CuCl₂诱导咪唑离子液体水凝胶的相变

殷尧禹, 彭亚光, 马琚, 康欣晨*, 韩布兴*

中国科学院化学研究所, 中国科学院胶体界面与化学热力学重点实验室, 北京分子科学中心, 北京 100190

*通讯作者, E-mail: kangxinch@iccas.ac.cn; hanbx@iccas.ac.cn

收稿日期: 2021-12-31; 接受日期: 2022-02-07; 网络版发表日期: 2022-04-12

国家重点研发计划(编号: 2017YFA0403101, 2017YFA0403102)和国家自然科学基金(编号: 21890761, 21733011)资助项目

摘要 离子液体是一种具有诸多独特物理化学性质的绿色溶剂, 在材料合成、化学反应、吸附分离、电化学等领域具有良好的应用前景. 本文研究了1-癸基-3-甲基咪唑氯盐(DmimCl)/水/氯化铜三元体系的物理化学性质. 研究发现, 氯化铜对体系的相行为有着十分重要的影响. 采用小角X射线散射(SAXS)、电导率、红外(IR)光谱等检测手段对混合体系进行研究. 结果表明, 当体系仅含有离子液体和水时, 呈现凝胶状态, 随着无机盐CuCl₂含量的增多, 体系逐渐从凝胶逐渐向溶液状态转变. 由于铜离子会破坏离子液体有序结构, 有序的凝胶随CuCl₂含量的增加逐渐变为无序, 最终在CuCl₂浓度达到17 wt%时凝胶变为溶液.

关键词 离子液体, 凝胶, 相行为, 微观结构

1 引言

离子液体是一种由阴阳离子组成, 在较低温度下呈液态的离子化合物. 离子液体具有很多独特的物理化学性质, 如熔点低、不易燃、蒸气压低、稳定性好、电导率高、电化学窗口宽、可循环使用等^[1-4]. 除此之外, 离子液体还可以通过阴阳离子组分改变以及结构的设计, 获得独特的性质以及特殊的功能^[5-8], 这些优势使得离子液体成为了近10年来的研究热点.

作为极具应用前景的绿色溶剂, 研究离子液体体系的相行为等物理化学性质、分子间相互作用和微观结构等对离子液体应用研究有着重要的意义与价值^[9-12]. 近年来, 越来越多的研究关注到离子液体与其他物质组成的复杂流体中分子聚集与微观结构^[13-15]. Li等^[16]利用拉曼光谱和红外光谱研究了FeCl₃在

C₄mimCl离子液体中的存在状态, 研究结果表明离子液体和FeCl₃存在很强的相互作用, 形成缔合结构. Firestone等^[17]通过研究1-癸基-3-甲基咪唑溴盐离子液体中水分子的聚集行为, 制备出离子凝胶. 小角X射线散射(SAXS)等表征手段研究表明, 通过调节体系中的水含量, 可以形成层状、二维六角形或三维立体的结构. Kang等^[18]发现无机盐可以在一定程度上改变离子液体体系的相行为. 无机盐CaCl₂和MgCl₂诱导离子液体OmimCl水溶液形成凝胶, 无机盐阳离子与离子液体中的Cl⁻具有很强的相互作用, 能够使得Cl⁻围绕在无机盐阳离子四周, 进而使Omim⁺阳离子发生重排产生有序结构形成凝胶. 除此之外, 很多研究表明, 离子液体与表面活性剂^[19,20]、离子液体与超临界二氧化碳^[21,22]等体系也可以形成不同类型的聚集体, 这些新型的体系在化学反应、材料制备等应用上具有显著的

引用格式: Yin Y, Peng Y, Ma J, Kang X, Han B. CuCl₂-induced phase transition of imidazolium ionic liquid-water gel. *Sci Sin Chim*, 2022, 52: 738–742, doi: 10.1360/SSC-2021-0275

优势^[23-25].

本文系统地研究了CuCl₂/DmimCl/水体系的相行为等物理化学性质和微观结构, 深入研究了CuCl₂对离子液体凝胶体系相变所起的作用. 分别通过电导率、SAXS、IR光谱等表征手段研究了无机盐CuCl₂对体系物理化学性质和微观结构的影响, 揭示了凝胶相变机理.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

1-癸基-3-甲基咪唑氯离子液体(DmimCl, 图1)由中国科学院兰州化学物理研究所绿色与催化化学中心提供. 氯化铜购自阿拉丁公司.

SAXS在北京正负电子对撞机国家实验室(中国科学院高能物理研究所)1W2A小角散射站完成. IR光谱采用VERTEX 70v检测. 电导率通过FE30K电导率仪(梅特勒公司, 瑞士)测定.

2.2 实验方法

将一定量的离子液体DmimCl、水以及一定量的CuCl₂混合. 溶液中离子液体与水的质量比为7:3, CuCl₂在体系中的占比为0~30 wt%. 样品a~f分别对应CuCl₂含量为0 (a)、8 wt% (b)、16 wt% (c)、17 wt% (d)、18 wt% (e)和30 wt% (f). 混合物在140℃密闭容器中搅拌30 min, 之后在室温的环境下降温至25℃并稳定24 h.

3 结果与讨论

通过光学拍摄观察到了在不同含量CuCl₂下, 离子液体/水体系的变化. 从图2可以看到, DmimCl/水体系不含CuCl₂时, 体系呈现凝胶状态. 随着CuCl₂浓度的增加, 体系的有序结构逐渐被破坏而产生流动性形成溶液.

SAXS技术可以用来获得体系的结构信息. 图3为不同CuCl₂浓度对DmimCl/水凝胶的SAXS图谱. DmimCl/水体系常温呈凝胶状, 对应SAXS图谱中有强烈而尖锐的衍射峰, 表明该体系内部存在着有序的结构. 随着CuCl₂的浓度增加, 衍射峰强度逐渐减弱. 当CuCl₂的浓度达到17 wt%时, 凝胶发生相变而形成具有流动性的溶液, 对应的SAXS图谱中尖锐的衍射峰消

图1 DmimCl的结构式

Figure 1 Structure of 1-decyl-3-methylimidazolium chloride.

图2 不同DmimCl/water/CuCl₂体系的照片(网络版彩图)

Figure 2 Images of different DmimCl/water/CuCl₂ systems (color online).

图3 不同DmimCl/水/CuCl₂体系的SAXS图谱(网络版彩图)

Figure 3 SAXS curves of different DmimCl/water/CuCl₂ systems (color online).

失变为宽峰, 说明体系的内部结构由有序向无序转变. 进一步增加CuCl₂含量, 衍射峰(宽峰)强度降低, 说明溶液中的CuCl₂含量越多, 离子液体排列越无序. SAXS结果证明CuCl₂会破坏DmimCl/水体系的有序结构, 诱导离子液体水凝胶发生相变.

我们对不同体系的电导率进行了测定. 由图4可知, 随着CuCl₂浓度的增加, 凝胶的电导率逐渐增大, 在相变点附近达到最大值. 离子液体凝胶相变为溶液后, 继续增加CuCl₂含量, 电导率开始降低. 体系由凝胶变为溶液后, 体系中的有序结构消失, 杂乱无章的离子液体排列降低了电荷的迁移率, 进而导致电导率降低.

我们进一步通过IR光谱研究了不同体系中化学键的变化. 图5为不同DmimCl/水/CuCl₂体系的IR图谱. CuCl₂的引入没有出现新的吸收峰, 说明CuCl₂没有与

图4 CuCl_2 浓度对离子液体/水/盐体系电导率的影响
Figure 4 Effect of CuCl_2 concentration on electrical conductivity in ionic liquid/water/salt system.

图5 不同体系的IR图谱(网络版彩图)
Figure 5 IR spectra of different DmimCl/water/ CuCl_2 systems (color online).

离子液体形成强的共价键结构。然而,相较于不含 CuCl_2 的体系(a)的红外图谱,含有 CuCl_2 的体系(b-f)其咪唑环上C(4)-H或C(5)-H振动引起的吸收峰($\sim 3147\text{ cm}^{-1}$)发生了 $2\sim 4\text{ cm}^{-1}$ 的蓝移。离子液体在凝胶

中的有序排列限制了其自由移动,咪唑阳离子在凝胶中的振动较弱。 CuCl_2 的引入使咪唑环的振动增强,说明体系中的聚集结构由有序向无序转变。不含 CuCl_2 的离子液体/水凝胶在 $\sim 842\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰是由脂肪族C-H振动引起的,而加入 CuCl_2 后,该吸收峰同样发生了 $2\sim 4\text{ cm}^{-1}$ 的蓝移,进一步证明 CuCl_2 影响咪唑阳离子在体系中的有序排列。由于 Cu^{2+} 在 CuCl_2 与DmimCl之间发生电荷离域,使得 CuCl_2 与DmimCl之间发生较强的离子间相互作用,降低了咪唑环上双键的力常数,导致双键的伸缩振动频率降低,与文献的报告一致^[26]。IR光谱结果与SAXS、电导率结果一致。

当DmimCl与水组混合后,水会破坏离子液体中阴阳离子之间的相互作用,并产生氢键形成水凝胶^[17]。 CuCl_2 的引入会破坏凝胶体系中的相互作用。由于 CuCl_2 溶解于离子液体中,很容易破坏离子液体阴阳离子之间的电荷平衡。并且 CuCl_2 与离子液体之间的电荷相互作用远强于离子液体与水之间的氢键作用,进而破坏了离子液体通过氢键作用与水形成的有序排列,使体系由凝胶向溶液转变。

我们对不同比例DmimCl/水凝胶体系进行了拓展。凝胶体系中离子液体含量越高,体系相变所需的 CuCl_2 含量也越高(图6),进一步证明 CuCl_2 通过改变与离子液体之间的相互作用进而诱导体系发生相变。

4 结论

本文研究了DmimCl/水/ CuCl_2 体系相行为等物理

图6 DmimCl/水体系相态随 CuCl_2 含量的变化(网络版彩图)
Figure 6 The dependence of the phase state of DmimCl/water system on CuCl_2 content (color online).

化学性质、分子间相互作用和微观结构之间的关系, 探索无机盐 CuCl_2 对离子液体水凝胶性质的影响. 研究发现, 随着 CuCl_2 含量的增加, 离子液体水凝胶中的有序结构逐渐被破坏, 并在 CuCl_2 含量达到17 wt%时, 体系发生相变由凝胶变为溶液. 研究发现, CuCl_2 与离子

液体发生明显相互作用, 破坏离子液体凝胶中的有序结构. CuCl_2 可以作为“开关”实现离子液体水体系从凝胶到溶液的相转变. 该体系有助于控制材料的合成与化学反应动力学, 为材料科学和催化科学等领域提供新思路.

参考文献

- Wang X, Salari M, Jiang D, Chapman Varela J, Anasori B, Wesolowski DJ, Dai S, Grinstaff MW, Gogotsi Y. *Nat Rev Mater*, 2020, 5: 787–808
- Kang X, Sun X, Han B. *Adv Mater*, 2016, 28: 1011–1030
- Zhang Q, Shreeve J'M. *Chem Rev*, 2014, 114: 10527–10574
- Qian W, Texter J, Yan F. *Chem Soc Rev*, 2017, 46: 1124–1159
- Giernoth R. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 2834–2839
- Blanchard LA, Hancu D, Beckman EJ, Brennecke JF. *Nature*, 1999, 399: 28–29
- Nikfarjam N, Ghomi M, Agarwal T, Hassanpour M, Sharifi E, Khorsandi D, Ali Khan M, Rossi F, Rossetti A, Nazarzadeh Zare E, Rabiee N, Afshar D, Vosough M, Kumar Maiti T, Mattoli V, Lichtfouse E, Tay FR, Makvandi P. *Adv Funct Mater*, 2021, 31: 2104148
- Cui G, Wang J, Zhang S. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 4307–4339
- Correia DM, Fernandes LC, Martins PM, García-Astrain C, Costa CM, Reguera J, Lanceros-Méndez S. *Adv Funct Mater*, 2020, 30: 1909736
- Tomé LC, Marrucho IM. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 2785–2824
- Harris M A, Kinsey T, Wagle D V, Baker G A, Sangoro J. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2021, 118: e2020878118
- Gong X, Zhang J, Jiang S. *Chem Commun*, 2020, 56: 3054–3057
- Ning H, Hou MQ, Mei QQ, Liu YH, Yang DZ, Han BX. *Sci China Chem*, 2012, 55: 1509–1518
- Shmukler LE, Fedorova IV, Fadeeva YA, Safonova LP. *J Mol Liquids*, 2021, 321: 114350
- Griffin P, Ramer S, Winfough M, Kostal J. *Green Chem*, 2020, 22: 3626–3637
- Li JG, Hu YF, Sun SF, Ling S, Zhang JZ. *J Phys Chem B*, 2012, 116: 6461–6464
- Firestone MA, Rickert PG, Seifert S, Dietz ML. *Inorg Chim Acta*, 2004, 357: 3991–3998
- Kang X, Zhang J, Shang W, Wu T, Zhang P, Han B, Wu Z, Mo G, Xing X. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 3768–3771
- Ventura SPM, E Silva FA, Quental MV, Mondal D, Freire MG, Coutinho JAP. *Chem Rev*, 2017, 117: 6984–7052
- Guo Z, Jiang Q, Shi Y, Li J, Yang X, Hou W, Zhou Y, Wang J. *ACS Catal*, 2017, 7: 6770–6780
- Chandran A, Prakash K, Senapati S. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 12511–12516
- Mesbah M, Shahsavari S, Soroush E, Rahaei N, Rezakazemi M. *J CO₂ Utiliz*, 2018, 25: 99–107
- Hu S, Wang J, Zhang J, Lim J, Gao Y, Zhang S. *Appl Catal B-Environ*, 2021, 282: 119593
- Yang D, Zhu Q, Han B. *The Innovation*, 2020, 1: 100016
- Ren Y, Guo J, Liu Z, Sun Z, Wu Y, Liu L, Yan F. *Sci Adv*, 2019, 5: eaax0648
- Yoshida Y, Saito G. *J Mater Chem*, 2006, 16: 1254–1262

CuCl₂-induced phase transition of imidazolium ionic liquid-water gel

Yaoyu Yin, Yaguang Peng, Jun Ma, Xincheng Kang^{*}, Buxing Han^{*}

Beijing National Laboratory for Molecular Science, CAS Key Laboratory of Colloid and Interface and Chemical Thermodynamics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

^{*}Corresponding authors (email: kangxincheng@iccas.ac.cn; hanbx@iccas.ac.cn)

Abstract: Ionic liquids exhibit some unique properties, which result in great potential in materials synthesis, chemical reactions, adsorption and separation and electrochemistry, *etc.* In this work, the physicochemical properties of 1-decyl-3-methylimidazolium chloride (DmimCl)/water/CuCl₂ system were explored. It was discovered that CuCl₂ has a great impact on phase behavior. Small-angle X-ray scattering (SAXS), conductivity measurement, and infrared (IR) spectroscopy were used to characterize the microstructure of the system. It is demonstrated that the mixture is gelatinous in the absence of inorganic salt CuCl₂, but it gradually becomes a solution with the increase of CuCl₂ content. As CuCl₂ is able to destroy the ordered structure of the gel, the system changes from order to disorder with increasing the content of CuCl₂ and becomes solution at CuCl₂ concentration of 17 wt%.

Keywords: ionic liquids, gel, phase behavior, microstructure

doi: [10.1360/SSC-2021-0275](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0275)