

室温离子液体：新型介质与材料

邓友全

绿色化学与催化中心 中国科学院兰州化学物理研究所

电话：**0931-4968116**；电邮：**ydeng@lzb.ac.cn**

2011.3 北京



Centre for Green Chemistry and Catalysis. LICP, CAS

<http://www.ionicliquid.org>

16 March 2011



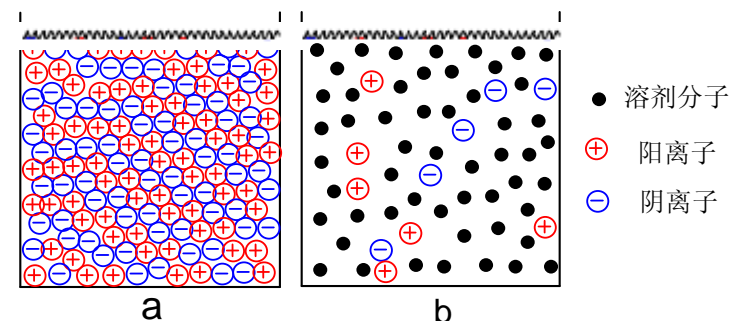
什么是室温离子液体？

离子液体，简言之即完全由阴阳离子组成的液体。

食盐加热到800 °C熔化后，就是一个离子液体，也称为熔盐，有着极强的腐蚀性
这里所说的离子液体与此无关！

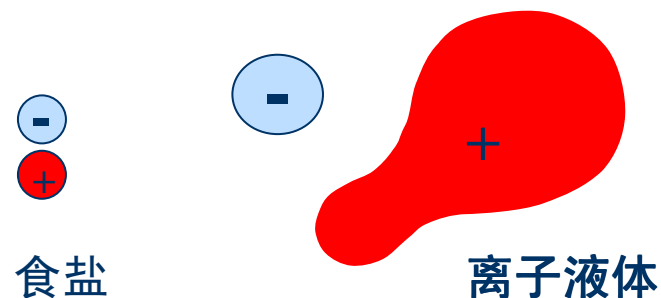
在室温或接近室温（低于100 °C）下呈
低粘度液体状态的熔盐，称为室温离子液体。

食盐溶解在水中：离子液体呢？不是。
应是离子溶液。



离子液体常由大体积、低对称的有机阳离子和小体积的无机阴离子组合而成。由于阳离子体积大且对称性低，小体积的阴离子无法与其接近形成强的离子键，只能形成液体，而不像食盐那样阴阳离子紧密地地结合在一起——在室温下呈固体。

由于阳离子与阴离子不能完全“专心”地互相吸引，剩余下的吸引力便可去吸引或“影响”其他分子，使得离子液体与水或其他分子型液体比，显得有些“另类”。



Centre for Green Chemistry and Catalysis. LICP

<http://www.ionicliquid.org>

16 March 2011



离子液体:背景情况

离子液体:不是新东西(1914)

50年代, 美国为导弹、航天飞船发展性能更为优良的电池而研究离子液体

离子液体:80年代进入合成化学领域

原因:有机溶剂污染, 现有溶剂种类有限, 300余种
分子介质, 而对离子介质认识上的不完全

在化学化工绿色化的浪潮下, 离子液体再次受到关注

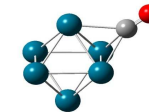
对新材料和介质的需求, 使得离子液体已超出化学化工
领域, 在能源、材料等领域崭露头角



Centre for Green Chemistry and Catalysis. LICP

<http://www.ionicliquid.org>

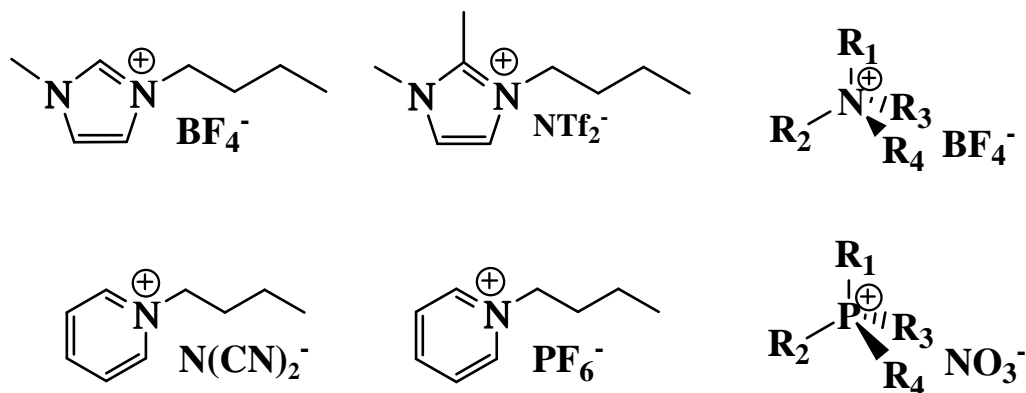
16 March 2011



离子液体的种类

有机阳离子主要分为四类：咪唑类，吡啶类，季铵类，季磷类；

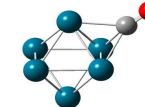
阴离子则几乎涵盖了所有的无机或有机阴离子，代表性的有 BF_4^- ， PF_6^- ， NTf_2^- ， $\text{N}(\text{CN})_2^-$ ， CF_3SO_3^- ， CF_3COO^- 等。



Centre for Green Chemistry and Catalysis. LICP

<http://www.ionicliquid.org>

16 March 2011



离子液体的特点

由于离子液体是完全由阴、阳离子所构成，与固态物质比较，是液态的；与传统液态物质比较，是离子的。

强库仑力：与分子溶剂相比明显不同

低熔点：<math>< -90\text{ }^\circ\text{C}</math>

低蒸汽压：绿色溶剂

宽液程 > 200 °C

较高的热容、可变的相变热

高热稳定性 > 400 °C



可设计性：酸性、密度、亲水性

选择溶解能力：‘液体分子筛’

多样性：近亿种可能

良好的透光性

良好电导性 (25 mS/cm)

高电化学稳定性 (7 V)

离子液体是一类新型的介质或“软”功能材料



Centre for Green Chemistry and Catalysis. LICP

<http://www.ionicliquid.org>

16 March 2011



国内外离子液体现状：呈快速发展态势

催化 → 烷基化、选择加氢、羰化、氧化、聚合、生物酶催化

有机合成 → Heck, Beckmann, Friedel-Crafts, Diels-Alder

分离分析 → 气体或液体分离、气液色谱、两相萃取

电化学 → 电化学介质、器件、电镀、电沉积

清洁能源 → 太阳能、二次锂离子电池、超级电容器电介质

功能流体 → 液压介质、真空机械泵介质、储热介质

纳米技术 → 纳米粒、线、膜的合成

功能材料 → 润滑剂、敏感材料、软光学材料、液晶、含能材料

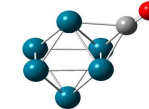
功能添加剂 → 抗静电、防腐、增塑



Centre for Green Chemistry and Catalysis. LICP

<http://www.ionicliquid.org>

16 March 2011



离子液体应用举例

1. 离子液体在绿色化学化工中的应用

大多有机化学反应（均相催化过程）都需要有机溶剂



- 每年使用价值60亿美元的有机溶剂。
- 有机溶剂的挥发性导致其大量进入周围环境，导致空气质量恶化，臭氧层被破坏，甚至造成温室效应。
- 进入江河湖海和地下水，造成水资源的污染。易燃、易爆，这也给人民生命财产造成严重威胁。

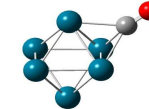
寻找环境友好的介质代替有机溶剂:绿色化学化工发展的主题



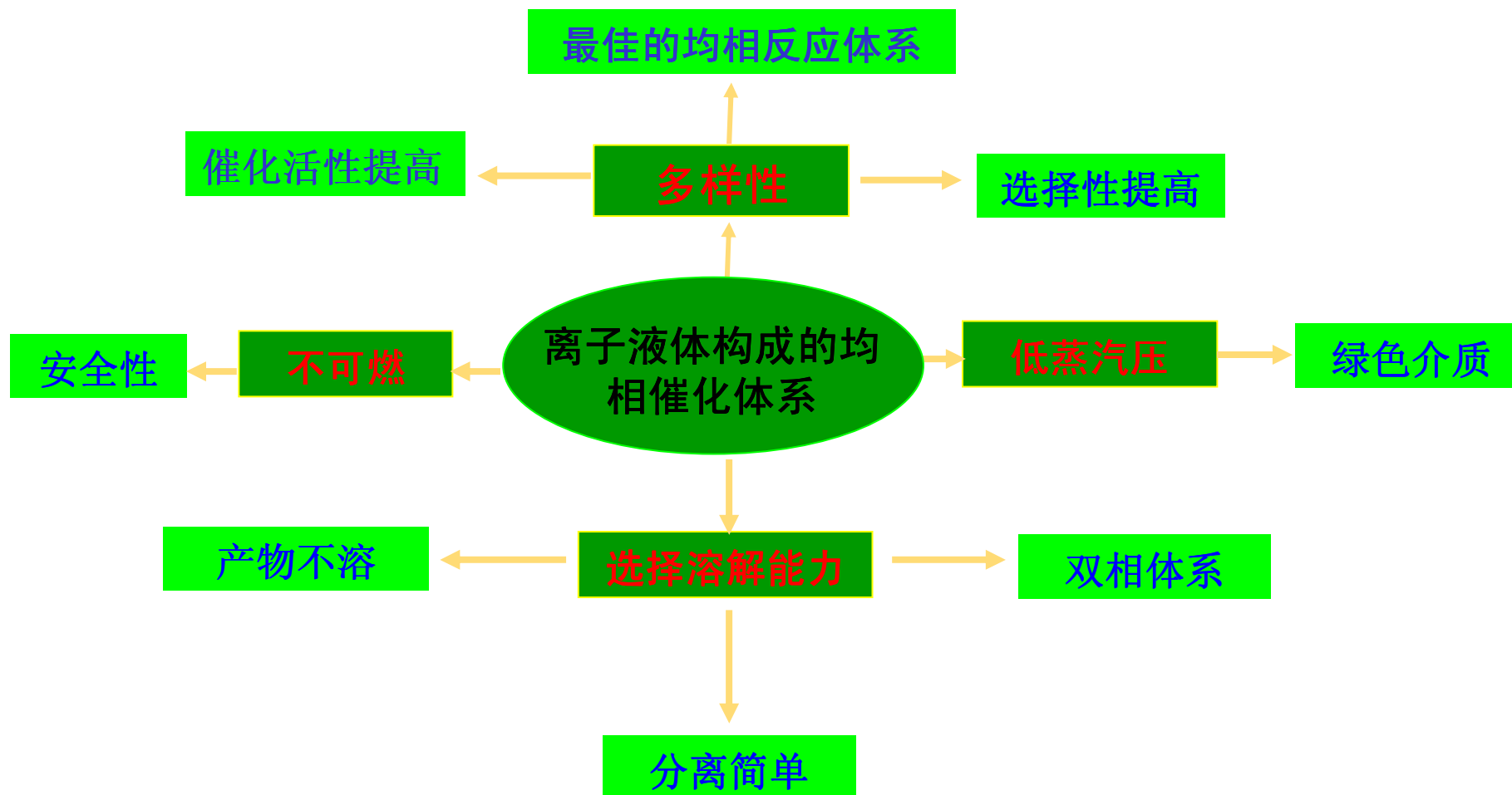
Centre for Green Chemistry and Catalysis. LICP

<http://www.ionicliquid.org>

16 March 2011

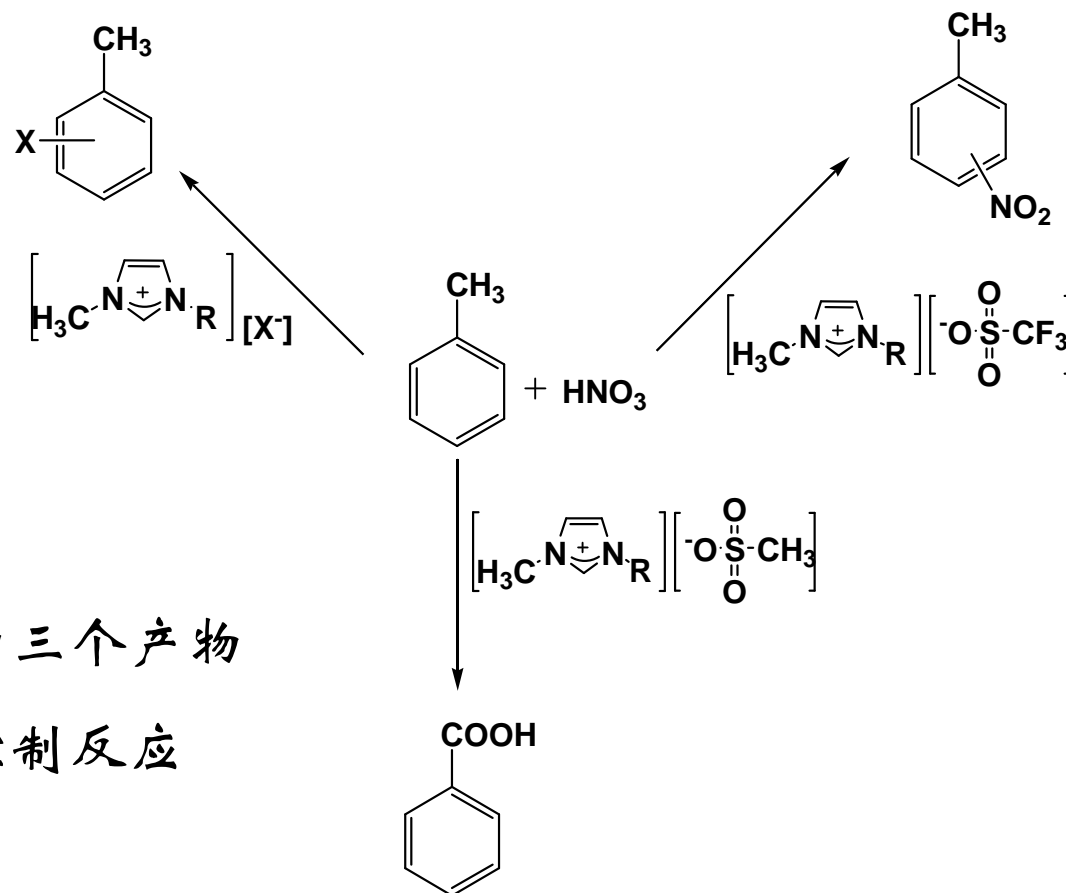


离子液体符合绿色化学化工的要求



1.1 离子液体对反应的独特的调控作用

三种离子液体
三种不同产物



离子液体不同导致不同的三个产物
通过选择离子液体，来控制反应



Centre for Green Chemistry and Catalysis. LICP

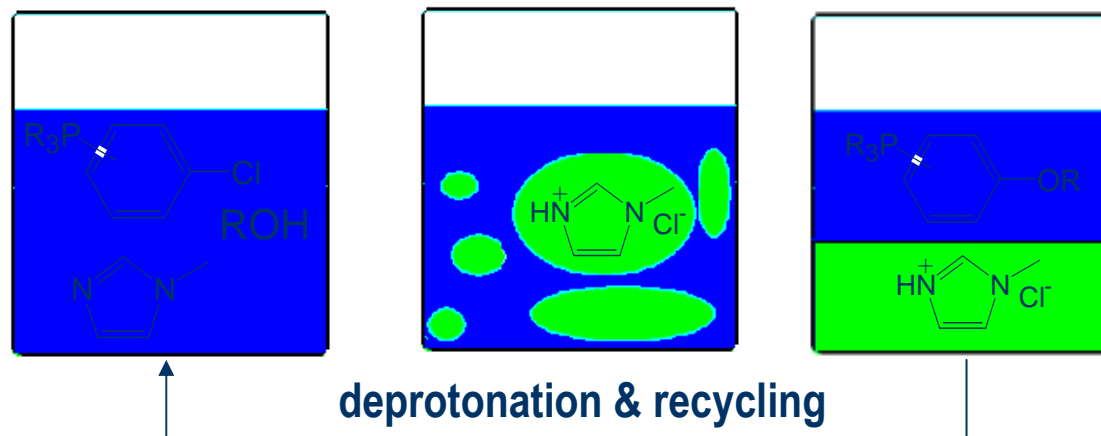
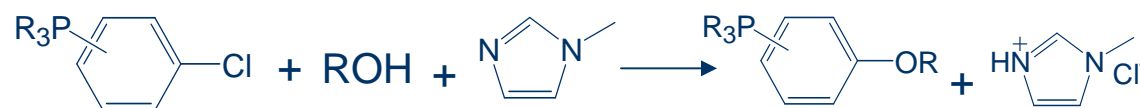
<http://www.ionicliquid.org>

16 March 2011



1.2 基于离子液体的工业催化过程

□ **BASF'S SMART IL:** 第一个将离子液体用于工业化的过程



烷氧基苯基膦的生产过程示意图

- 使用甲基咪唑作为过程酸的吸收剂，同时甲基咪唑还是该过程的催化剂；
- 反应过程中甲基咪唑和HCl结合形成离子液体，成为清亮的一相位于溶液下层，自动完成和产品的分离；
- 使用碱液对离子液体进行脱质子化处理，甲基咪唑可以被重蒸处理，并进行循环使用

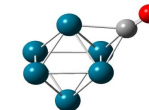
BASF离子液体催化烷氧基苯基膦合成技术已进入大规模工业应用



Centre for Green Chemistry and Catalysis. LICP

<http://www.ionicliquid.org>

16 March 2011



1.3 离子液体催化丁烯二聚过程

□ 由法国石油研究院 (IFP) 凯发的一基于离子液体催化过程，也被称作 Difasol 过程

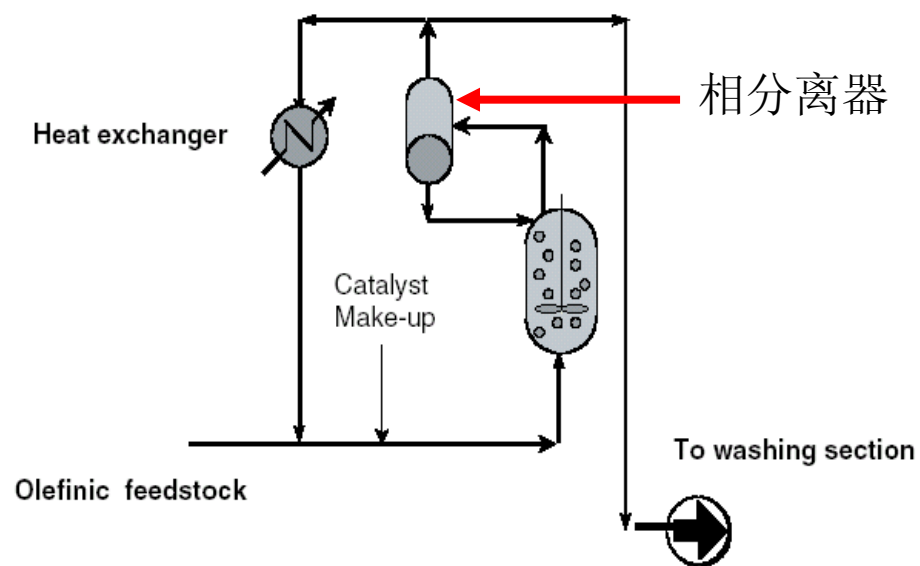


镍(II)/离子液体催化丁烯二聚制备辛烯的过程

□ IFP声称，该过程明显优于其它传统的低聚过程，并且不需要溶剂；

□ 该催化体系连续运转5500小时，丁烯转化率和产品选择性仍然很稳定；

□ 由于离子液体体系与反应体系不溶，因此离子液体和产品可实现快速分离



Difasol 反应过程示意图



Centre for Green Chemistry and Catalysis. LICP

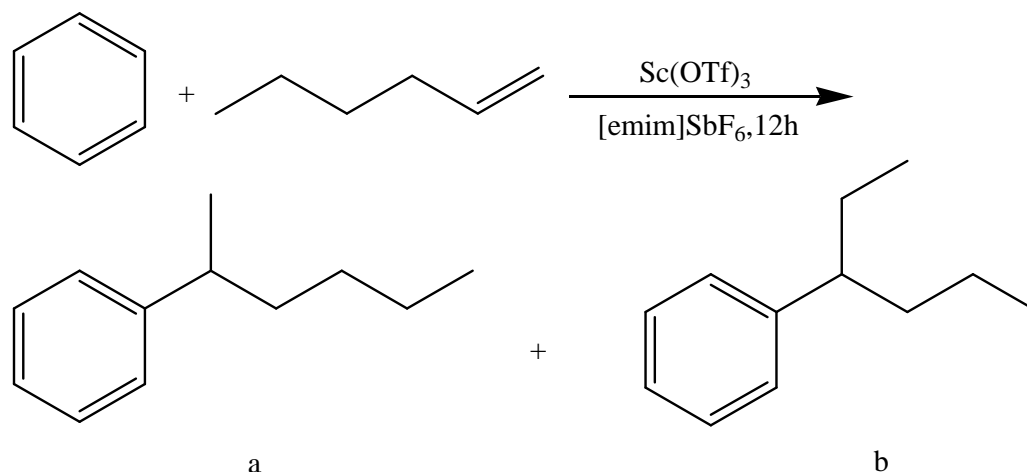
<http://www.ionicliquid.org>

16 March 2011

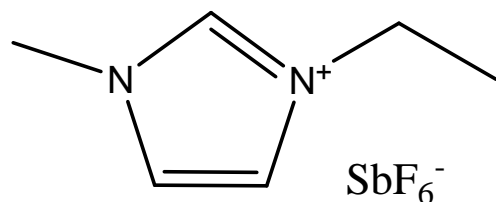


1.4 烷基化：以[EMIM]SbF₆为反应介质；以Sc(OTf)₃为催化剂

反应方程式：



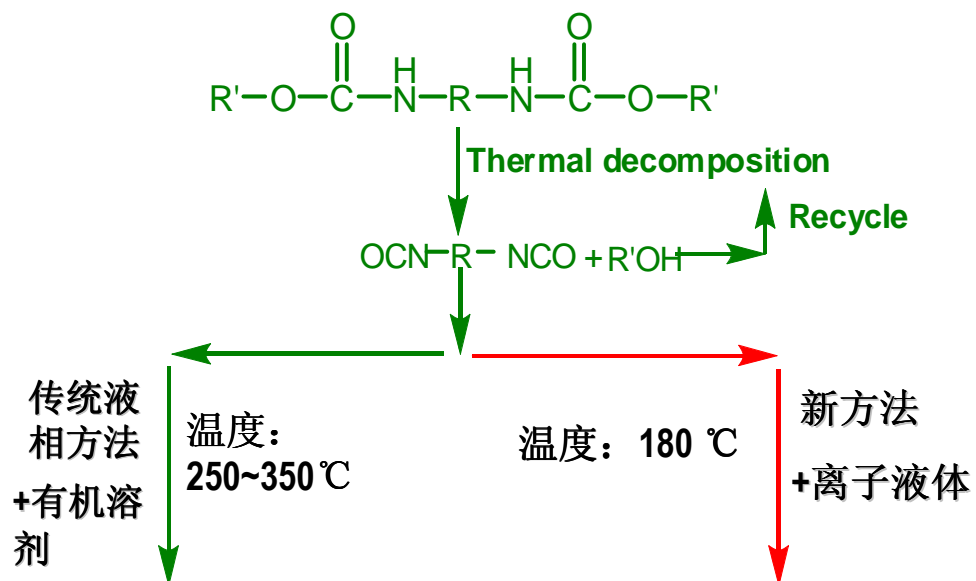
离子液体：



特点：产物易分离（反应结束后，产物与含催化剂的离子液体自动分为两相，倾倒即可分离）；单烷基化率高（96%，a:b=1.5:1）；操作简单（产物分离后的离子液体相可直接用来进行下次反应）；催化剂重复使用3次，活性不变；克服了传统催化剂HF，H₂SO₄的使用，避免了环境污染，是一个可行的方法。



1.5 离子液体催化剂系统：合成异氰酸酯

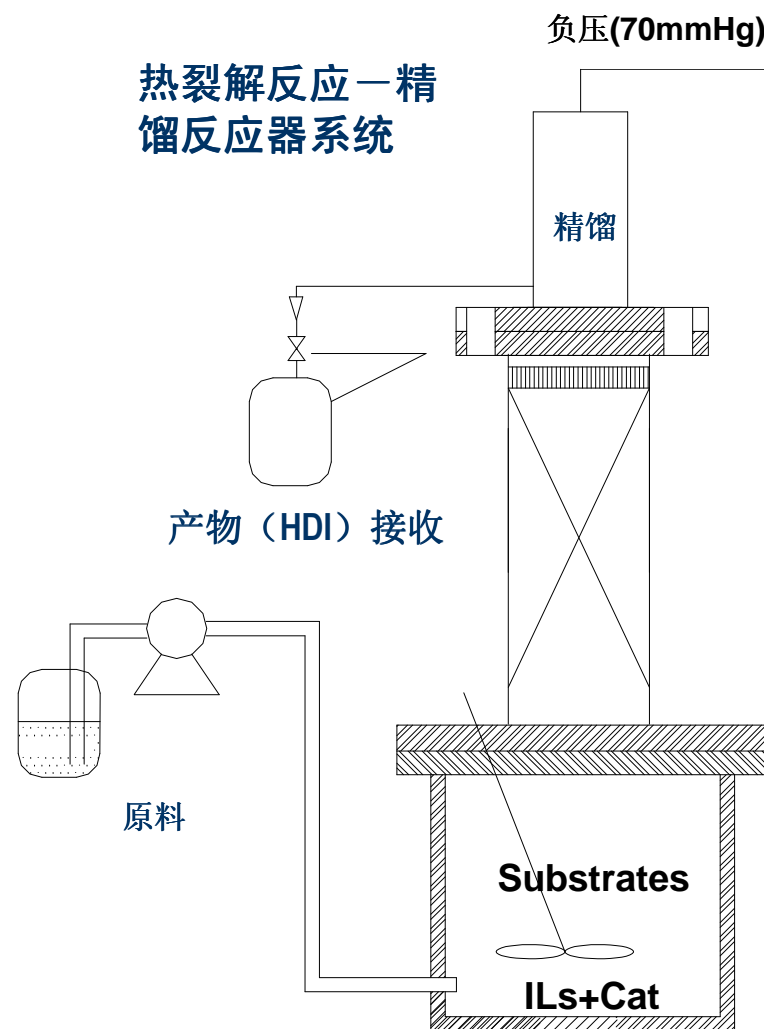


缺点：

- 高的反应温度
- 易挥发
- 副产物多

优点：

- 温度较低
- 几乎不挥发
- 高收率（90%）
- 副产物少



Centre for Green Chemistry and Catalysis. LICP

<http://www.ionicliquid.org>

16 March 2011



2. 离子液体用于分离萃取

2.1 CO₂气体的吸收和分离：担载离子液体膜的研究

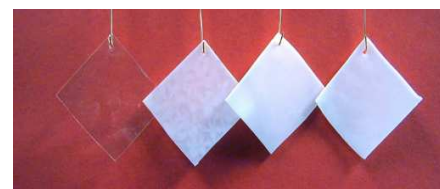
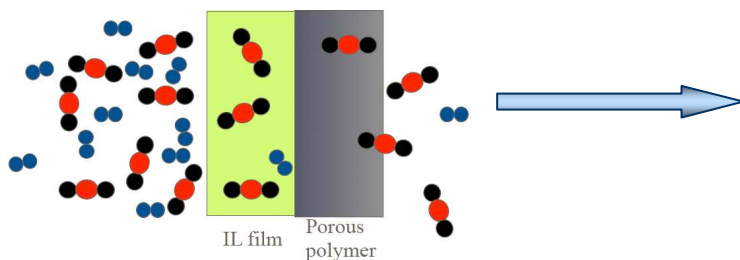
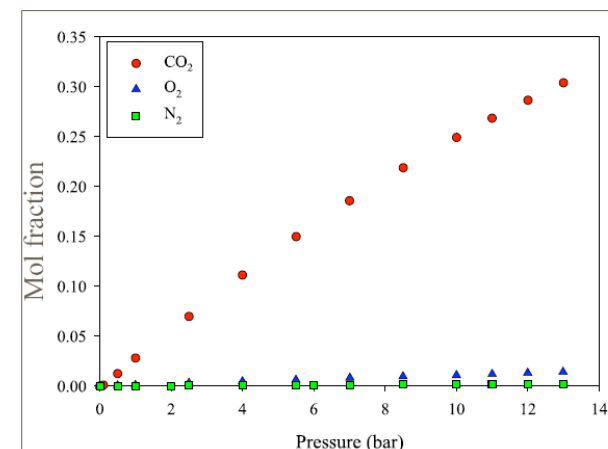
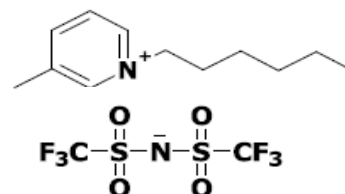
- 离子液体对CO₂气体具有良好的选择溶解性

IL对CO₂的吸收能力为3mol%，而对N₂和

O₂几乎不吸收

- 多孔聚合物支撑离子液体膜用于氢气中CO₂的富集分离

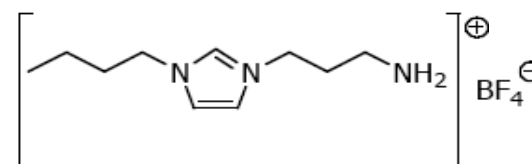
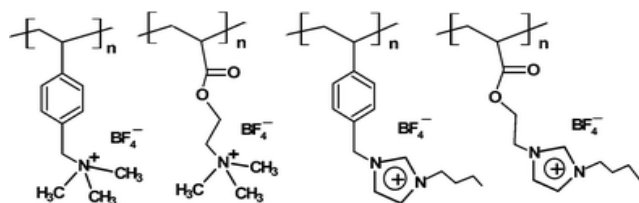
是美国国家能源技术实验室研究和开发项目之一



聚合物担载离子液体膜：

从左至右，离子液体担载量依次增加

- 功能化离子液体的合成和研究：聚合型离子液体对CO₂吸收能力可达10.2 mol%



氨基功能化IL：每mol IL可化学固定0.5molCO₂



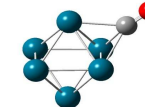
Centre for Green Chemistry and Catalysis. LICP

<http://www.ionicliquid.org>

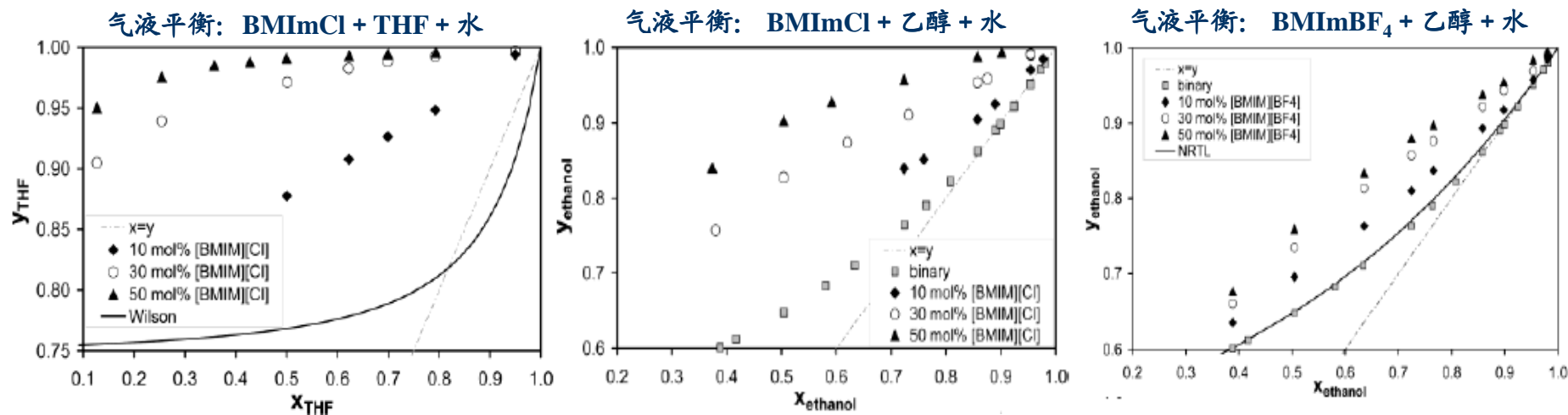
16 March 2011



E. D. Bates et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, 124, 126

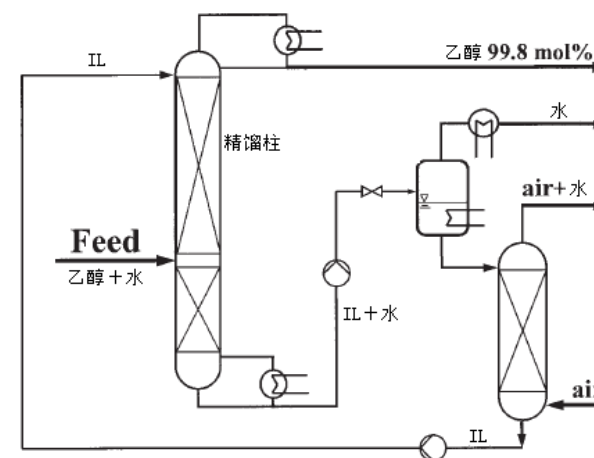


2.2 离子液体-萃取精馏分离低沸点共沸物



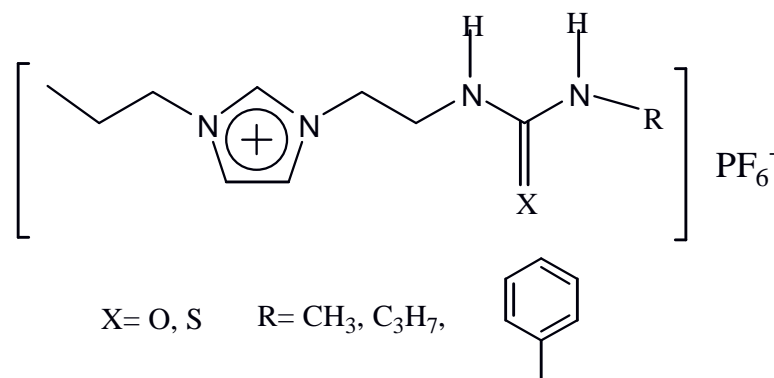
- 二元共沸物中加入离子液体，乙醇和THF在气相中的摩尔分数增大，萃取精馏可行
- 离子液体对THF/ H_2O 的分离效果更为显著
- 分离效果: $\text{BMImCl} > \text{EMImBF}_4 > \text{BMImBF}_4 > \text{OMImBF}_4$

- 非挥发性: 对精馏物无污染
- 对不同物质的选择溶解性能
- 易于回收: 减少萃取剂再生成本
- 可设计性



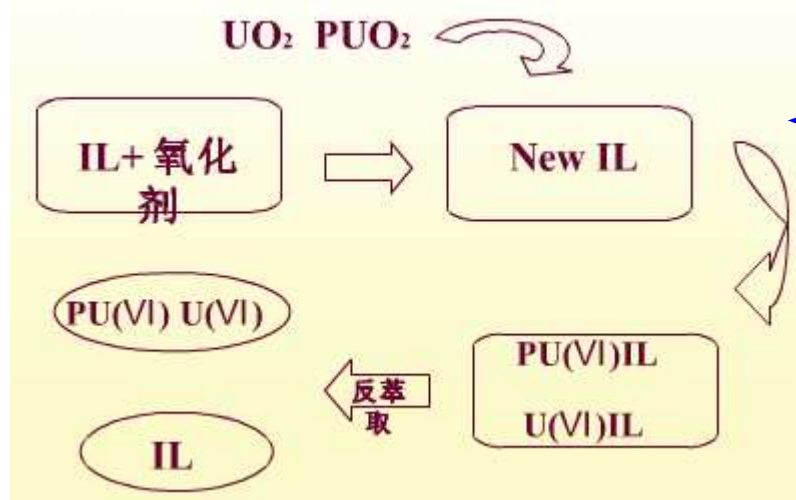
2.3 离子液体用于废水和核废料处理

□ 从废水中萃取金属离子 (Hg^{2+} 、 Cd^{2+} 等)



通过对水不溶的 PF_6^- 类离子液体改性，合成出一类可以萃取金属离子的离子液体。这些离子液体对 Hg 、 Cd 的分配系数最高可以达到210和380

□ 核废料：U、Pu及其氧化物、裂变废物



萃取机理

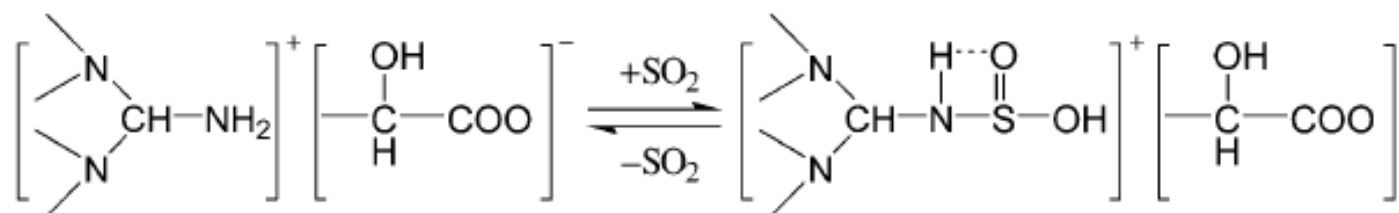
- 离子液体具有高的辐射稳定；
- H_2 是离子液体辐解的产物之一；
- $[\text{NO}_2]^-$ 是 $[\text{NO}_3]^-$ 类离子液体辐解产物之一；
- 离子液体是很好的核废料萃取溶剂。



2.4 离子液体用于有害气体的吸收

□ SO₂有害气体的吸收:

- 2005年，我国二氧化硫排放总量高达2549万吨，居世界第一；
- 二氧化硫排放造成的经济损失约为5000亿元；
- 离子液体被证明是一类有效的烟道气脱除二氧化硫的吸收剂。



离子液体吸收和释放二氧化硫机理

表1 离子液体吸收前后烟道气中二氧化硫含量测定结果对比

项目	单位	数量					平均值
烟气中SO ₂	mg/Nm ³	5428	5464	5442	5412	5407	5431
脱硫后烟气中SO ₂	mg/Nm ³	32	28	27	26	27	28

□ 离子液体也可用于有毒气体的吸收和储存: PH₃等



Centre for Green Chemistry and Catalysis. LICP

<http://www.ionicliquid.org>

16 March 2011



3. 离子液体与生物降解

- 聚碳酸酯塑料产品日益增多；
- 聚碳酸酯难以降解；
- 目前还没有实现从聚碳酸酯塑料产品中直接降解回收有价值单体。
- 离子液体可很好的将聚碳酸塑料降解。



- 离子液体溶解木头
- 纤维素在离子液体中有良好的溶解能力（10%）
- 离子液体可回收重复使用

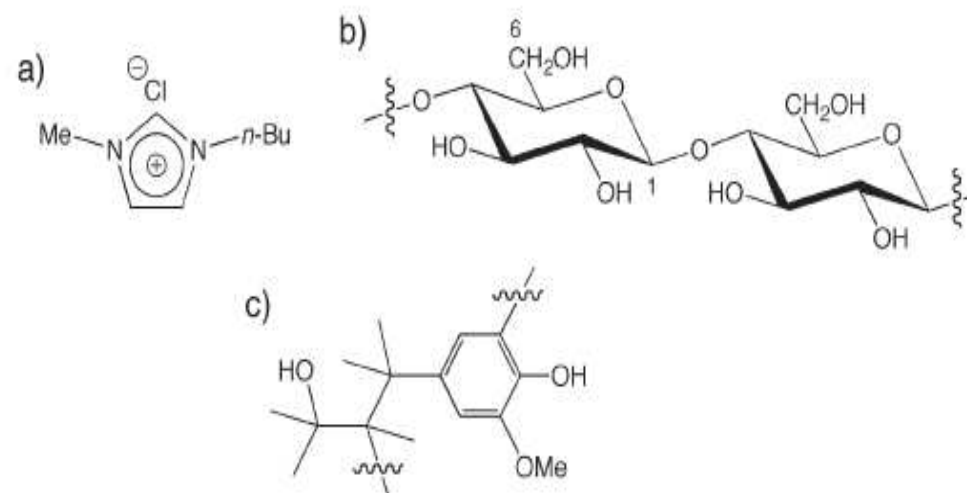
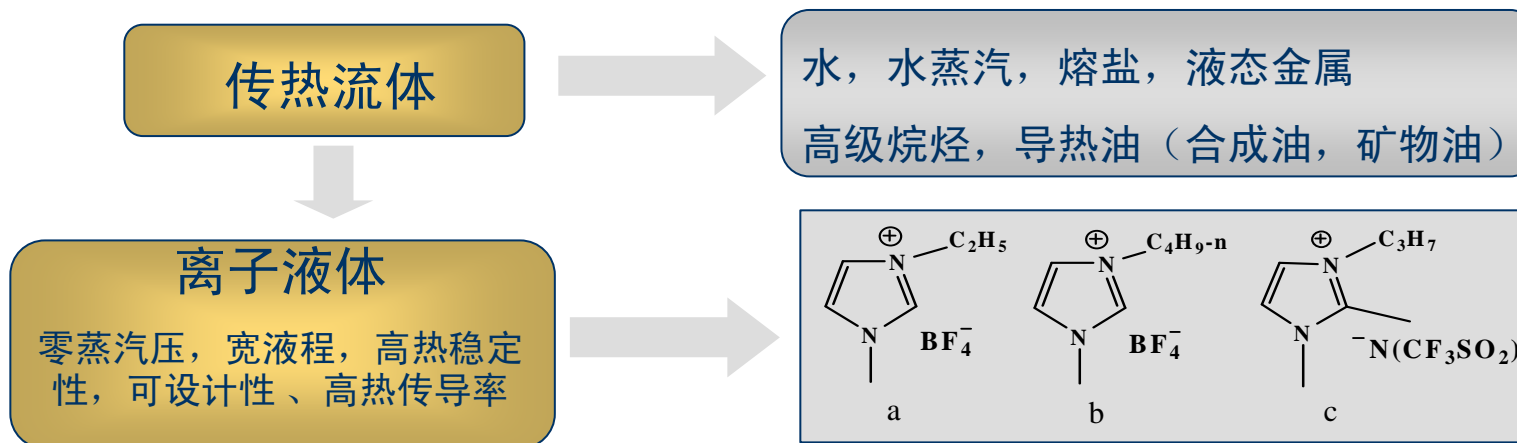


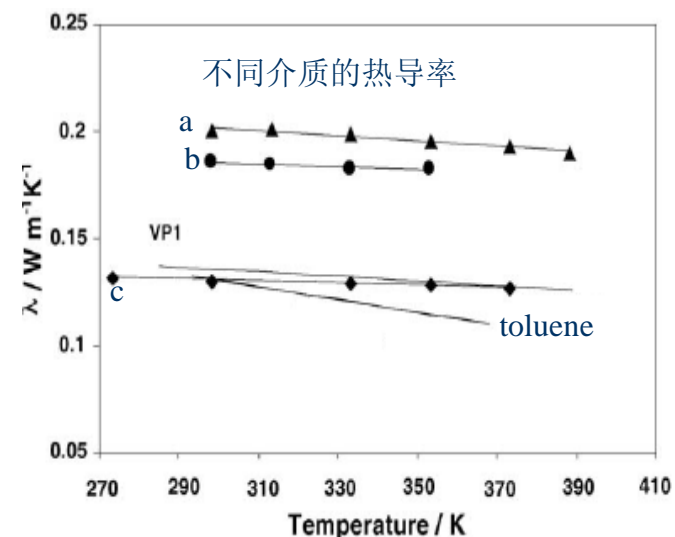
Fig. 1 Structures of [C₄mim]Cl (a), cellulose (b), and lignin (c).



4. 离子液体---新型传热介质



性质	a	b	c
熔点 (°C)	14.4	-87.4	11.29
热分解温度 (onset)	445.5	423.7	457.0
热容 (100°C, $\text{Jg}^{-1}\text{K}^{-1}$)	1.28	1.66	1.20
熔化热 (Jg^{-1})	48.2		47.0
显热储存密度 (MJm^{-3})	160.9	194.9	169.6
潜热储存密度 (MJm^{-3})	60.4		66.7
蒸汽压 (atm)	$\ll 1$	$\ll 1$	$\ll 1$
热导率 (25°C, $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$)	0.200	0.186	0.131
粘度 (25°C, cP)	36.01	119.78	90.05



Centre for Green Chemistry and Catalysis. LICP

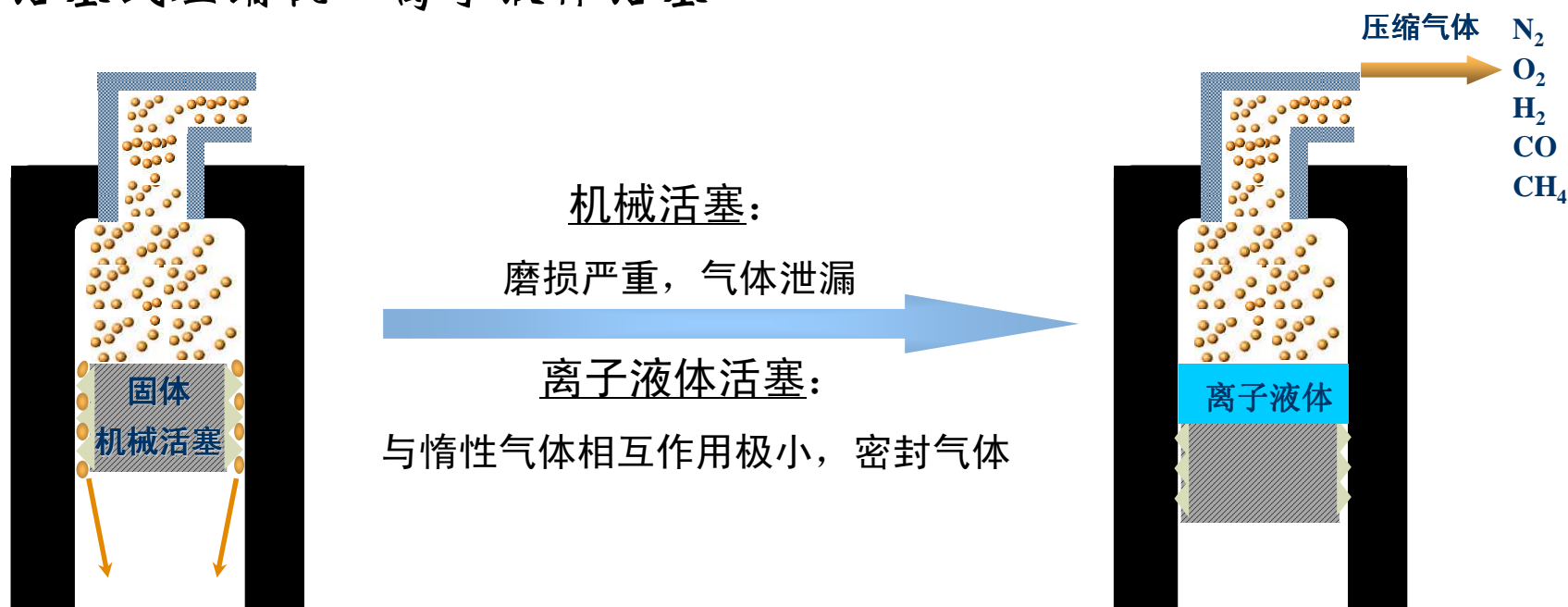
<http://www.ionicliquid.org>

16 March 2011



5. 离子液体—气体压缩过程中的工作流体

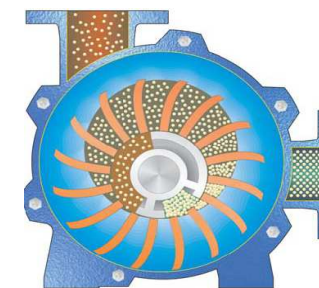
➤ 活塞式压缩机—离子液体活塞



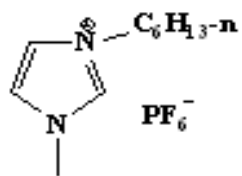
➤ 液环压缩机—离子液体“液环”

➤ 真空油泵—离子液体“泵油”

极低的蒸汽压，粘度适宜可调，操作温度范围宽，
热稳定性高，与惰性气体无相互作用，易于回收使用



6. 离子液体作为功能添加剂

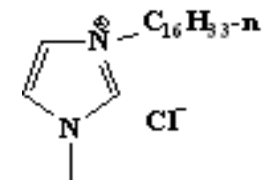


降低PMMA玻璃转化温度, 调节聚合物韧性

塑料增塑剂

碳钢合金
防腐涂层

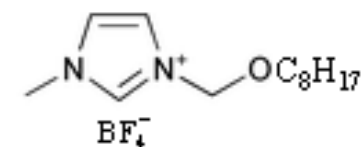
表面活性剂



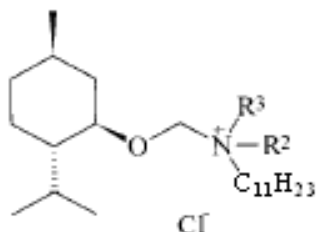
降低表面张力, 表面润湿, 增溶, 乳化, 发泡 (P&G)

抗菌剂
防腐剂

抗静电试剂



良好的抗静电剂, 效果类似于Catanac 609 (BASF)

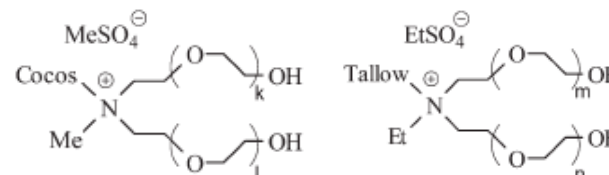


对球菌, 真菌, 杆菌具有很好的抗菌活性

清洁剂

分散剂助剂

除去固体表面的污垢
(P&G)



提高颜料稳定性, 防止色度降低 (Degussa)



Centre for Green Chemistry and Catalysis. LICP

<http://www.ionicliquid.org>

16 March 2011



7. 离子液体在电化学器件中的应用

离子液体良好的导电性、宽电化学窗口、高的热稳定性在电化学领域的应用已得到广泛关注

二次锂离子电池

当前二次锂离子电池存在的问题

1. 安全问题：电池的安全性是和电池的容量成反比. 对于电动汽车安全问题尤为重要！由于还未大规模上市，电动汽车电池安全问题还未暴露出来。
2. 容量问题：需要更大容量的电池
3. 使用环境：苛刻条件下的使用
 - a 高温：易爆
 - b 低温：锂盐析出

到目前为止，戴尔，索尼，苹果等公司因为电池安全问题招回了数十亿元的产品



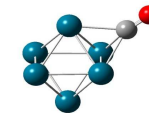
离子液体有望解决上述问题



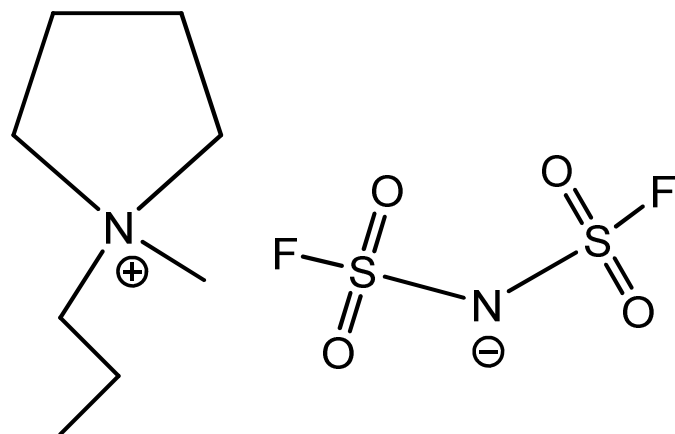
Centre for Green Chemistry and Catalysis. LICP

<http://www.ionicliquid.org>

16 March 2011



7.1 离子液体在二次锂离子电池中的应用研究



Py13 FSI

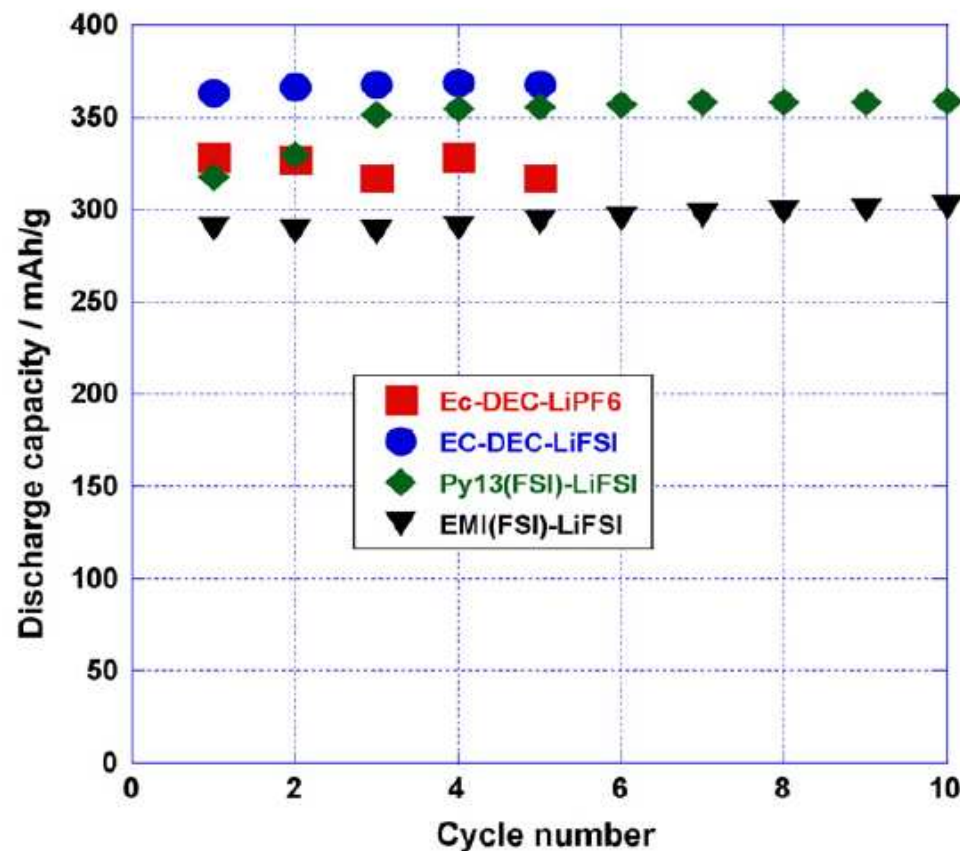
黏度: 39 cP

电导率: 9.14 mS/cm(298K)

电解液: 0.7 M LiTFSI/Py13FSI

容量: **350mAh/g**

正极: 石墨, 负极 LiCoO_2



电池的容量会随着温度的升高而增大, 因此很适合高温环境中的使用!



Centre for Green Chemistry and Catalysis. LICP

<http://www.ionicliquid.org>

16 March 2011



7.2 离子液体在超级电容器中的应用

应用领域：作为固定线路电动汽车的主电源，提供短途行驶所需要的能量；作为车辆、船舶等设备中燃油发动机的辅助电源等

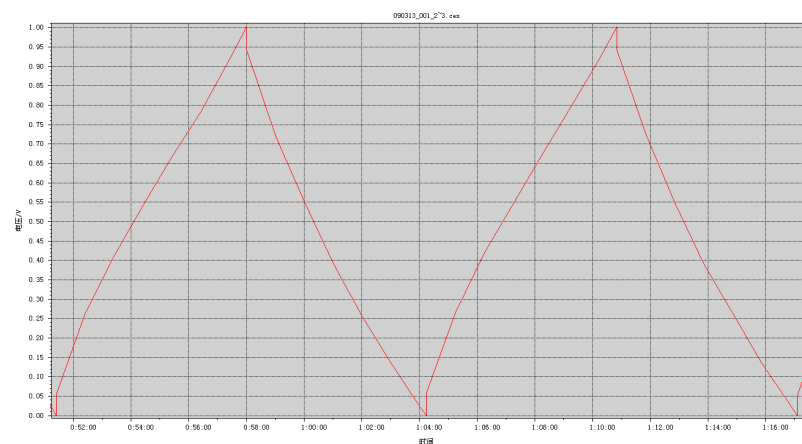


以超级电容器为动力的公交车（上海奥威）

离子液体作为超级电容器电解液可以极大提高它的工作电压和安全性能

右：以EMImBF₄为电解液的超级电容器的充电放电曲线，电极材料为活性炭，比电容>46 F/g

日本无线于2004推出的DEMEBF₄（含醚功能基团）离子液体型超级电容器



Centre for Green Chemistry and Catalysis. LICP

<http://www.ionicliquid.org>

16 March 2011



7.3 离子液体在染料敏化太阳能电池中的应用



澳大利亚Dyesol 公司的DSSC屋顶计划

- 与单晶硅太阳能电池相比，染料敏化太阳能电池的成本更低；
- 离子液体用于太阳能电池具有不挥发、使用寿命长等特点，具有巨大的商业潜力，目前实验室的效率已经达到12%。



日本东京的DSSC展览



英国G24创新公司的DSSC手机充电电池



Centre for Green Chemistry and Catalysis. LICP

<http://www.ionicliquid.org>

16 March 2011

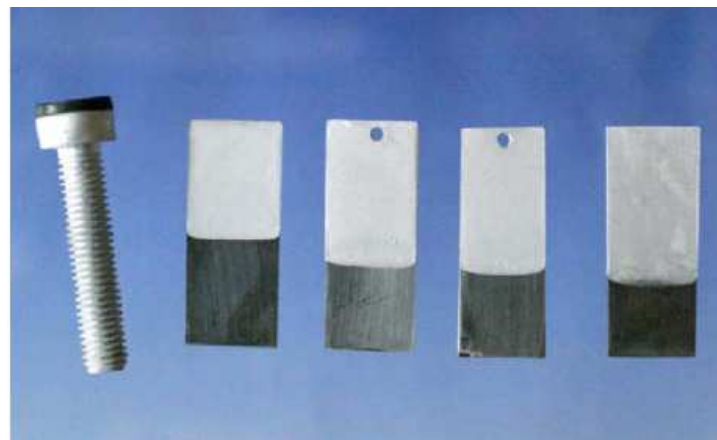


7.4 离子液体中作为电镀电解液

与传统的水溶液和有机电解质相比，离子液体作为电镀电解液优点体现在以下几方面：

1. 宽的电化学窗口
2. 对水溶液和有机电解质体系难溶的有机或无机化合物有很好的溶解性
3. 可形成特殊结构的沉积薄膜
4. 极低的蒸汽压—环境友好
5. 相对于传统的高毒电镀液（含氰），离子液体无毒环保

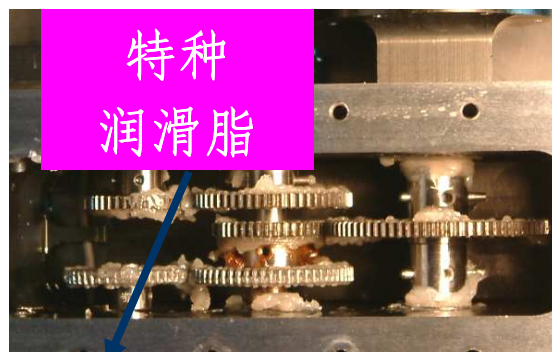
右图：EMImAlCl₄离子液体中钢片和螺丝上铝的的电镀，电流密度10mA/cm²，时间 2小时，明亮部分为镀层。



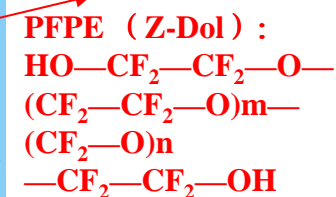
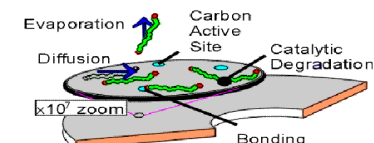
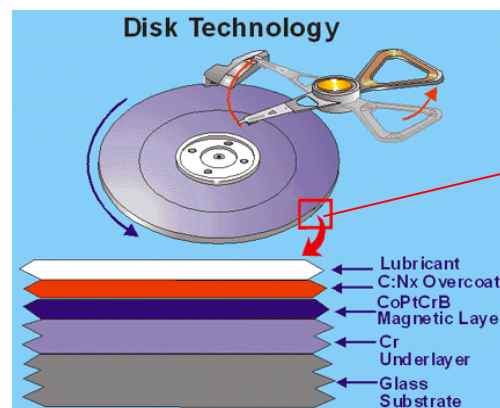
8. 离子液体：高性能润滑剂

高性能润滑材料在航空航天、信息领域有广阔应用前景

离子液体特点：非挥发、低熔点、宽液程、良好导电与导热、高稳定性，与理想润滑剂所期望的性能极为吻合。



卫星扫描辐射计齿轮传动部件



Centre for Green Chemistry and Catalysis. LICP

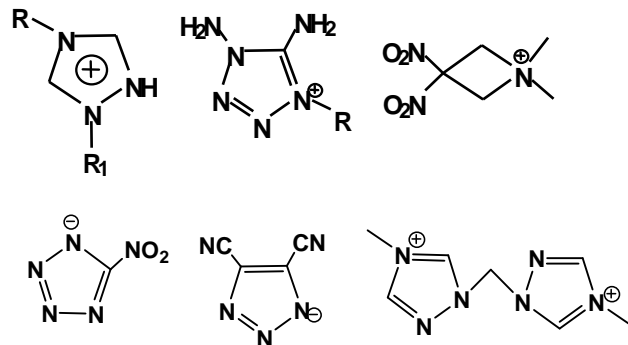
<http://www.ionicliquid.org>

16 March 2011

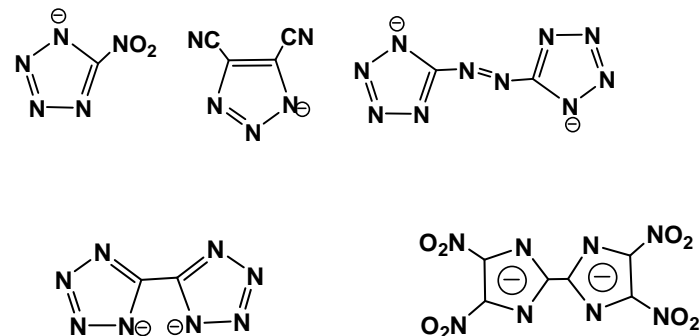


9. 含能离子液体材料

阳离子:



阴离子:



高能离子材料有何优势?



传统的含能材料如TNT、硝化甘油等:

- 单位能量密度不够高
- 对热、摩擦撞击、静电等敏感

新型的高能离子材料:

- 提高了对热、摩擦、撞击以及静电等的敏感度
- 具有更高的单位能量密度
- 环境更加友好 (放出能量后主要产物为氮气, 而分子型含能材料如TNT爆炸后主要产物为氮氧化物)
- 应用于战术导弹 (低信号) 以及武器弹药 (低枪管腐蚀、无烟)



Centre for Green Chemistry and Catalysis. LICP

<http://www.ionicliquid.org>

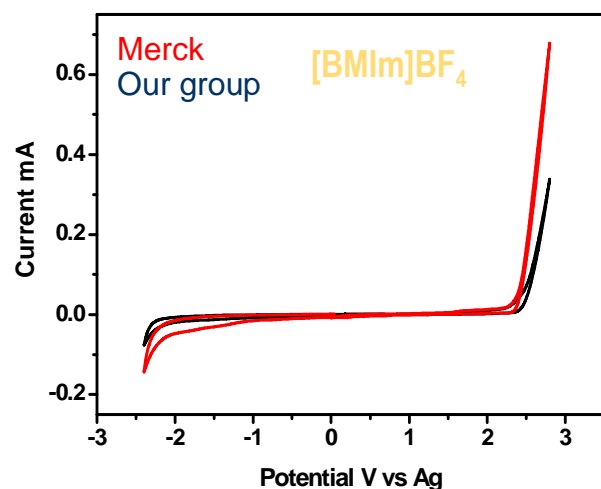
16 March 2011



兰州化物所离子液体商业化进展



规模——兰州化物所绿色化学与催化中心**现已商品化**的离子液体种类达到**300余种**，其中**10多种离子液体**已实现了百公斤级合成



品质——我们所合成离子液体的纯度和**MERCK**等国外公司相当

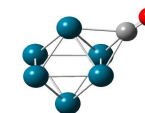
客户——我们所制备的高质量离子液体销往美国、南非等国家，以及我国北京大学、清华大学、中国科学院等一百余家企业和研究机构，相关研究工作在国内外著名刊物发表研究论文**50余篇**，其中**SCI 37篇**，平均影响因子**3.47**



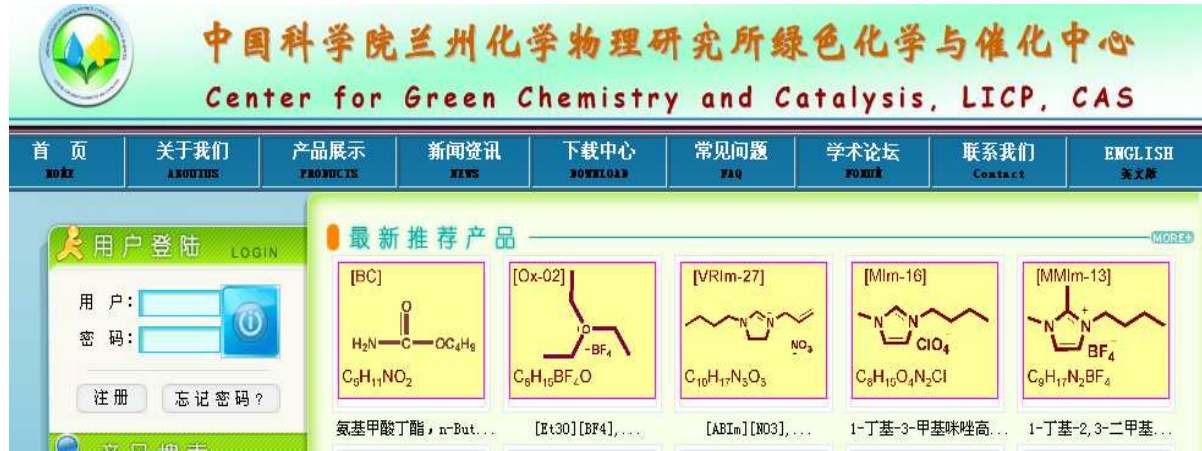
Centre for Green Chemistry and Catalysis. LICP

<http://www.ionicliquid.org>

16 March 2011



兰州化物所离子液体媒介信息



<http://www.ionicliquid.org>

出版专著《离子液体——性质、制备与应用》

发表离子液体相关论文200余篇

建立并维护离子液体专业网站和技术交流论坛



“离子液体”关键词在主流搜索引擎排名:

前五位



创建并管理离子液体技术交流QQ群



Centre for Green Chemistry and Catalysis. LICP

<http://www.ionicliquid.org>

16 March 2011



总结和展望

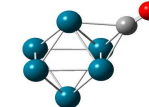
- 有分析认为，未来10年全球离子液体需求将大幅增长，2020年的销售额将从当前的约3亿美元强劲增长至34亿美元。
- 目前，离子液体已在聚合反应、选择性烷基化和胺化反应、酰基化反应、酯化反应、催化加氢反应、烯烃的环氧化反应、电化学合成、支链脂肪酸的制备等方面显示出应用成效和优势。
- 离子液体可能实现大规模应用或引领高新技术发展的方向还有溶剂萃取、物质的分离和纯化、废旧高分子化合物的回收、燃料电池和太阳能电池、工业废气中二氧化碳的提取、核燃料和核废料的分离与处理等。



Centre for Green Chemistry and Catalysis. LICP

<http://www.ionicliquid.org>

16 March 2011



谢谢大家!

感谢国家自然科学基金、中国科学院的支持!

欢迎与相关企业合作!



Centre for Green Chemistry and Catalysis. LICP

<http://www.ionicliquid.org>

16 March 2011

