

酸性离子液体 [BMIM] HSO₄ 的合成及其物化性能*

王晓丹^{1,2}, 吴文远¹, 涂赣峰¹, 蒋开喜^{1,3}

(1. 东北大学材料冶金学院, 辽宁 沈阳 110004;
2. 沈阳化工学院应用化学学院, 辽宁 沈阳 110142; 3. 北京矿冶研究院, 北京 100044)

摘要: 以 *N*-甲基咪唑为原料合成了 1-丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐 ([BMIM] HSO₄) 室温离子液体, 对产物进行了表征, 测定了相关物化性能, 如密度、表面张力、黏度、电导率等, 并考察了该离子液体的溶剂性能。实验发现, 该离子液体电导率与常见离子液体电导率相当, 并符合 Arrhenius 方程, 密度、表面张力、黏度均随温度升高而减小。该离子液体与多数常规溶剂互溶, 并对金属氧化物具有一定的溶解度, 为在离子液体中直接电解金属氧化物奠定了基础。

关键词: 室温离子液体; [BMIM] HSO₄; 物化性能; 溶解度

中图分类号: O621.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2009) 06-0069-04

Synthesis and Physical Chemistry Properties of Acidic 1-Butyl-3-Methylimidazolium Hydrosulfate Ionic Liquid

WANG Xiaodan^{1,2}, WU Wenyuan¹, TU Ganfeng¹, JIANG Kaixi^{1,3}

(1. College of Material Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China;
2. College of Applied Chemistry, Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110142, China;
3. Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 100044, China)

Abstract: 1-butyl-3-methylimidazolium hydrosulfate ([BMIM] HSO₄) was synthesized with *N*-methylimidazolium and characterized. Some physical chemistry properties concerned, such as density, surface tension, viscosity, and electrical conductivity, are investigated and solvent performance is also studied. It is discovered from the experiments that this kind of ionic liquid has comparative electrical conductivity with familiar ionic liquids and the electrical conductivity follows the Arrhenius equation. Density, surface tension as well as viscosity of the ionic liquid decrease with increase of temperature. In addition, the ionic liquid is soluble in most conventional solvents and metal oxides have some solubility in it, which lays the foundation of direct electrolysis of metal oxides in ionic liquids.

Key words: room temperature ionic liquid; 1-butyl-3-methylimidazolium hydrosulfate; physical chemistry properties; solubility

离子液体是只由阴、阳离子组成, 在室温或低于室温下为液态的低熔点盐。与传统溶剂相比, 离子液体无蒸气压, 热稳定性高、溶解性强, 电化学窗口宽^[1], 极有可能成为下一代新型绿色溶剂。因此, 离子液体的研究近年来已受到越来越大的关

注, 在电沉积、有机合成溶剂、分离分析等方面的基础和应用研究已有较多报道^[2-7]。

过去研究较多的是 AlCl₃ 型离子液体, 虽然此类离子液体价格便宜, 但由于它们对水和空气非常敏感, 进入 21 世纪以来, 关于相对稳定的非 AlCl₃

* 收稿日期: 2009-02-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (50574031)

作者简介: 王晓丹 (1978 年生), 女, 博士研究生; 通讯作者: 吴文远; E-mail: wwy030501@yahoo.com.cn

型离子液体的研究多起来^[2-7]。研究中的离子液体阴离子多为氟硼酸根、六氟磷酸根等含氟阴离子。但是此类离子液体成本较高,很难实现工业化生产和应用,而目前对其它阴离子组成的离子液体研究较少,更缺乏其理化性质的基础数据,因而本文合成了由含氢酸根阴离子组成的酸性离子液体1-丁基-3-甲基咪唑硫酸氢盐([BMIM] HSO₄),对其结构进行了表征并探寻了该离子液体的理化性能。

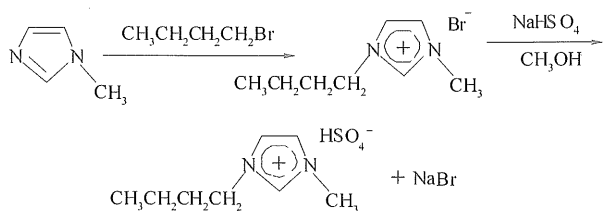
1 实验部分

1.1 主要试剂

N-甲基咪唑(工业品,浙江临海凯乐化工厂),使用前减压重蒸;1-溴丁烷(化学纯,国药集团化学试剂有限公司),使用前减压重蒸;甲醇、无水乙醇、甲苯、丙酮、乙酸乙酯、NaHSO₄和金属氧化物均为分析纯试剂。

1.2 [BMIM] HSO₄ 离子液体的合成

离子液体中间体[BMIM] Br的合成参见文献[8]。然后在密闭容器中装入20 mL 甲醇,称取22 g (0.1 mol) [BMIM] Br溶于其中,再向其中加入12.0 g (0.1 mol) NaHSO₄,在恒温磁力搅拌器上40 °C下搅拌24 h。过滤后的清液经旋转蒸发除去残余的溶剂,得到红色黏性液体,产率为92%。具体反应路线如下:



1.3 离子液体的表征及性能测定

1.3.1 离子液体的表征 使用美国 Thermo Nicolet 公司生产的 NEXUS FT-IR 470 型红外光谱仪进行分析,采用 KBr 压片法测定。

1.3.2 密度的测定 采用比重瓶法进行测量,精度为 0.1 mg/cm³。

1.3.3 表面张力、黏度的测定 表面张力利用鼓泡法测定;黏度用上海昌吉地质仪器有限公司生产的 NDJ-TP 型旋转式黏度计测定。

1.3.4 电导率的测定 用上海精密科学仪器有限公司生产的 DDSJ-308A 型电导率仪测定;电导电极 DJS-1 型光亮铂电极(电极常数为 0.95),电热恒温水浴控制温度。

1.3.5 溶解度的测定 在 25 °C 下,每次取 25 mL 离子液体,向其中加入约 2 g 化合物的粉末,磁力搅拌 24 h 使其达到溶解平衡后,将混合物用沙芯漏斗过滤,得粉末用丙酮洗涤,再于烘箱中 80 °C 下烘 2 h,后称量。用原质量减去称量质量即为溶解的化合物质量,每次测定结果均取 3 次实验的平均值。

2 结果与讨论

2.1 [BMIM] HSO₄ 离子液体的结构表征

对合成的离子液体进行了红外光谱分析,结果如下,3 442 cm⁻¹为缔合-OH 伸缩振动峰,3 102 和 3 148 cm⁻¹为咪唑环上的 C-H 伸缩振动峰,2 875 与 2 961 cm⁻¹为咪唑侧链上-CH₃-和-CH₂-的伸缩振动峰,1 573 与 1 466 cm⁻¹为咪唑环的 C=C 骨架振动峰,1 170 cm⁻¹为咪唑环 C-H 面内变形振动峰,1 059 cm⁻¹为 S=O 的伸缩振动峰,847 cm⁻¹为 S-O 的伸缩振动峰^[9]。谱图表明,合成产物具有 [BMIM]⁺ 和 HSO₄⁻ 的结构特征。

合成产物用水稀释后,加入硝酸和氯化钡,有白色沉淀生成,说明阴离子含有硫酸氢根。综合以上实验证明合成产物为目标产物 [BMIM] HSO₄ 离子液体。

2.2 [BMIM] HSO₄ 离子液体的物理性质

使用比重瓶法测得 [BMIM] HSO₄ 在不同温度下的密度(图1)。 ρ [BMIM] HSO₄ 在 20 °C 的密度为 1.226 5 g/cm³。绝大多数离子液体常温常压下的密度比水大,通常在 1.1 ~ 2.4 g/cm³ 范围。与离子液体 [EMIM] HSO₄ (1.442 g/cm³, 25 °C)^[1]相比,阳离子对密度的影响比较明显,阳离子的碳链增长,离子液体密度变小。由图可知, [BMIM] HSO₄ 密度与温度呈线性关系,可以拟合得到 $\rho = 1.253\ 2 - 1.3 \times 10^{-3} \theta$ 。

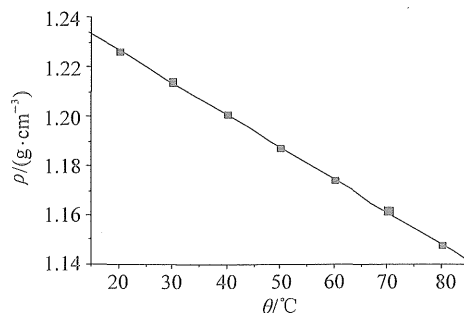


图1 离子液体密度与温度的关系

Fig. 1 Effect of temperature on the density of the ionic liquid

测得 [BMIM] HSO₄ 在不同温度下的表面张力结果如图2所示。在 20 °C 时 [BMIM] HSO₄ 的表面张力为 38.1 mN/m, 比水的表面张力 (20 °C 下为 72.7 mN/m)^[10] 小, 比正构烷烃的表面张力 (20 °C 下在 16.0 ~ 27.0 mN/m 之间)^[10] 大。而 [EMIM] HSO₄ 的表面张力为 57.4 mN/m^[11], 这表明离子液体中阳离子的烷基链增长使表面张力减小。另外, 从图中还可以看出, 随温度上升, [BMIM] HSO₄ 的表面张力线性下降, 拟合得到 $\gamma = 40.304 - 0.116\theta$ 。

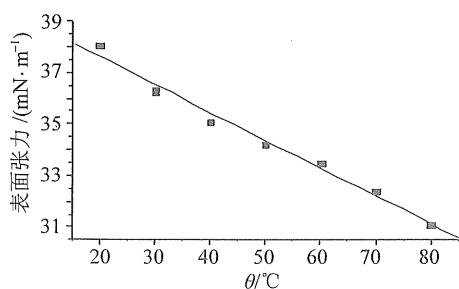


图2 离子液体表面张力与温度的关系

Fig. 2 Effect of temperature on the surface tension of the ionic liquid

图3为 [BMIM] HSO₄ 离子液体的黏度与温度的关系。由图可以看出, 离子液体的黏度 μ 在 20 °C 下为 410 mPa·s 并随温度升高而减小。而我们常见的离子液体 [BMIM] PF₆ 在 20 °C 时的黏度为 312 mPa·s^[1]。通常离子液体中阴离子体积越大, 范德华力越大, 静电作用越小, 黏度越高; 阴离子碱性越大, 则黏度越小。由于 [BMIM] HSO₄ 离子液体中 HSO₄⁻ 体积大且酸性较强, 使 [BMIM] HSO₄ 的黏度较大。使用过程中, 较高的黏度将导致离子液体在反应器壁上的粘附造成后处理困难。因此, [BMIM] HSO₄ 离子液体应选择在稍高温下使用。

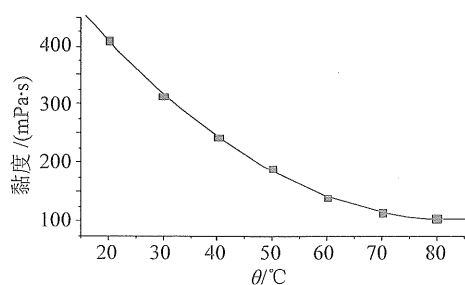


图3 离子液体黏度与温度的关系

Fig. 3 Effect of temperature on the viscosity of the ionic liquid

图4为 [BMIM] HSO₄ 在不同温度下的电导率。一般来说, 在较宽的温度范围内离子液体的电导率与黏度成反比, 且体积相对较大的离子迁移速度较低, 即减小离子的尺寸会使离子液体的电导率增加。到目前为止, 文献中报道的最高离子液体的电导率为 F (HF)_{2.3} 为阴离子的 [EMIM] F (HF)_{2.3} 的电导率 120 mS/cm^[12], 但是由于其合成条件苛刻, 限制了它的应用。如图4所示, 25 °C 下, [BMIM] HSO₄ 的电导率为 1.0 mS/cm, 与常见的 [BMIM] BF₄^[13] (2.94 mS/cm, 25 °C) 和 [BMIM] PF₆^[1] (1.8 mS/cm, 22 °C) 的电导率相差不大。另外, 从图中还可以看出, 离子液体的电导率随温度增加而增大。将 $\ln\sigma$ 与 $1/T$ 作图, 如图5, 发现二者呈线性关系, 因此, 电导率与温度符合 Arrhenius 方程 ($\sigma = Ae^{-E_a/RT}$)。由实验数据回归求得活化能 $E_a(\sigma) = 63.1$ kJ/mol。

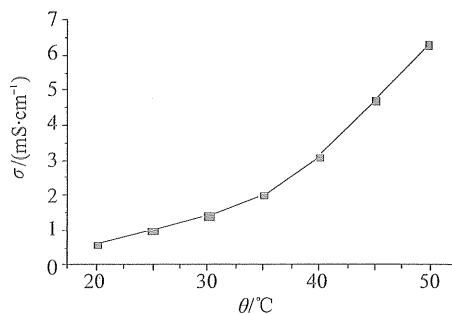


图4 离子液体电导率与温度的关系

Fig. 4 Effect of temperature on the electrical conductivity of the ionic liquid

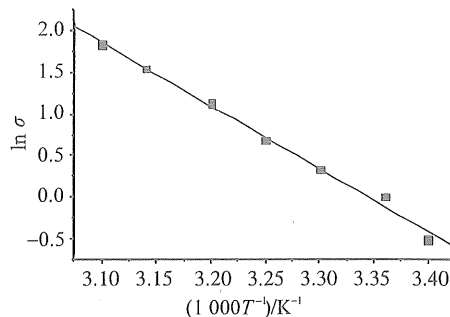


图5 离子液体的 Arrhenius 曲线

Fig. 5 Arrhenius curves of the ionic liquid

2.3 离子液体的溶解性能

离子液体在很多方面显示出不同于分子溶剂的特性, 研究离子液体与有机、无机液体、固体之间的相互溶解性, 对其应用具有重要意义。但是, 目前文献中关于离子液体溶解特性的数据还比较少, 本文中对 [BMIM] HSO₄ 离子液体与常规溶剂的

互溶性及与某些无机金属氧化物的溶解性进行了考察, 结果见表 1 ~ 2。

表 1 [BMIM] HSO₄ 离子液体与常用溶剂的互溶性
Table 1 Solubility of the ionic liquid in conventional solvents

离子液体	水	甲醇	无水乙醇	甲苯	丙酮	乙酸乙酯
[BMIM] Br	溶	溶	溶	不溶	不溶	不溶
[BMIM] HSO ₄	溶	溶	溶	不溶	溶	不溶

表 2 不同金属化合物在 [BMIM] HSO₄ 离子液体中的溶解性
Table 2 Solubility of some metal oxides in the ionic liquid

金属化合物	TiO ₂	PbO ₂	ZnO	Fe ₂ O ₃	MnO ₂
溶解度/ (g · L ⁻¹)	2.078	2.174	1.378	2.516	1.923

表 1 表明, 该离子液体属于亲水性极性溶剂, 与水及大多数常用的有机溶剂互溶。对比中间产物 [BMIM] Br 与常见溶剂的互溶性, 对于离子液体合成中溶剂的选择和产物的分离有着重要的作用, [BMIM] HSO₄ 制备中我们选择了甲醇做溶剂, 既可溶解中间产物, 又因低沸点而易与产物分离。

由表 2 可以看出, [BMIM] HSO₄ 离子液体对于氧化物具有一定的溶解度。Abbott 等^[14]研究的 HOC₂H₄ (CH₃)⁺Cl⁻ 离子液体中氧化物的溶解度仅为 10⁻⁶ 级。这说明改变阴离子种类有望开发出物理化学性质可调的功能化离子液体, 提高氧化物在其中的溶解度, 为有机合成、均相催化中的应用提供了重要的数据支持, 更为在酸性离子液体中直接电解氧化物提供了一种新思路。

3 结 论

(1) 以 *N*-甲基咪唑为原料合成了一种室温离子液体 [BMIM] HSO₄, 对其结构进行了表征。

(2) [BMIM] HSO₄ 离子液体的密度和表面张力随温度升高线性下降, 常温下黏度较高, 但随温度升高而迅速减小; 25 °C 下离子液体的电导率为 1.0 mS/cm, 随温度升高而升高, 服从 Arrhenius 方程, 与常见离子液体电解质电导率相当。

(3) 常温下, 与水及多数有机溶剂互溶, 且对金属氧化物有一定的溶解度。

参考文献:

[1] GALINSKI M, LEWANDOWSKI A, STEPANIAK I. Ionic liquids as electrolytes[J]. *Electrochimica Acta*, 2006,

51: 5567.

- [2] ZHAO C, BURRELL G, TORRIERO A A J, et al. Electrochemistry of room temperature protic ionic liquids[J]. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 6923.
- [3] ABEDIN S Z E, SAAD A Y, FARAG H K, et al. Electrodeposition of selenium, indium and copper in an air- and water-stable ionic liquid at variable temperatures[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52: 2746.
- [4] MARTINS M A P, FRIZZO C P, MOREIRA D N, et al. Ionic liquids in heterocyclic synthesis[J]. *Chem Rev*, 2008, 108: 2015.
- [5] 刘红霞, 王自民. 离子液体中乙酸异山梨醇酯的合成[J]. *应用化学*, 2008, 25(12): 1502.
- LIU Hongxia, WANG Zimin. Synthesis of isosorbide-2-monoacetate in ionic liquid[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2008, 25(12): 1502.
- [6] PASTOR M L, VIDAL A D, CANADA M J A, et al. Separation of single-walled carbon nanotubes by use of ionic liquid-aided capillary electrophoresis[J]. *Anal Chem*, 2008, 80: 2672.
- [7] HAN X, ARMSTRONG D W. Ionic liquids in separations[J]. *Acc Chem Res*, 2007, 40: 1079.
- [8] 蔡月琴, 彭延庆, 宋恭华, 等. 室温离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐的合成研究[J]. *化学试剂*, 2005, 27(1): 1.
- CAI Yueqin, PENG Yanqing, SONG Gonghua, et al. Study on the synthesis of room temperature ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate[J]. *Chem Reagents*, 2005, 27(1): 1.
- [9] 宁永成. 有机化合物结构鉴定与有机波谱学[M]. 第 2 版. 北京: 科学出版社, 2000: 317
- [10] 邓友全. 离子液体—性质、制备与应用[M]. 北京: 中国石化出版社, 2006: 137.
- [11] 马江华, 李玉平, 李会泉, 等. [EMIM]HSO₄ 离子液体的合成及其在氧化铝电解中的应用[J]. *过程工程学报*, 2007, 7(6): 1083.
- MA Jianghua, LI Yuping, LI Huiquan, et al. Synthesis of 1-ethyl-3-methylimidazolium hydrogen sulfate and its application in the electrolysis of aluminum[J]. *The Chinese J Process Engineering*, 2007, 7(6): 1083.
- [12] HAGIWARA R, HIRASHIGE T, TSUDA T, et al. Acidic 1-ethyl-3-methylimidazolium fluoride: a new room temperature ionic liquid[J]. *J Fluorine Chem*, 1999, 99: 1.
- [13] 章正熙, 高旭辉, 杨立. BF₄⁻ 和 TFSI⁻ 系列室温离子液体绿色电解液的电化学性能[J]. *科学通报*, 2005, 50(15): 1584.
- [14] ABBOTT A P, CAPPER G, DAVIES D L, et al. Selective extraction of metals from mixed oxide matrixes using choline-based ionic liquids[J]. *Inorg Chem*, 2005, 44: 6497.