高压物理学报
CHINESE JOURNAL OF HIGH PRESSURE PHYSICS

第 28 卷 第 1 期
2014 年 2 月

高 压 物 理 学 报
CHINESE JOURNAL OF HIGH PRESSURE PHYSICS

Vol. 28, No. 1
Feb., 2014

文章编号：1000-5773(2014)01-0001-10

超高压条件下室温离子液体结构和性质的研究进展*

苏 磊

（郑州轻工业学院高压科学与技术研究中心，河南郑州 450002）

摘要：室温离子液体作为一种超级绿色溶剂，在工业化生产中具有极其广阔的应用前景。探讨室温离子液体在超高压等极端条件下的结构和性质之间的内在联系，阐明室温离子液体结晶固化机制，不但是离子液体这种特殊物质的基础研究问题，同时其结果也将直接使离子液体的应用研究获得收益。在对室温离子液体的研究现状进行综合分析的基础上，着重概述了超高压等极端条件下室温离子液体结构和性质的研究进展、潜在应用和发展方向，以期有助于今后室温离子液体的研究和应用。

关键词：高压；室温离子液体；结构；性质

中图分类号：O521.2 **文献标志码**：A

doi：10.11858/gywlxb.2014.01.001

1 引 言

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的由离子构成的物质，也称室温熔融盐，简称离子液体。离子液体的主要特点是：低挥发性、低熔点、宽液程、较强的静电场、较宽的电化学窗口、良好的导电及导热性、良好的透光性及高折光率、高热容、高稳定性、选择性溶解力。由于其液程宽，对很多物质有良好的溶解性和低挥发性，因此离子液体被看作是一种新的绿色溶剂，并成为化学工程、电化学和生物技术等领域的研究热点之一。更重要的是，通过选择适当的阴离子或微调阳离子的烷基链，可以改善离子液体的物理性质和化学性质，鉴于这种可调控性，离子液体被称为“绿色设计者溶剂”[1]。作为一种超级绿色溶剂，室温离子液体在科学研究和工业应用方面都具有非常大的潜力，关于其凝聚态结构和性质的基础研究是应用研究的最基本信息，具有非常重要的意义。目前，有关室温离子液体的结构和性质研究已经有部分综述工作[2-4]，然而，这些工作大多集中于常压条件下室温离子液体的结构和性质，对超高压条件下离子液体的结构和性质的研究相对较少。因此，本综述着重对超高压等极端条件下离子液体的结构和性质研究进行归纳总结，以期对后续研究工作有所启发。

2 室温离子液体的研究现状及发展动态

离子液体的研究大体可分为两个阶段：(1) 1992 年以前的研究主要集中于氯代铝酸盐类离子液体，这类离子液体对空气中的水分较为敏感，易于水解，需要无氧无水操作，使用条件较为苛刻，因而限制了其开发和应用；(2) 近年来所进行的研究主要集中在对空气和水不敏感的非氯代铝酸盐类离子液体体

* 收稿日期：2013-12-17；修回日期：2014-01-30

基金项目：国家自然科学基金(21273206)；河南省高等学校青年骨干教师资助计划项目(2010GGJS-110)

作者简介：苏 磊(1977—)，男，博士，教授，主要从事高压物理及物理化学研究. E-mail：leisu2050@gmail.com

© 2014 Institute of Fluid Physics, China Academy of Engineering Physics

系。1914年,Walden[5]合成出最早的室温离子液体硝酸乙基铵,然而这类离子液体对空气中的水分较为敏感,易于水解。直到1992年,Wikes等人[6]合成出低熔点、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之后,离子液体的研究才开始迅速发展,并相继开发出多系列的离子液体。这些离子液体主要是通过一定的二烷基咪唑阳离子($EMIM^+$、$BMIM^+$)和一些阴离子(如BF_4^-、PF_6^-)组合而成,其物理性质和电化学性质类似于$AlCl_3$体系室温离子液体,但不像氯化铝体系那样对水和空气敏感,因此得到广泛开发和应用。到目前为止,从全球领域来看,离子液体研究是当今众多研究领域中的一大热点,涉及面很广,主要研究内容包括:(1)离子液体中的有机化学反应;(2)离子液体中生物催化或有机金属催化;(3)离子液体与其它溶剂的相容性以及在分离中的应用;(4)离子液体中合成无机纳米材料、纳米金属和其它特殊形态的材料;(5)离子液体中的离子交换和传输、电子传输及其在锂电池、燃料电池和太阳能电池中的应用;(6)离子液体的非均匀结构、粘度、玻璃化转变和结晶过程[7-8]。从国内领域来看,上述各方向的研究都很活跃。中国科学院化学研究所的韩布兴课题组[9]较早开始从事离子液体研究,并取得了非常突出的成果,研究方向包括离子液体及其它体系的相图、热力学性质,以及利用离子液体进行自组装和材料合成等;中国科学院兰州化学物理研究所的邓友全课题组[10]很早地开始从事离子液体的合成和性能表征,并在离子液体的应用和基础研究方面取得了优异成绩;中国科学院过程工程研究所的张锁江课题组[11]以离子液体非常规绿色介质为核心,开展了离子液体的分子设计、规模制备和清洁工艺的系统研究;清华大学、长春应用化学研究所、上海交通大学和厦门大学的研究范围也非常广泛,包括材料合成和生物反应等[12];中国科学技术大学、南开大学、山东大学和上海硅酸盐研究所等在材料合成与离子液体的自组装方面做出了非常独特的工作[13-14];天津大学的Zhao等人[15]详细研究了离子液体在提取方面的应用;浙江大学和北京化工研究所的Wang等人开展了离子液体结构方面的计算机模拟[16];河南科技大学的王键吉课题组[17]针对离子液体的毒性等进行了深入的研究。

总体来说,近年来,国内外已发表的工作主要集中在离子液体的应用研究方面,对离子液体的凝聚态结构和性质研究相对较少[18]。实际上,在离子液体研究初期,基于降低离子盐熔点的目的,凝聚态结构和相变自然成为离子液体研究的中心工作[1]。英国的Seddon课题组[7]发现,当碳链大于12时,咪唑类离子液体在一定温度范围内呈现液晶有序。随后,发现更多的离子液体存在热致液晶相,Binnemans[8]专门以“离子液晶”为题撰写了综述文章。与英国的Seddon课题组合作,美国的Rogers课题组讨论了1-丁基-3-甲基咪唑卤素盐([Bmim][X](X=Cl或Br))的不同晶型及形成的物理机制[19]。英国的Gordon课题组和意大利的Triolo课题组利用热分析、拉曼光谱和广角X射线散射等方法,研究了离子液体结构随温度的变化[20]。中国科学技术大学的李良彬课题组[21]用原位小角和广角X射线散射,研究了离子液体结晶、各相的热力学稳定性。中国科学院上海应用物理研究所的徐洪杰和吴国忠联合小组[22]利用同步辐射X射线精细结构分析方法,成功地对室温下离子液体的原子内部精细结构进行了测定,表明同步辐射在离子液体结构研究中的重要性。

3 超高压下室温离子液体结构研究

日本防卫大学的Takekiyo课题组[23-25]在离子液体的高压拉曼光谱方面做了很多探索性工作。他们首先研究了1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([Bmim][PF_6])在高压下的拉曼光谱变化,发现随着压致结晶相变的发生,对应于丁基链NCCC中的邻位交叉式构象的拉曼峰(590 cm^{-1})相对强度增加,而对应于反式构象的拉曼峰(610 cm^{-1})相对强度减弱,因此,[Bmim][PF_6]的压致相变增加了丁基链的邻位交叉式构象[23]。接着,他们又研究了不同压强和温度条件下1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([Bmim][BF_4])的拉曼光谱变化,发现随着压力的增强,烷基链中CH伸缩振动的光谱变化比咪唑环上CH伸缩振动的光谱变化大,表明烷基链周围的环境发生了较大的扰动;同时,在常压下当温度降至113 K时,[Bmim][BF_4]并未结晶,而是形成了玻璃态,这种玻璃态的拉曼光谱与液态光谱十分相似[24]。Takekiyo课题组[25]还进一步研究了1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([Emim][BF_4])和[Bmim][BF_4]构象的高压稳定性,结果表明:高压下烷基链中CNCC的构象稳定性与咪唑环上烷基链

的长度有关;相比于[Bmim]$^+$,[Emim]$^+$中 CNCC 构象受压强的影响较大,高压下[Emim]$^+$中的反式构象占主导地位,而[Bmim]$^+$在高压下更倾向于邻位交叉式-反式(Gauche-Anti,GA)构象。

中国台湾国立东华大学的张海舟课题组[26-29]利用高压红外光谱,详细研究了离子液体溶液体系的氢键相互作用。高压下样品的红外光谱将发生变化,主要是由于高压使化合物的密堆积增大,分子间距缩小,分子间作用力增强,从而导致化合物的空间结构发生变化;同时,高压使分子内的化学键长度缩短,力常数增大,反映在红外光谱上就是谱带的"蓝移"。他们利用高压红外光谱,研究了离子液体[Bmim]Cl/重水([Bmim]Cl/D_2O)体系中烷基 C—H 与咪唑 C—H 的结构特点。随着水的大量加入,烷基 C—H 和咪唑 C—H 的振动频率均发生蓝移,表明在富水区离子液体的烷基链和咪唑与水分子之间有氢键作用,形成烷基 C—H 。研究表明:随着压力的增加,烷基 C—H 振动峰单调地蓝移(主要是由压致排斥造成的),咪唑环上的 C—H 振动峰先蓝移后红移,可能是由于咪唑环上的 C—H 更容易与水形成 C—H…O,而且这种作用随着压力的增加而增强[26-27]。张海舟课题组还用高压红外光谱研究了离子液体/水(甲醇)混合物中离子聚集结构的改变状态,证实了在高浓度的混合溶液中,离子液体形成了团簇结构,因此在体系中存在团簇内部的非极性区与外部的极性区。同时,红外伸缩吸收峰的变化表明:在混合溶液中存在两种状态的 O—H ,即自由状态的 O—H 及与离子液体形成氢键的 O—H 。随着压力的增大,离子液体/水体系中具有自由状态的 O—H 将向键合状态的 O—H 转变,而离子液体/甲醇体系中自由状态的 O—H 基本保持稳定[28]。他们还发现,随着水分子的加入,体系中形成了咪唑环 C—H 与水之间的氢键作用,从而削弱了阴、阳离子之间的氢键作用,因此 C—H 的振动频率随着压力呈非单调变化[29]。此外,张海舟课题组[30-31]还研究了高压下[Bmim][X](X=Cl 或 Br)的构象变化,研究表明:常压下[Bmim]Br 对应于[Bmim]Cl 的 GA 构象,当压强达到 2.3 GPa 时,仍然处于 GA 构象;常压下[Bmim]Cl 处于过冷的液态,是 GA 和 AA(Anti-Anti)构象共存,在压强从常压增加到 0.9 GPa 的过程中,GA 构象的光谱强度逐渐减弱,当压强达到 1.5 GPa 时,形成一种新的高压相,该高压相产生于混乱的 GA 构象。

意大利的 Russina 等人[32]研究了高压(约 1 000 MPa)和高温(约 100 ℃)条件下 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([Bmim][PF_6])的高压相图,首次实验证实了[Bmim][PF_6]在高压下存在两个结晶相,并且这两个结晶相与该离子液体在常压下的晶相一致,分析认为是由烷基链的不同构象所导致;同时,拉曼频移随压强的变化表明,在常温下当压强约为 50 MPa 时,[Bmim][PF_6]的结构发生变化。

本课题组在前人关于温致离子液体结晶固化研究的基础上,采用原位高压差热分析方法,研究了室温离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([Emim][PF_6])和[Bmim][PF_6]在 1 GPa 压力下的高压相图,并用广角 X 射线散射方法,探讨了[Emim][PF_6]可能出现的高压新相[33];进而,利用原位拉曼光谱技术,研究了室温离子液体[Bmim][PF_6]在高压、低温等极端条件下的凝聚态结构、结晶过程(见图 1)等,首次提出一种室温离子液体的高压回收方法[34]。为了进一步深入了解室温离子液体这种特殊超级绿色材料的内在结构,在上述两种常见室温离子液体的高压相行为研究基础上,本课题组又详细讨论了高压下[Bmim][BF_4]不同相态的形成及物理机制,详细分析了高压下其凝聚态结构、相变等信息(见图 2),为室温离子液体的基础研究及应用提供进一步详实的参考依据[35]。

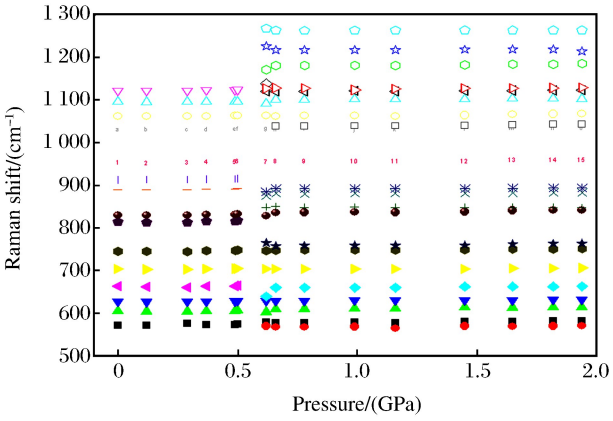

图 1　高压下室温离子液体[Bmim][PF_6]的结晶过程[34]

Fig. 1　*In situ* crystallization of low-melting ionic liquid [Bmim][PF_6] under high pressure[34]

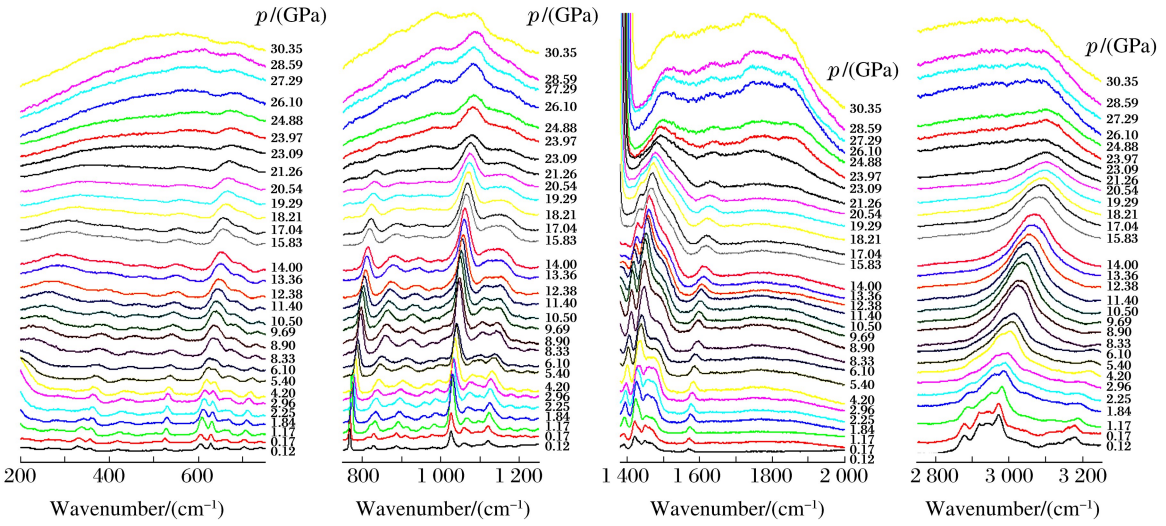

图 2 高压下室温离子液体[Bmim][BF_4]的多相态变化过程[35]

Fig. 2 *In situ* observation of multiple phase transitions in low-melting ionic liquid [Bmim][BF_4] under high pressure[35]

4 超高压下室温离子液体性质研究

4.1 熔 点

熔点是评价离子液体特性的一个关键参数。普遍认为,离子的空间对称性差是离子液体具有低熔点的主要原因;当离子处于不对称时,离子难以规则地堆积,因而不能形成晶体,导致熔点下降[36]。实际上,在离子液体研究初期,由于研究的目的是降低离子盐的熔点,因此凝聚态结构和相变自然是研究中心。但是,当制备低熔点室温离子液体的方法成熟后,更深一步的研究开始滞后。离子液体分子极不对称,电荷分布非局域和离子间强库仑相互作用,这些特性让离子液体非常特殊,其有序和无序化转变可能不同于一般物质,让极不对称的离子液体排列成三维有序极富挑战。

在高压条件下,室温离子液体是如何排列的?有研究者从固态和液态结构组织转变的角度进行了解释。大多数的离子液体从晶态转变到液态时一般只有 10%~15%的体积扩张,由于体积随着原子(或离子)间距立方的变化而变化,因此熔化后相对较小的体积增长要求液态中原子(或离子)间距不能像固态那样有很显著的变化。该观点在对液体的大量分析中得到了证实,它们不同于 NaCl[37] 和 SiO_2[38]。既然在进行物态转变时离子间距的变化很小,那么需要的能量必然很低,这也可以解释为什么很多离子液体的熔点较低。

高压下室温离子液体的熔点将如何变化?本课题组选取化学反应中应用广泛而且物理化学性质非常稳定的两种离子液体[Bmim][PF_6]和[Emim][PF_6]作为出发原料,采用高压差热分析装置,详细研究了 1.0 GPa 以内的高压相图及高压结晶行为,如图 3、图 4 所示。可以看出:随着压力的增加,固-液平衡线明显上升,说明随着压力的增加,固相[Bmim][PF_6]的热稳定性呈提高趋势;就热稳定性而言,随着压力的增加,固相[Emim][PF_6]的热稳定性也呈提高趋势。此外,从[Emim][PF_6]的高压相图和高压结晶行为推测,高压下[Emim][PF_6]还可能存在一个中间相[33]。

4.2 粘 度

室温离子液体的粘度 η 由其氢键及范德华作用力的强度决定。与传统的有机溶剂相比,室温离子液体的粘度高 1~3 个数量级。阳离子的结构对离子液体粘度的影响较大,也主要归因于氢键和范德华力。在阴离子相同的情况下,随着阳离子取代烷基链长的增加,离子液体的粘度也相应增大,室温 25 ℃下,$\eta_{[Emim][BF_4]}$(36.93 mPa·s)<$\eta_{[Bmim][BF_4]}$(99.20 mPa·s)<$\eta_{[Hmim][BF_4]}$(190.92 mPa·s)[39]。由于[Emim]$^+$中的侧链短小,活动性强,因此由其组成的离子液体的粘度相对较低;而对于含更长烷基链

或氟化烷基链的离子液体,更强的范德华力使其粘度较大。

日本的 Kometani 课题组[40]以 9-(2,2-二氰乙烯基)久洛啶(DCVJ)作为荧光探针,利用时间分辨荧光光谱仪和多窗口高压腔,测定了常压到 300 MPa 的压力范围内[Bmim]Br、[Bmim]Cl、[Bmim]I、[Bmim][PF_6]、[Bmim][BF_4]等几种室温离子液体的微粘度,指出:当所研究体系处于均一状态时,体系的微粘度和宏观粘度是一致的。最后,得到了这几种室温离子液体的压力-粘度曲线,发现它们的粘度与压力遵守经验公式 $\eta = A\exp(Bp)$,其中 p 为压力,A、B 为经验常数。此外,该课题组还利用高压光谱技术,研究了这几种室温离子液体的溶剂化性质,得到了压力与溶剂化显色参数(π^*,β)的关系,并发现:对于咪唑类阳离子和多原子阴离子,溶剂化显色参数(π^*,β)是不灵敏的,而对于单原子的阴离子,溶剂化显色参数(π^*,β)是灵敏的。

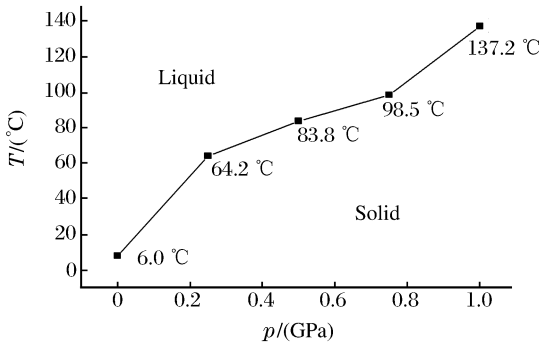

图 3　[Bmim][PF_6]在 0～1.0 GPa 压力下的 p-T 相图[31]

Fig. 3　p-T phase diagram of ionic liquid [Bmim][PF_6] under high pressure up to 1.0 GPa[31]

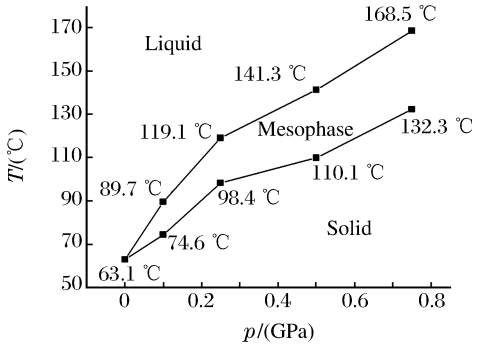

图 4　[Emim][PF_6]在 0～1.0 GPa 压力下的 p-T 相图[31]

Fig. 4　p-T phase diagram of ionic liquid [Emim][PF_6] under high pressure up to 1.0 GPa[31]

4.3　密度和声速

葡萄牙的 de Azevedo 等人[41]详细研究了压力对室温离子液体[Bmim][BF_4]、[Bmim][PF_6]等体系的热物理和热动力学性质的影响,得到了高压下离子液体的密度数据(见图 5(a)),并首次给出了高压下离子液体的声速(见图 5(b)),进一步获得了其它热力学参数,其中密度测试的温度、压力范围分别为 298～333 K 和 0.1～60 MPa;声速测试的温度、压力范围分别为 283～323 K 和 0.1～150 MPa。研究结果表明,随着阴离子尺寸的增大($[BF_4]^- < [PF_6]^-$),密度相应地增加,声速却减小。这看起来与我们普遍认为的声速随密度的增大而增大相矛盾,但实际上,声速与密度的关系不大,压缩率才是决定声速的主要因素。

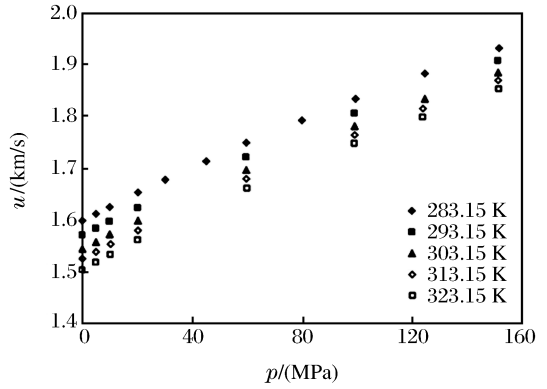

图 5(a)　高压下[Bmim][BF_4]声速的等温线[41]

Fig. 5(a)　Isotherms for the experimental speed of sound in [Bmim][BF_4][41]

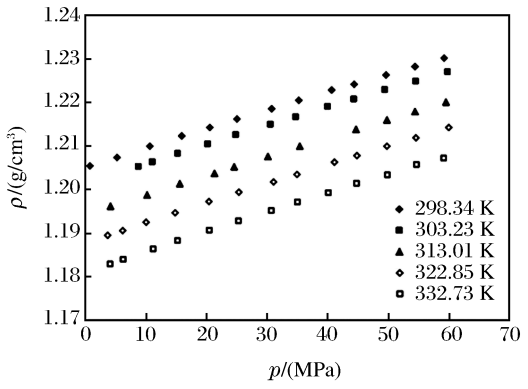

图 5(b)　高压下[Bmim][BF_4]密度的等温线[41]

Fig. 5(b)　Isotherms for the experimental density of [Bmim][BF_4][41]

4.4 热容量

在常压条件下，人们一般采用Calvet微量量热仪或差示扫描量热计测定室温离子液体的比热容。西班牙的Sanmamed等人[42]利用微量热仪，在0.1～0.6 MPa的压力范围内系统地研究了1-烷基-3-甲基咪唑类室温离子液体[Emim][BF_4]、[Bmim][BF_4]、[Hmim][BF_4]和[Omim][BF_4]的等压热容量。研究发现，这类室温离子液体的热容量随着温度和烷基链的增加而增加，而随压力的增加并不太显著。室温离子液体的热容量不同于一般常用的有机溶剂，而与高压缩的分子液体类似。

4.5 溶解性

很多有机溶剂对不同组分的离子液体表现出不同的溶解特性。研究表明：当溶剂的介电常数ε较大时，有机溶剂和室温离子液体具有较好的溶解性。因此，可以通过溶剂介电常数的大小来预测其和离子液体的互溶性，对离子液体的溶解性研究有一定的指导作用。Swatloski等人[43]研究发现，在[Bmim][PF_6]/H_2O双相体系中引入第3组分(如乙醇)也会影响各相之间的分配比例，为调节离子液体与其它溶剂之间的溶解性提供了更广阔的空间。

波兰的Domanska等人[44]研究了离子液体/有机溶剂二元混合物在一定温度和压力范围内的固-液相平衡，讨论了离子液体溶解度随压力的变化规律。他们设计了一套放置于恒温装置中的活塞圆筒设备，通过p-v(压力-比容)曲线的拐点判断液-固平衡的压力点，并详细讨论了室温离子液体/有机溶剂体系1-乙基-3-甲基咪唑嗡甲苯磺酰酯([Emim][TOS])＋环己烷或苯以及1,3-二甲基咪唑硫酸甲酯盐([Dmim][$MeSO_4$])＋正己烷在328～363 K、0～900 MPa范围内的固-液平衡线。研究结果表明：在一定浓度下，固-液相平衡温度随着压力的增加而单调增加，且[Emim][TOS]在两种溶剂中的溶解度均低于[Dmim][$MeSO_4$]，不仅是由于[Emim][TOS]的熔点较高，也是由于正己烷是极性溶液。高压下固-液平衡线不仅对利用高压实现离子液体的结晶和纯化技术有重要意义，而且有利于研究多元系统的热力学性质。

葡萄牙的Salvador等人[45]详细研究了高压、离子液体[Bmim]Cl以及高压与离子液体的联合效应对纤维素酶活性的影响。研究表明：离子液体[Bmim]Cl的添加降低了纤维素酶的活性，且高压有助于提高纤维素酶在[Bmim]Cl离子液体体系中的活性。这一发现，为提高离子液体中纤维素酶的活性提供了一种新的途径，比如适当调控体系的压力范围。

5 超高压下离子液体结构和性质的理论模拟

相对于分子溶剂，室温离子液体的结构比较复杂，因而其在溶解、反应和分离等过程中的微观结构及作用机理仍不明确。计算机模拟作为分子设计不可或缺的手段之一，是研究体系微观结构及宏观性质的有效途径。

高压能缩短离子液体中离子间的距离，导致其电子结构和离子间的相互作用发生变化。带相反电荷的离子间的吸引力和带相同电荷的离子间的排斥力都会随着压力的增加而增强，因而完全由离子组成的离子液体之间的相互作用将会变得更强。中国科学院过程研究所的张锁江课题组[46]研究了离子液体在高压下的微观结构和动力学性质，系统地研究了阳离子结构、阴离子结构和分子溶剂的加入对纤维素溶解性能的影响。他们利用分子动力学模拟和谱学方法，研究了离子液体在极端条件下的结构和动力学性质。通过模拟0～0.6 GPa压力下[Bmim][PF_6]离子液体体系，研究了压力对离子液体的微观结构、阴离子与阳离子的相互作用以及动力学性质的影响。径向分布函数和扭转角分布结果表明，烷基链在压力的作用下发生了形变，当压力达到0.6 GPa时，有5.5%的a构型转化为g构型，模拟结果与实验结果比较接近。高压条件下分子间的静电作用增强，离子液体的扩散速率和电导率降低，粘度升高。通过模拟不同电场强度下[Emim][BF_4]体系的微观结构，发现在电场作用下离子液体的结构由无序变为有序，阴、阳离子沿电场方向呈线性排列；当电场强度达到临界值时，破坏了离子液体中阴、阳离子之间的氢键网络，形成了更加有序的结构，阴、阳离子在x、y方向的扩散显著降低，不带电荷的溶质分子/原子可以在离子液体的有序结构中沿电场方向快速运动。可见，在极端条件下离子液体的结构和

性质均发生了显著变化,意味着极端条件下的离子液体具有广阔的应用前景。

此外,张锁江课题组[46]还提取了咪唑环和长的烷基链的构象,计算了不同压力下离子液体的相互作用能和扩散系数,以检测离子之间的相互作用和动力学行为,为今后研究离子液体在高压条件下的应用提供了一些理论依据。

6　超高压下室温离子液体基础研究的潜在应用意义

离子液体因具有低挥发性而被认为是绿色溶剂,但并不是说这些新的"神奇"液体对人和其它生物无毒。恰恰相反,2005 年,意大利的 Pretti 等人[47]发现一些离子液体的毒性很强,很少剂量就可杀死斑马鱼。并且,大部分离子液体与水分子的作用力非常强,如果这些离子液体流失到自然水资源中,是否会对环境造成破坏? 为此,在研究离子液体应用的同时,也必须研究离子液体可能的回收方法。然而,正是由于离子液体的绿色溶剂特性——可以忽略的挥发性,通常用于传统有机溶剂的回收方法(如蒸馏法)在此根本派不上用场,而另一种常用方法溶液分离回收法也不理想。从事离子液体研究的前沿科学家 Sheldon 教授[48]曾指出,如果需要用数倍体积的水或其它溶剂(超临界 CO_2 除外)回收提纯离子液体,恐怕就不能再称其为绿色溶剂。最好的离子液体回收提纯方法可能是结晶固化法。一般来讲,实现离子液体结晶的方法有:(1) 熔体冷却结晶,(2) 冷却热饱和溶液或蒸发溶剂结晶。然而,采用结晶固化回收提纯方法时,首先需要了解关于离子液体结构和性质的基础知识。2006 年,英国的 Choudhury 等人[49-50]尝试采用"区域熔化"方法研究[Emim][BF_4]等离子液体的提纯回收,并用广角 X 射线表征了低温下几种离子液体的结构;2008 年,König 课题组[51]在此基础上进一步详细研究了几种常见离子液体的超纯化过程。最近,Mudring[52]针对离子液体的结晶固化,详细讨论了离子液体的成核、生长及玻璃化等理论,深入分析了温致离子液体结晶固化的实验技术。

压力、温度和组分是体系中 3 个独立的物理参量,其中压力作用是任何其它手段无法代替的。高压会引发众多常压下难以观察到的新奇物理现象,对于丰富和发展凝聚态理论具有特殊的优势。考虑到压力和温度在热力学上的对等关系(如图 6 所示),可以预见,对于离子液体的结晶,改变压力可能具有与改变温度类似的效果。特别地,高压环境下,原子的扩散速率明显减慢,导致晶体的成核速率和生长速率大幅度下降;同时,高压会导致原子级空位和位错等微观缺陷增殖等。高压的这一独特特点,有望使人们在离子液体的结晶研究中发现新现象,获取新结构,得到新规律。2010 年以来,日本的 Takekiyo 课题组[23]、欧洲的 Russina 课题组[53]利用原位拉曼光谱或红外光谱手段,研究了室温离子液体在超高压条件下的构象变化、相图和凝聚态结构等。在前人关于温致离子液体结晶固化研究的基础上,本课题组[33-35]也对离子液体[$C_n$mim][PF_6]的相转变和高压结晶等进行了较好的前期研究。采用原位高压差热分析等方法,研究了几种室温离子液体的高压相图,进而利用原位拉曼光谱技术研究了几种室温离子液体在高压、低温等极端条件下的结晶过程等,并在此基础上详细研究了高压下几种离子液体不同相态的形成,深入分析了压致离子液体结晶固化的实验技术。

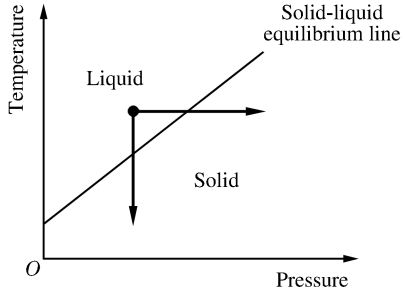

图 6　物质压缩和冷却过程示意图

Fig. 6　Schematic drawing of compression and cooling

7　结 束 语

超高压等极端条件下有关离子液体凝聚态结构和性质的研究,不但是离子液体这种特殊物质的基础研究问题,同时其结果也将直接使离子液体的应用研究获得收益。无论是国际还是国内,目前采用高压手段认识离子液体的结构尚处于初步探索阶段,没有完全找到离子液体性质随结构变化的规律,很多

激动人心的基础工作等待我们去发现。此外,超高压条件下利用红外光谱及拉曼光谱对离子液体进行的定性研究较多,定量研究相对较少,也是未来极具挑战性的研究领域。为此,我们需要适时开展相关的研究工作,通过不断的努力,争取在这一相关领域取得创新性的研究结果。

References:

[1] Wasserscheid P,Welton T. Ionic Liquids in Synthesis [M]. Weinheim,Germany:Wiley-VCH,2003.

[2] Berg R W. Raman spectroscopy and *ab-initio* model calculations on ionic liquids [J]. Monatshefte für Chemie,2007,138(11):1045-1075.

[3] Iwata K,Okajima H,Saha S,et al. Local structure formation in alkyl-imidazolium-based ionic liquids as revealed by linear and nonlinear Raman spectroscopy [J]. Acc Chem Res,2007,40(11):1174-1181.

[4] Tian Z H,Wang J J,Liu Q. Recent advances in the physico-chemical properties study of room temperature ionic liquids [J]. Chemistry,2004,67(2):1-10. (in Chinese)
田中华,王键吉,刘 琴. 室温离子液体物理化学性质研究进展 [J]. 化学通报,2004,67(2):1-10.

[5] Walden P. Molecular weights and electrical conductivity of several fused salts [J]. Bull Acad Imp Sci,1914,8:405-422.

[6] Wilkes J S,Zaworotko M J. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids [J]. J Chem Soc Chem Commun,1992(13):965-967.

[7] Bowlas C J,Bruce D W,Seddon K R. Liquid-crystalline ionic liquids [J]. Chem Commun,1996(14):1625-1626.

[8] Binnemans K. Ionic liquid crystals [J]. Chem Rev,2005,105(11):4148-4204.

[9] Tao R T,Miao S D,Liu Z M,et al. Pd nanoparticles immobilized on sepiolite by ionic liquids:Efficient catalysts for hydrogenation of alkenes and Heck reactions [J]. Green Chem,2009,11(1):96-101.

[10] Cui X J,Zhang S G,Shi F,et al. The influence of the acidity of ionic liquids on catalysis [J]. ChemSusChem,2010,3(9):1043-1047.

[11] Zhang S J,Xu C M,Lü X M,et al. Ionic Liquids and Green Chemstry [M]. Beijing:Science Press,2009. (in Chinese)
张锁江,徐春明,吕兴梅,等. 离子液体与绿色化学 [M]. 北京:科学出版社,2009.

[12] Liu H T,Liu Y,Li J H. Ionic liquids in surface electrochemistry [J]. Phys Chem Chem Phys,2010,12(8):1685-1697.

[13] Sun Y,Li C S,Zheng W J. Ionic liquid-assisted hydrothermal synthesis of monoclinic structured $LaVO_4$ nanowires through topotactic transformation from hexagonal $La(OH)_3$ nanowires [J]. Cryst Growth Des,2010,10(1):262-267.

[14] Bai X T,Gao Y A,Liu H G,et al. Synthesis of amphiphilic ionic liquids terminated gold nanorods and their superior catalytic activity for the reduction of nitro compounds [J]. J Phys Chem C,2009,113(41):17730-17736.

[15] Zhao H,Song Z. Migration of reactive trace compounds from Novozym® 435 into organic solvents and ionic liquids [J]. Biochem Eng J,2010,49(1):113-118.

[16] Wang C M,Luo H M,Jiang D E,et al. Carbon dioxide capture by superbase-derived protic ionic liquids [J]. Angew Chem Int Edit,2010,49(34):5978-5981.

[17] Li X Y,Miao X Q,Huang P P,et al. Micronuclei and nuclear anomalies in the erythrocytes of goldfish induced by ionic liquid 1-octyl-3-methylimidazolium bromide [J]. Journal of Safety and Environment,2010,10(2):5-7. (in Chinese)
李效宇,苗晓青,皇培培,等. 离子液体溴化1-辛基-3-甲基咪唑诱发金鱼血红细胞微核和核异常的研究 [J]. 安全与环境学报,2010,10(2):5-7.

[18] Aparicio S,Atilhan M,Karadas F. Thermophysical properties of pure ionic liquids:Review of present situation [J]. Ind Eng Chem Res,2010,49(20):9580-9595.

[19] Holbrey J D,Reichert W M,Nieuwenhuyzen M,et al. Crystal polymorphism in 1-butyl-3-methylimidazolium halides:Supporting ionic liquid formation by inhibition of crystallization [J]. Chem Commun,2003(14):1636-1637.

[20] Roche J D ,Gordon C M,Imrie C T,et al. Application of complementary experimental techniques to characterization of the phase behavior of $[C_{16}mim][PF_6]$ and $[C_{14}mim][PF_6]$ [J]. Chem Mater,2003,15(16):3089-3097.

[21] Li L B, Groenewold J, Picken S J. Transient phase-induced nucleation in ionic liquid crystals and size-frustrated thickening [J]. Chem Mater, 2005, 17(2): 250-257.

[22] Zou Y, Xu H J, Wu G Z, et al. Structural analysis of $[ChCl]_m[ZnCl_2]_n$ ionic liquid by X-ray absorption fine structure spectroscopy [J]. J Phys Chem B, 2009, 113(7): 2066-2070.

[23] Takekiyo T, Hatano N, Imai Y, et al. Pressure-induced phase transition of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate [bmim][PF_6] [J]. High Pressure Res, 2011, 31: 35-38.

[24] Imai Y, Takekiyo T, Abe H, et al. Pressure- and temperature-induced Raman spectral changes of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborat [J]. High Pressure Res, 2011, 31: 53-57.

[25] Takekiyo T, Imai Y, Hatano N, et al. Conformational preferences of two imidazolium-based ionic liquids at high pressures [J]. Chem Phys Lett, 2011, 511(4/5/6): 241-246.

[26] Chang H C, Jiang J C, Chang C Y, et al. Structural organization in aqueous solutions of 1-butyl-3-methylimidazolium halides: A high-pressure infrared spectroscopic study on ionic liquids [J]. J Phys Chem B, 2008, 112(14): 4351-4356.

[27] Chang H C, Jiang J C, Tsai W C, et al. Hydrogen bond stabilization in 1, 3-dimethylimidazolium methyl sulfate and 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate probed by high pressure: The role of charge-enhanced C—H…O interactions in the room-temperature ionic liquid [J]. J Phys Chem B, 2006, 110(7): 3302-3307.

[28] Chang H C, Jiang J C, Liou Y C, et al. Effects of water and methanol on the molecular organization of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate as functions of pressure and concentration [J]. J Chem Phys, 2008, 129(4): 044506.

[29] Umebayashi Y, Jiang J C, Shan Y L, et al. Structural change of ionic association in ionic liquid/water mixtures: A high-pressure infrared spectroscopic study [J]. J Chem Phys, 2009, 130(12): 124503.

[30] Chang H C, Jiang J C, Su J C, et al. Evidence of rotational isomerism in 1-butyl-3-methylimidazolium halides: A combined high-pressure infrared and Raman spectroscopic study [J]. J Phys Chem A, 2007, 111(38): 9201-9206.

[31] Chang H C, Chang C Y, Su J C, et al. Conformations of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride probed by high pressure Raman spectroscopy [J]. Int J Mol Sci, 2006, 7(10): 417-424.

[32] Russina O, Fazio B, Schmidt C, et al. Structural organization and phase behaviour of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: An high pressure Raman spectroscopy study [J]. Phys Chem Chem Phys, 2011, 13(25): 12067-12074.

[33] Su L, Li L B, Hu Y, et al. Phase transition of [C_n-mim][PF_6] under high pressure up to 1.0 GPa [J]. J Chem Phys, 2009, 130(18): 184503.

[34] Su L, Li M, Zhu X, et al. *In situ* crystallization of low-melting ionic liquid [BMIM][PF_6] under high pressure up to 2 GPa [J]. J Phys Chem B, 2010, 114(15): 5061-5065.

[35] Su L, Zhu X, Wang Z, et al. *In situ* observation of multiple phase transitions in low-melting ionic liquid [BMIM][BF_4] under high pressure up to 30 GPa [J]. J Phys Chem B, 2012, 116(7): 2216-2222.

[36] Ellis B, Keim W, Wasserscheid P. Linear dimerisation of but-1-ene in biphasic mode using buffered chloroaluminate ionic liquid solvents [J]. Chem Commun, 1999(4): 337-338.

[37] Boscaino R, Cusumano C, Gelardi F M. Angular dependence of the spin-packet width in dilute ruby samples [J]. J Phys C Solid State Phys, 1982, 15(2): 305-309.

[38] Elliott S R. The origin of the first sharp diffraction peak in the structure factor of covalent glasses and liquids [J]. J Phys Condens Matter, 1992, 4(38): 7661-7678.

[39] Rilo E, Vila J, Pico J, et al. Electrical conductivity and viscosity of aqueous binary mixtures of 1-alkyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate at four temperatures [J]. J Chem Eng Data, 2010, 55(2): 639-644.

[40] Minamikawa Y, Kometani N. High-pressure study of solvation properties of room-temperature ionic liquids [J]. J Phys Conf Ser, 2010, 215(1): 012067.

[41] de Azevedo R G, Esperanca J M S S, Najdanovic-Visak V, et al. Thermophysical and thermodynamic properties of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate over an extended pressure range [J]. J Chem Eng Data, 2005, 50(3): 997-1008.

[42] Sanmamed Y A, Navia P, González-Salgado D, et al. Pressure and temperature dependence of isobaric heat capacity for [Emim][BF_4], [Bmim][BF_4], [Hmim][BF_4], and [Omim][BF_4] [J]. J Chem Eng Data, 2010, 55(2): 600-604.

[43] Swatloski R P, Visser A E, Reichert W M, et al. Solvation of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate in aqueous ethanol—A green solution for dissolving 'hydrophobic' ionic liquids [J]. Chem Commun, 2001(20): 2070-2071.

[44] Domanska U, Morawski P. Influence of high pressure on solubility of ionic liquids: Experimental data and correlation [J]. Green Chem, 2007, 9(4): 361-368.

[45] Salvador A C, Santos M D, Saraiva J A. Effect of the ionic liquid [bmim]Cl and high pressure on the activity of cellulase [J]. Green Chem, 2010, 12(4): 632-635.

[46] Zhao Y, Liu X, Lu X, et al. The behavior of ionic liquids under high pressure: A molecular dynamics simulation [J]. J Phys Chem B, 2012, 116(35): 10876-10884.

[47] Pretti C, Chiappe C, Pieraccini D, et al. Acute toxicity of ionic liquids to the zebrafish (*Danio rerio*) [J]. Green Chem, 2006, 8(3): 238-240.

[48] Sheldon R A, Lau R M, Sorgedrager M J, et al. Biocatalysis in ionic liquids [J]. Green Chem, 2002, 4(2): 147-151.

[49] Choudhury A R, Winterton N, Steiner A, et al. *In situ* crystallization of low-melting ionic liquids [J]. J Am Chem Soc, 2005, 127(48): 16792-16793.

[50] Choudhury A R, Winterton N, Steiner A, et al. *In situ* crystallization of ionic liquids with melting points below −25 ℃ [J]. Cryst Eng Comm, 2006, 8(10): 742-745.

[51] König A, Stepanski M, Kuszlik A, et al. Ultra-purification of ionic liquids by melt crystallization [J]. Chem Eng Res Des, 2008, 86(7): 775-780.

[52] Mudring A V. Solidification of ionic liquids: Theory and techniques [J]. Aust J Chem, 2010, 63(4): 544-564.

[53] Russina O, Fazio B, Schmidt C, et al. Structural organization and phase behaviour of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate: An high pressure Raman spectroscopy study [J]. Phys Chem Chem Phys, 2011, 13(25): 12067-12074.

Progress of Investigations on the Condensed Structures and Properties of Room Temperature Ionic Liquid under High Pressure

SU Lei

(*The High Pressure Research Center of Science and Technology, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou* 450002, *China*)

Abstract: Room temperature ionic liquid, which is viewed as a kind of super green solvent, has broad application prospect in industrial production. In this paper, the intrinsic relationship between the condensed structures and properties of room temperature ionic liquids under high pressure has been reviewed in detail. Furthermore, the mechanism of crystallization of room temperature ionic liquids is elucidated. Those fundamental researches will contribute to the application of room temperature ionic liquids. Based on the recent progress in the studies of room temperature ionic liquids, the relationship between the condensed structures and properties, potential application and development prospect under high pressure are highlighted, which may facilitate the research and application of room temperature ionic liquid in the future.

Key words: pressure; room temperature ionic liquid; structure; property