着有机阳离子变大,离子液体的密度变小^[12,13]。这样,可以通过阳离子结构的轻微调整来调节离子液体的密度。阴离子对密度的影响更加明显,通常是阴离子越大,离子液体的密度也越大^[6]。因此,设计不同密度的离子液体,首先选择相应的阴离子来确定大致范围,然后认真选择阳离子对密度进行微调。

2.5 酸碱性

离子液体的酸碱性实际上由阴离子的本质决定。将 Lewis 酸如 AlCl₃ 加入到离子液体 [BMIM]Cl 中,当 AlCl₃ 的摩尔分数 $x(\text{AlCl}_3) < 0.5$ 时,离子液体呈碱性;当 $x(\text{AlCl}_3) = 0.5$ 时,为中性,阴离子

仅为 AlCl_4^- ; 当 $x(\text{AlCl}_3) > 0.5$ 时, 随着 AlCl_3 的增加会有 Al_2Cl_7^- 和 $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$ 等阴离子存在, 离子液体表现为强酸性^[9,10], 见图 3。

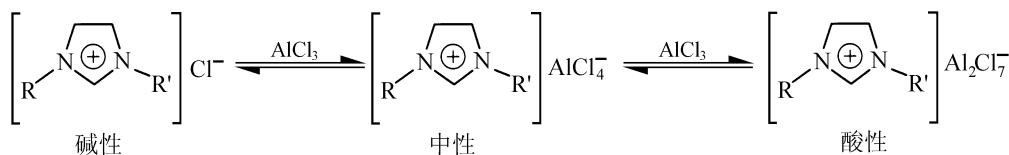


图 3 1,3-二烷基咪唑氯铝酸盐离子液体的酸碱性调节

Fig. 3 Regulation of the acidity of 1,3-dialkylimidazolium chloroaluminate

研究离子液体的酸碱性时, 必须注意其“潜酸性”和“超酸性”。例如, 把弱碱吡咯或 *N,N*-二甲基苯胺加入到中性 $[\text{BMIM}]\text{AlCl}_4^-$ 中, 离子液体表现出很明显的潜酸性^[12,13]。把无机酸溶于酸性氯铝酸盐离子液体中, 可观察到离子液体的超强酸性^[14]。与传统的超酸系统相比, 超酸性离子液体处理起来更安全。

2.6 粘度

离子液体的粘度实际上由其中氢键和范德华力来决定^[6]。氢键的影响非常明显, 例如, 比较含不同组分的氯铝酸盐的粘度发现^[15], 当 $x(\text{AlCl}_3) < 0.5$ 时, 随着 AlCl_3 的减少离子液体的粘度会随之增加, 这是由于咪唑阳离子中氢原子和碱性氯原子之间形成氢键的结果。然而, 当 $x(\text{AlCl}_3) > 0.5$ 时, 在酸性混合离子液体中, 由于较大阴离子 AlCl_4^- 和 Al_2Cl_7^- 等的存在, 使形成的氢键较弱, 粘度自然较低^[14]。另外, 比较含 $[\text{BMIM}]^+$ 阳离子的不同疏水离子液体的粘度发现, 氢键和范德华力的相互作用决定离子液体的粘度^[6] (见表 3)。从 $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$ 到 $[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]^-$ 、从 $[\text{CF}_3\text{CO}_2]^-$ 到 $[\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2]^-$, 离子液体的粘度有明显增加, 这是因为含 $[\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]^-$ 和 $[\text{C}_3\text{F}_7\text{CO}_2]^-$ 的离子液体中更强的范德华力导致了离子液体的粘度更大。将 $[\text{BMIM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$ 和 $[\text{BMIM}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ 的粘度进行比较发现, 虽然含 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 的离子液体有更强的范德华力, 但其粘度并不大, 这是因为较弱的氢键抵消了由范德华力引起的粘度增加^[6]。

阳离子的结构也影响离子液体的粘度。 $[\text{EMIM}]^+$ 中侧链短小, 活动性强, 由其组成的离子液体粘度相对较低。而含更长烷基链或氟化烷基链的离子液体粘度较大, 这是因为更强的范德华力作用的结果^[6]。表 3 的粘度数据表明, 离子液体的粘度比一般有机溶剂的粘度高 1~2 个数量级。

2.7 导电性和电位窗

离子液体的离子导电性是其电化学应用的基础。离子液体的室温离子电导率一般在 10^{-3} S/cm 左右, 其大小与离子液体的粘度、分子量、密度以及离子大小有关^[6]。其中粘度的影响最明显, 粘度越大, 离子导电性越差。相反, 密度越大, 导电性越好。应该注意离子大小和重量的影响, 尽管 $[\text{EMIM}][\text{CF}_3\text{CO}_2]$ 比 $[\text{EMIM}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ 的密度低且粘度相近, 但由于 $[\text{EMIM}][\text{CF}_3\text{CO}_2]$ 的阴离子小且分子量小而使其导电性更好^[6]。

离子液体电化学稳定电位窗口对其电化学应用也非常重要。电化学稳定电位窗就是离子液体开始发生氧化反应的电位和开始发生还原反应的电位的差值。大部分离子液体的电化学稳定电位

表 3 含 $[\text{BMIM}]^+$ 阳离子的不同离子液体的粘度^[6]

Tab. 3 Viscosity of the ionic liquids with $[\text{BMIM}]^+$ cation^[6]

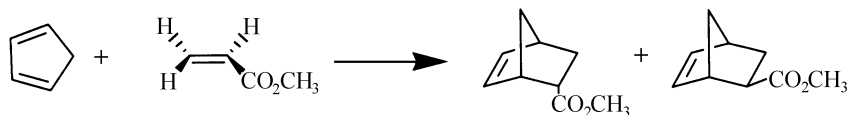
离子液体	粘度/cP
$[\text{BMM}][\text{CF}_3\text{SO}_3]$	90
$[\text{BMIM}][\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3]$	373
$[\text{BMIM}][\text{CF}_3\text{COO}]$	73
$[\text{BMIM}][\text{C}_3\text{F}_7\text{COO}]$	182
$[\text{BMIM}][(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$	52

窗为 4V 左右,这与一般有机溶剂相比是比较宽的,这也是离子液体的优点之一。离子液体的氧化电位与阴离子有关,一般在约 2V(相对 I^-/I_3^-);还原电位因阳离子的不同而有差异,如 1,3-二烷基咪唑的还原电位与其 2 位上的 H 的酸性相关^[6]。

3 离子液体的应用

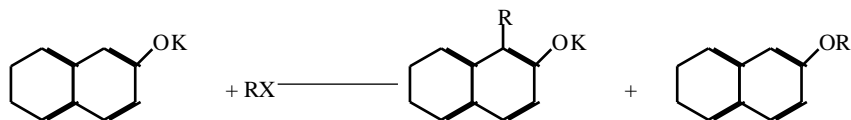
3.1 有机合成和聚合反应的溶剂

3.1.1 Diels-Alder 反应 Diels-Alder 反应在有机合成化学上是一个非常有用的碳-碳结合反应。比较典型的反应是环戊二烯与甲基丙烯酸甲酯的反应(见下式),往往得到的是外型 and 内型产品的混合物。

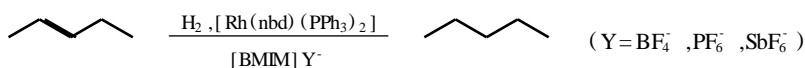


研究证实,溶剂的极性影响产品的内型/外型选择性,在极性溶剂中容易得到内型产品^[16]。这被解释为非极性反应物与极性溶剂之间的憎溶剂相互作用产生“内压”,促使反应物在“溶剂空腔”中充分接触,从而活化了生成更具极性的内型产品的反应^[17]。离子液体作为极性溶剂,对 Diels-Alder 反应必定有显著的影响。Fischer 等^[17]在 $[BMIM]BF_4$ 、 $[BMM][CF_3SO_3]$ 等离子液体中研究了 this 反应,反应的确趋向于得到内型产物,而且反应速度较快。Lee 使用氯铝酸盐离子液体为溶剂和催化剂研究了 Diels-Alder 反应,反应速率、立体选择性和产率都远远优于在传统的极性和非极性溶剂中的反应^[18]。

3.1.2 烷基化反应 两可亲核试剂吡啶或 2-萘酚的烷基化反应通常是先用碱进行处理,然后与卤代烃反应(见下式)。杂原子上的区域选择性烷基化反应即 *o*-烷基化反应与所用的溶剂有关,通常使用偶极非质子溶剂如 DMF、DMSO 等。尽管这类溶剂能加速碳原子上的亲核取代反应,但它们沸点高、热稳定性差、气味大,而且与水 and 有机相混溶使产物难以分离。Seddon 等^[19]利用离子液体溶剂研究了两可亲核试剂吡啶或 2-萘酚的烷基化反应,方法简单、产品易分离,杂原子上的区域选择性烷基化反应产率在 90% 以上,而且溶剂可回收再利用,显示了离子液体作为烷基化反应溶剂的潜力。



3.1.3 氢化反应 将离子液体用于氢化反应始于 1995 年,de Souza 等^[20]在 $[BMIM]BF_4$ 中研究了 Rh 催化的环己烯氢化。Chauvin 等^[21]用含弱配位阴离子 (PF_6^- 、 BF_4^- 、 SbF_6^- 等)的离子液体溶解阳离子复合物 $[Rh(nbd)(PPh_3)_2]PF_6$ (nbd 为降冰片二烯),形成离子催化剂溶液,然后在其中研究了 1-戊烯的氢化反应(见下式),反应速率比在普通溶剂中快几倍,而且所用的离子催化剂溶液能被重复使用。

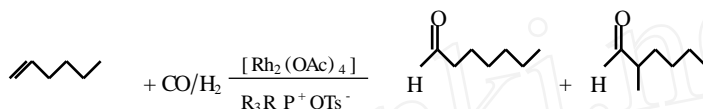


芳烃的氢化一直是化工行业中的重要问题,特别是柴油的氢化,主要使用多相催化技术。Wellton 等^[19]利用离子液体的溶解特性,发展了 $[BMIM]BF_4 [H_4Ru(\eta^6\text{-arene})]BF_4$ 双相系统催化氢化

苯、甲苯等芳烃,尽管对转化率没有太大影响,但产品易分离、易纯化,且不会引起交叉污染。

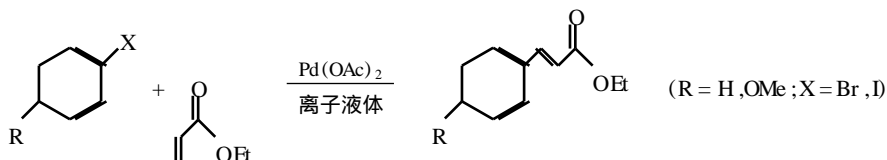
3.1.4 氧化反应 Song 和 Roh 最近的研究结果^[23]证实了离子液体在选择性氧化反应上的应用也有其优势。他们在[BMIM]PF₆和CH₂Cl₂混合溶剂中研究了2,2-二甲基苯并吡喃与手性Mn³⁺复合催化剂的环氧化反应,发现当把离子液体加入到有机溶剂中时,催化剂的活性有明显提高。在离子液体存在下,2h后的转化率为86%;不加离子液体时6h后才能达到86%的转化率。而且,使用离子液体溶剂可使催化剂容易循环使用而不需任何修饰,用水洗去有机相,用己烷提取产物,离子催化剂溶液就可恢复再利用。近来有研究表明,一些离子液体在强氧化性的发烟硫酸中稳定^[81],因此,进一步在离子液体中研究氧化反应将很有前景。

3.1.5 羰基化反应和酯化反应 早在1972年,Parshall^[24]就研究了在四乙胺三氯锡酸盐中乙烯的羰基化反应。1995年,Chauvin等^[21]研究了在离子液体如[BMIM]PF₆中铑催化的羰基化反应。近来,Karodia等^[7]在膦盐中研究了铑催化1-己烯的羰基化(见下式)。他们利用高熔点离子液体在室温下从固态催化剂介质中“倾出”有机产品,然后在离子液体熔点以上重新加热,催化剂能被重新利用且有相同活性。



Monteiro等^[25]在离子液体中研究了铑催化的苯乙烯及其衍生物酯化反应。在[BMIM]BF₄/环己烷双相系统中,苯乙烯、异丙醇和一氧化碳反应生成2-异丙基丙酸苯酯,所得产品产率高,区域选择性好,分离简便。

3.1.6 Heck反应 Heck反应也是有机合成化学上重要的碳-碳结合反应,通常是在少量铑催化剂作用下,由烯烃与卤代芳烃或芳香醛反应生成芳香烯烃(见下式)。Hermann等^[26,27]用非水离子液体代替传统分子溶剂进行了广泛的Heck反应研究,证实了离子液体溶剂比普通有机溶剂有明显的优点。Seddon等^[28]在三相系统[BMIM]PF₆/水/己烷中进行了Heck反应的研究,所用的催化剂留在离子液体中,可以循环使用,而产品溶解在有机层内,反应形成的副产物被提取到水相中,容易分离。



3.1.7 聚合反应 聚合反应中用离子液体为溶剂研究最多的是Ziegler-Natta催化聚合和过渡金属Ni或Pd复合物催化的-烯烃低聚反应。例如,在离子液体[EMIM]Cl/AlCl₃中,用Cp₂TiCl₂为催化剂,AlCl₃·xR_x(R=Me,Et)为共催化剂,实现了Ziegler-Natta催化的乙烯聚合反应^[14]。Dupont等^[29]将Pd()复合物溶于[BMIM]型离子液体中,实现了1,3-丁二烯选择性二聚反应,这是一个典型的两相催化反应,选择性为100%,产物分离简便。

离子液体也可用于电化学聚合反应中,Osteryoung等^[30]在离子液体[EMIM]Cl/AlCl₃中通过电化学方法将苯聚合为聚对苯(PPP)膜,并且研究了聚对苯膜在离子液体中的电化学特性。后来,Arnautov^[31]尝试用BuPyCl/AlCl₂(OC₂H₅)离子液体代替传统的氯铝酸盐离子液体实现了聚对苯的电化学合成。

最近,Seddon领导的研究小组在咪唑类离子液体(如[BMIM]PF₆)中研究了Cu()催化的甲基丙烯酸甲酯(MMA)的活性自由基聚合^[32],将N-丙基-2-吡啶甲亚胺与CuBr按1:1的物质的量之比

加入到 [BMM]PF₆ 中, 室温下形成深棕色均相溶液, 用 2-溴异丁酸酯为引发剂, 反应在 70 °C 下 90min 后转化率为 87%, 聚合反应速度比在非极性溶剂中快。Cu() 催化剂易溶于 [BMM]PF₆ 中, 却与有机溶剂如甲苯不混溶, 因此可用甲苯洗涤提取 PMMA 产品, 催化剂留在离子液体层中可被重复使用。

3.2 分离提纯技术

分离提纯回收产物一直是合成化学的难题, 用水提取分离只适用于亲水产物的, 蒸馏技术也不适宜于挥发性差的产物, 使用有机溶剂又会引起交叉污染。现在, 全世界每年的有机溶剂消耗达 50 亿美元, 对环境及人体健康构成极大威胁。随着人们环境保护意识的提高, 在全世界范围内对绿色化学的呼声越来越高, 传统的溶剂提取技术亟待改进。因此, 设计安全的、环境友好的分离技术显得越来越重要。离子液体具有其独特的理化性能, 非常适合作为分离提纯的溶剂。尤其是在液-液提取分离上, 离子液体能溶解某些有机化合物、无机化合物和有机金属化合物, 而同大量的有机溶剂不混溶, 其本身非常适合作为新的液-液提取的介质^[33]。研究发现, 非挥发性有机物可用超临界 CO₂ 从离子液体中提取, CO₂ 溶在液体里促进提取, 而离子液体并不溶解在 CO₂ 中, 因此可以回收纯净的产品^[34]。最近研究发现离子液体还可用于生物技术中的分离提取, 如从发酵液中回收丁醇, 蒸馏、全蒸发等方法都不经济, 而离子液体因其不挥发性以及与水的不混溶性非常适合于从发酵液中回收丁醇^[35]。

3.3 电化学研究

离子液体是完全由离子组成的液态电解质。20 年前, Osteryoung 等就在离子液体中进行了电化学研究^[36], 后来的研究展现了离子液体宽阔的电化学电位窗、良好的离子导电性等电化学特性, 使其在电池、电容器、晶体管、电沉积等方面具有广泛的应用前景。

离子液体用作电解液的缺点是粘度太高, 但只要混入少量有机溶剂就可以大大降低其粘度, 并提高其离子电导率, 再加上其高沸点、低蒸气压、宽阔的电化学稳定电位窗等优点, 使其非常适合用于光电化学太阳能电池的电解液^[37]。锂离子电池一直被认为是具有吸引力的能源而被广泛应用, 鉴于安全和稳定性的考虑, 人们一直在寻求具有高的锂离子导电性的固体电解质材料。MacFarlane 等设计出新型离子液体为塑晶网络, 再将锂离子掺杂其中, 由于这种晶格旋转无序性且存在空位, 锂离子可在其中快速移动, 导电性好, 使离子液体在二次电池上的应用很有前景^[38]。

电化学电容器作为高功率和高循环寿命电能储存装置受到广泛关注。其中, 含非水电解液的电化学电容器有更大的电化学稳定性, 能提供更大的能量储存。将离子液体与有机溶剂碳酸酯共溶优化的电解液导电性高 (> 20 mS/cm), 电化学电位窗宽 (> 3.5V), 盐浓度高 (> 1mol L⁻¹), 双层电容量大 (> 120 F/g, 活性碳电极), 非常适合用于电化学电容器的电解液^[39,40]。

尽管水溶液和有机电解质是电沉积技术上的常用电解液, 但是离子液体因其优异的电化学特性显示了其作为电沉积的电解液的潜力。例如, 过渡金属-铝合金因其优异的结构、抗腐蚀性和磁特性而成为一类重要的材料, 近几年来, 人们陆续成功的制备了 Al-Co、Al-Ni、Al-Cu、Al-Mn、Al-Cr 等合金, 并且可以通过控制沉积电压来调节合金的组成^[41]。纯金属或合金的电沉积需要比铝更负的还原电压, 在等量的 ZnCl₂-[EMIM]Cl 中可电沉积得到纯锌, 在 SnCl₂-NbCl₅-[EMIM]Cl 中可电沉积得到 Nb-Sn 合金^[41]。另外, 稀土金属和半导体金属均可在离子液体中电沉积得到某些优异的结构。

最近, 有人将离子液体沉积在电极上以修饰电极, 并进行了电化学研究, 观察到水溶液中的离子可选择性地分配进离子液体, 因此, 可将离子液体用于阴离子定量检测的电分析上^[42]。笔者实验室也在离子液体 [BMM]PF₆ 中对 MEH PPV 进行了电化学研究, 发现对阴离子的扩散控制了 P-型

掺杂反应,表明离子液体可以用在电致发光电化学池(LEC)上^[43]。

符号与缩略语:

[BMIM]⁺: 1-丁基-3-甲基咪唑阳离子; [EMIM]⁺: 1-乙基-3-甲基咪唑阳离子; [MMIM]⁺: 1,3-二甲基咪唑阳离子; PMMA: 聚甲基丙烯酸甲酯; MEH-PPV: 聚[2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-苯撑乙烯]; LEC: 电致发光电化学池

参 考 文 献

- [1] Seddon K R. J. Chem. Biotechnol. , 1997 , 68 : 351 ~ 356.
- [2] Sugden S, Wilkins H. J. Chem. Soc. , 1929 , 1291 ~ 1298.
- [3] Wilkes J S, Zaworotko M J. J. Chem. Soc. Commun. , 1992 , 965 ~ 967.
- [4] Welton T. Chem. Rev. , 1999 , 99 : 2071 ~ 2083.
- [5] Hirao M, Sugimoto H, Ohno H. J. Electro Chem. Soc. , 2000 , 147 (11) : 4168 ~ 4172.
- [6] Bonhote P, Dias A P, Papageorgiou N et al. Inorg. Chem. , 1996 , 35 : 1168 ~ 1178.
- [7] Karodia N, Guise S, Newlands C et al. Chem. Commun. , 1998 , 2341 ~ 2342.
- [8] Wasserscheid P, Keim W. Angew. Chem. Int. Ed. , 2000 , 39 : 3772 ~ 3789.
- [9] Tait S, Osteryoung R A. Inorg. Chem. , 1984 , 23 : 4352 ~ 4360.
- [10] Abdul-Sada A A K, Greenway A M, Seddon K R et al. Org. Mass. Spectrom , 1993 , 28 : 759 ~ 765.
- [11] Stegemann H, Rhode A, Reiche A et al. Electrochim. Acta. , 1992 , 37 : 379 ~ 383.
- [12] Quarmby I C, Mantz R A, Goldenberg L M et al. Anal. Chem. , 1994 , 66 : 3558 ~ 3561.
- [13] Quarmby I C, Osteryoung R A. J. Am. Chem. Soc. , 1994 , 116 : 2649 ~ 2650.
- [14] Ma M, Johnson K E. J. Am. Chem. Soc. , 1995 , 117 : 1508 ~ 1513.
- [15] Fannin A A, Floreani D A, King L A et al. J. Phys. Chem. , 1984 , 88 : 2614 ~ 2621.
- [16] Berson J A, Hamlet Z, Mueller W A. J. Am. Chem. Soc. , 1962 , 84 : 297 ~ 304.
- [17] Fischer T, Sethi A, Welton T et al. Tetrahedron Lett. , 1999 , 40 : 793 ~ 796.
- [18] Lee C W. Tetrahedron Lett. , 1999 , 40 : 2461 ~ 2464.
- [19] Earle M J, McCormac P B, Seddon K R. Chem. Commun. , 1998 , 2245 ~ 2246.
- [20] Suarez P A Z, Dullius J E L, Einloft S et al. Polyhedron. , 1996 , 15 : 1217 ~ 1219.
- [21] Chauvin Y, Mussmann L, Oliver H. Angew. Chem. Int. Ed. Engl. , 1995 , 34 : 2698 ~ 2700.
- [22] Dyson P J, Ellis D J, Welton T et al. Chem. Commun. , 1999 , 25 ~ 26.
- [23] Song C E, Roh E J. Chem. Commun. , 2000 : 837 ~ 838.
- [24] Parshall G W. J. Am. Chem. Soc. , 1972 , 94 : 8716 ~ 8719.
- [25] Zim D, de Souza R F, Dupont J et al. Tetrahedron Letters , 1998 , 39 : 7071 ~ 7074.
- [26] Herrmann W A, Bohm V P W. J. Organomet. Chem. , 1999 , 572 : 141 ~ 145.
- [27] Bohm V P W, Herrmann W A. Chem. Eur. J. , 2000 , 6 : 1017 ~ 1025.
- [28] Carmichael A J, Earle M J, Seddon K R et al. Org. Lett. , 1999 , 1 : 997 ~ 1000.
- [29] Silva S M, Suarez P A Z, Dupont J et al. Polymer Bulletin , 1998 , 40 : 401 ~ 405.
- [30] Goldenberg L M, Osteryoung R A. Synthetic Metals , 1994 , 64 : 63 ~ 68.
- [31] Arnautov S A. Synthetic Metals , 1997 , 84 : 295 ~ 296.
- [32] Carmichael A J, Haddleton D M, Seddon K P et al. Chem. Commun. , 2000 , 1237 ~ 1238.
- [33] Huddleston J G, Willauer H D, Rogers R D et al. Chem Commun. , 1998 , 1765 ~ 1766.
- [34] Blanchard L A, Hancu D, Beckman E J et al. Nature , 1999 , 399 : 28 ~ 29.
- [35] Fadeev A G, Meagher M M. Chem. Commun. , 2001 , 295 ~ 296.
- [36] Robinson J, Osteryoung R A. J. Am. Chem. Soc. , 1979 , 101 : 323 ~ 327.
- [37] Papageorgiou N, Athanassov Y, Grätzel M et al. J. Electrochem. Soc. , 1996 , 143 : 3099 ~ 3108.
- [38] MacFarlane D R, Huang J H, Forsyth M. Nature , 1999 , 402 : 792 ~ 794.
- [39] McEwen A B, McDevitt S F, Koch V R. J. Electrochem. Soc. , 1997 , 144 : L84 ~ L86.
- [40] McEwen A B, Ngo H L, Goldman J L et al. J. Electrochem. Soc. , 1999 , 146 (5) : 1687 ~ 1695.
- [41] Ito Y, Nohira T. Electrochim. Acta. , 2000 , 45 : 2611 ~ 2622.
- [42] Wadhawan J D, Schröder U, Dupont J et al. J. Electroanal. Chem. , 2000 , 493 : 75 ~ 83.
- [43] Yang C H, He G F, Li Y F et al. Chin. Chem. Lett. , 2000 , 11 : 919 ~ 920.