



离子液体的吸水性研究进展

王晓静^①, 牟天成^{②*}

① 北京建筑大学理学院, 北京 100044;

② 中国人民大学化学系, 北京 100872

* 联系人, E-mail: tcmu@chem.ruc.edu.cn

2015-03-19 收稿, 2015-04-30 接受, 2015-05-18 网络版发表

国家自然科学基金(21173267, 21473252)资助

摘要 大部分离子液体如果直接暴露在空气中都能吸收一些水分, 而水会对离子液体的微观结构、物理化学性质等产生一定程度的影响, 从而进一步影响离子液体的应用, 因此有必要对离子液体的吸湿性开展系统深入的研究. 本文评述了离子液体吸湿性研究领域的最新进展. 通过对50多种离子液体的吸湿性的分析, 总结了离子液体的结构因素和温度、湿度等外部因素对其吸湿性的影响, 并对文献中提出的两步吸收机理和3类用于表征吸收过程参数进行了讨论, 评述了基于实验数据的离子液体吸湿性分类标度. 另外, 离子液体的宏观吸湿性取决于其和水分子间的微观相互作用, 关于这方面的研究已经比较多, 本文简单综述了离子液体和水的分子间相互作用, 并根据离子液体的氢键酸性和氢键碱性等参数预测离子液体吸水性的方法. 随后, 讨论了用二维相关光谱技术研究离子液体的吸湿过程的进展, 认为该过程可以分成几个阶段, 分别受不同的分子间作用力控制. 根据相律, 憎水性离子液体的水溶液可以用来调节相对湿度, 而且鉴于醋酸根离子液体具有强的吸水性, 一定条件下可以作为吸水剂来使用.

关键词

离子液体
吸水性
机理
相互作用
动态过程

离子液体(ionic liquids, ILs)是由阴阳离子构成的, 在室温或室温附近呈液态的熔融盐, 具有许多优良性质, 如熔点低、蒸汽压低、热稳定性高、电化学窗口宽等, 因而在分离和萃取^[1]、电化学^[2]、有机反应^[3]、材料制备^[4]等许多领域得到了应用^[5]. 在离子液体的合成、储存和使用过程中, 水的引入是难以避免的^[6], 而水的存在对离子液体的多种物理化学性质(如黏度、电导率等)和分子间相互作用影响较大^[7,8], 更进一步影响到离子液体参与的化学反应、生物质大分子的溶解等过程^[9], 而且Freire等人^[10]发现阴离子为[PF₆]⁻的离子液体在水的存在下会发生分解产生HF. 研究还发现, 绝大多数的离子液体(包括憎水性离子液体)都具有一定程度的吸湿性, 既然水对离子液体的影响如此之大, 就有必要对离子液体的吸湿性以及离子液体和水分子之间的相互作用进行系统

深入的研究. 最早发表的关于离子液体吸水性的研究可以追溯到2000年, Seddon等人^[11]研究了水对离子液体物理性质的影响; 2011年, Di Francesco等人^[12]研究了5种离子液体的吸湿动力学.

本课题组较为系统地研究了离子液体的吸湿性, 包括各类常见离子液体^[13]、功能化离子液体^[14]、质子性离子液体^[15]、氨基酸离子液体^[16]、醋酸根离子液体^[17]等. 考察了离子液体的阳离子、阴离子、烷基链长、C2甲基化、温度、相对湿度和杂质等因素对吸湿性的影响, 提出了两步吸收机理(two-step sorption mechanism), 可以较好地关联吸收的动力学数据^[13]. 随后我们导出了吸水量、吸水速率和达平衡难度等表征吸收过程的参数, 并提出将离子液体的吸湿性分为超高、高、中和低4个级别^[13]. 因为离子液体的吸水性归根到底是取决于其与水的分子间相

引用格式: 王晓静, 牟天成. 离子液体的吸水性研究进展. 科学通报, 2015, 60: 2516–2524

Wang X J, Mu T C. Recent progress of hygroscopy of ionic liquids (in Chinese). Chin Sci Bull, 2015, 60: 2516–2524, doi: 10.1360/N972015-00266

互作用,本课题组^[14,18,19]采用红外光谱和核磁共振波谱等技术研究了多种离子液体和水的分子间相互作用,并发展了一种预测咪唑类离子液体吸水性的方法^[20]。基于相律的基本原理提出了用憎水性离子液体的饱和水溶液来调节空气的相对湿度^[21],以及基于醋酸根离子液体的强吸湿性的特点将其作为吸水剂来使用的建议^[17]。还采用二维相关红外光谱技术研究了离子液体吸湿的动态过程^[22-25],所用体系有1-乙基-3-甲基-咪唑醋酸盐([EMIM][Ac]),以及[EMIM][Ac]和生物质大分子的混合物,研究结果表明吸湿的过程可以分成几个阶段,每个阶段的表现受不同的作用力控制。

1 离子液体的吸水容量及其动力学

影响离子液体吸水性的因素很多,但是主要可以分为离子液体内部结构的影响和外部环境条件的影响2个方面。

1.1 离子液体结构的影响

离子液体结构因素包括阳离子、阴离子、阳离子烷基链长和C2甲基化等,而阴阳离子的相互作用强度,尤其是氢键起主要作用^[26,27]。一般离子液体的阴阳离子氢键作用越强,吸水就越强。离子液体和水的作用强弱取决于阴阳离子的体积和表面电荷分布。离子液体的吸湿性主要取决于阴离子,同系列的离子液体,通常体积大的离子,电荷离域性强,表面电荷分布少,与水的作用也小,所形成的离子液体的吸湿性也差^[28]。阴离子为[BF₄]离子液体的吸湿能力[BMIM](1-丁基-3-甲基咪唑)>[HMIM](1-己基-3-甲

基咪唑)>[OMIM](1-辛基-3-甲基咪唑),即离子液体的吸水能力随阳离子烷基链长增加而降低,这也可以用离子体积的增加来解释^[13]。而吸水性[BMIM]>[BMMIM](1-丁基-2,3-二甲基咪唑)则表明C2甲基化导致吸水性降低,这可能是由于C2甲基化后,C2-H不能与阴离子形成氢键,并且离子体积增加,表面电荷减少所导致的^[13]。

对比图1(a)中离子液体的吸水性,可以发现阴离子相同的情况下,离子液体的吸水性一般按照咪唑类、吡啶类、季磷类的顺序降低^[13]。图1(b)表明当阳离子固定为[BMIM]时,阴离子吸水性从强到弱遵循如下顺序:[Ac]>[Cl]>[Br]>[TFA](三氟醋酸盐)>[NO₃]>[TFO](三氟甲磺酸盐)>[BF₄]>[Tf₂N](双三氟甲磺酰亚胺盐)>[CHO]>[PF₆]

1.2 外部条件的影响

选择常见的离子液体[BMIM][BF₄]作为研究对象,探讨温度、RH和杂质等外部因素对离子液体吸湿性的影响。为研究温度的影响,固定湿度为52%,温度选择为23和30℃。实验结果表明,温度越高,离子液体吸水性越强,主要原因可能是由于温度升高导致离子液体的黏度降低,从而更利于吸水^[13,29]。相对湿度表示空气中水蒸气的分压与相应温度下水蒸气的饱和蒸汽压之比,研究表明在30℃,湿度为56%时离子液体的吸水量大于湿度为52%的离子液体的相应吸水量,这是因为湿度越高,空气中水的分压越大,越有利于离子液体吸水^[13]。在离子液体生产、储存及使用过程中,难以避免引入杂质,咪唑类离子液体中常常会存在水、盐和咪唑等杂质。为研究杂质

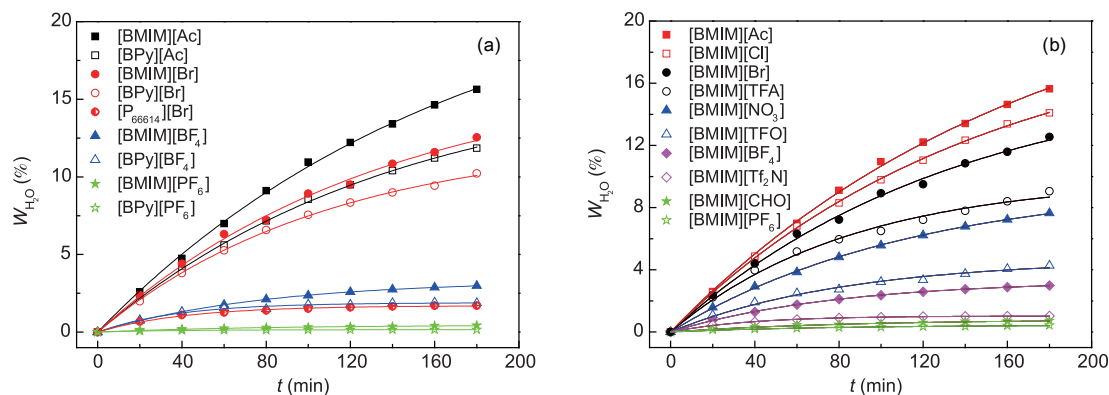


图1 (网络版彩色)阳离子(a)和阴离子类型(b)对离子液体吸水的影响。 $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, 湿度(RH) = 52%^[13]

Figure 1 (Color online) Effect of cation (a) and anion (b) on water sorption. $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$, $RH = 52\%$ ^[13]

对离子液体的吸水性的影响, 本课题组^[13]研究了 [BMIM][BF₄], [BMIM][BF₄] + 10%NaCl (质量分数) 和 [BMIM][BF₄] + 10%1-丁基咪唑(BIM, 质量分数) 的吸水性. 结果发现, 上述杂质会使离子液体的吸水性增强.

1.3 离子液体吸水的动力学机理

离子液体的吸水过程可以分成2个步骤, 首先水会吸收在离子液体的表面层, 然后从表面层扩散到离子液体体相中. 第1步水从气相吸收到离子液体表面遵循线性动力学方程:

$$W = kt, t \leq t_0, \quad (1)$$

而整个吸水过程遵循指数吸收动力学方程:

$$W = W_{\infty} (1 - e^{-kt}), t > t_0. \quad (2)$$

$t \rightarrow 0$ 时, $1 - e^{-kt} \approx kt$, $t \rightarrow 0$, 则式(2)可以简化成式(1), 即整个吸收过程可以用指数动力学方程 $W = W_{\infty} (1 - e^{-kt})$ 表示^[13]. 其中 W 为吸收量, t 为时间, k 为拟和常数, W_{∞} 为饱和吸收量. 吸收模型如图2所示.

1.4 表征离子液体的吸水性参数

从离子液体吸水动力学模型可以引出一些参数用来表征离子液体的吸湿性, 本课题组^[13,14]提出了3类参数分别表征离子液体吸水量(W_{∞})、吸收速率($W_{\text{exp},20 \text{ min}}$, $W_{\text{cal},20 \text{ min}}$, $1/t_{0.01}$)和达平衡难易程度($1/k$). 其中 W_{∞} 来自吸水方程拟合, 表示离子液体在一定温度和湿度时的饱和吸水量, 单位%(吸收的水与离子

液体初始的质量比); $W_{\text{exp},20 \text{ min}}$ 是实验所测离子液体前20 min的吸水量; $W_{\text{cal},20 \text{ min}}$ 是根据动力学模型计算得到的离子液体前20 min的吸水量; $t_{0.01}$ 表示当离子液体吸水的质量比达到1%时所需要的时间, 因此 $1/t_{0.01}$ 可以表示离子液体的吸水速率, 单位 min^{-1} ; k 是速率方程常数, 因此 $1/k$ 可以表示离子液体吸水达到平衡的难易程度, 单位 min . 需要注意的是, 因为吸水性受温度湿度等外界条件影响较大, 所以必须在相似条件下得到上述参数的互相比才有意义.

1.5 离子液体吸水性的标度

关于亲水性的标准, 不同的研究领域所用的定义不同, 将 $100W_{\infty}$ 作为亲疏水性(HPI)的标度, 并依此将亲水性分为4个区间: 超高亲水区($15 \leq \text{HPI}$)、高亲水区($7.5 \leq \text{HPI} < 15$)、中等亲水区($2.5 \leq \text{HPI} < 7.5$)和低亲水区($\text{HPI} \leq 2.5$), 所研究的18种离子液体在4个区间的分布见图3^[13]. 从图3也可以看出, 阴离子对离子液体亲水性的影响最大.

1.6 预测离子液体的吸水性

离子液体的吸水性应该与离子液体的其他物理化学性质特别是溶剂化能力有很好的相关性. 吸水性可能与极性关系密切, 而极性可以用 $E_T(30)$, $E_T(33)$ 及其标准化后的参数 E_T^N 表征^[15]. 溶剂化显色参数包括氢键酸性 α , 氢键碱性 β 和极化-去极化率 π^* , 它们在预测离子液体溶解生物物质的能力等方面有很

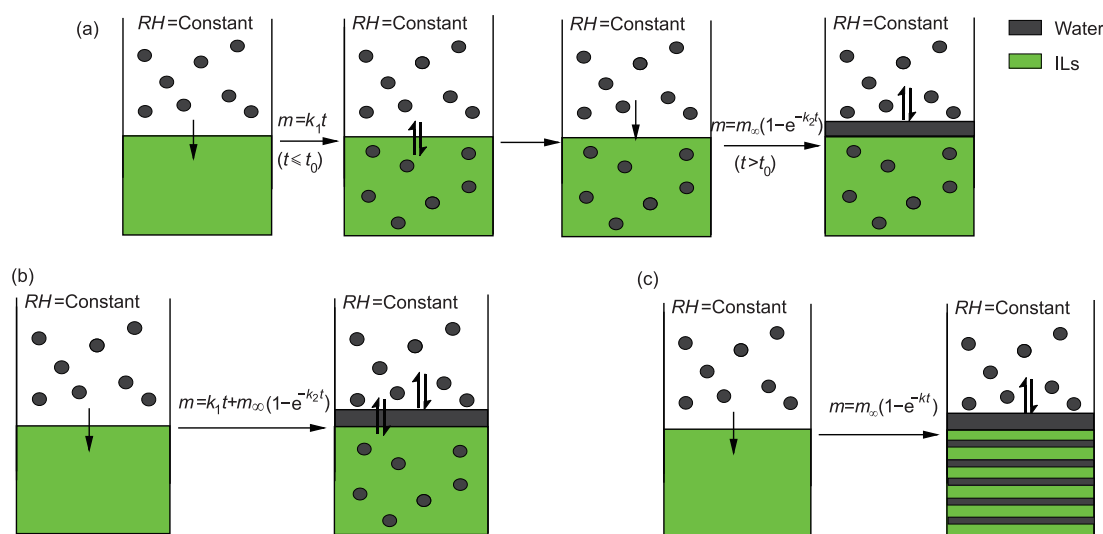


图2 (网络版彩色)离子液体吸水机理示意图^[13]

Figure 2 (Color online) Proposed sorption mechanism for water sorption by the ILs^[13]

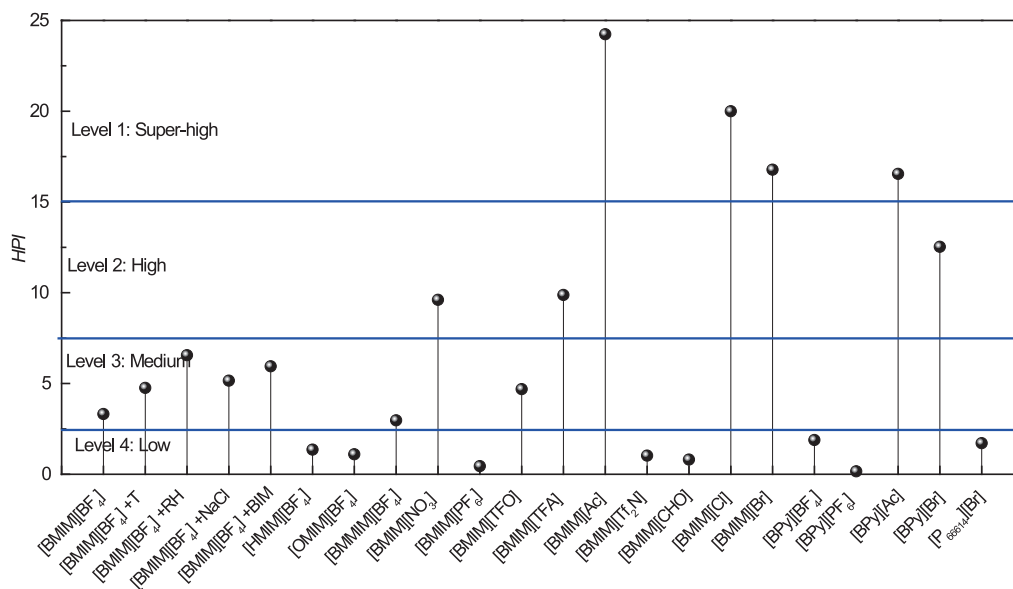


图3 (网络版彩色)离子液体亲水性(HPI)的4个区间分布图^[13]

Figure 3 (Color online) Four levelled hydrophilicity (HPI) of the ILs^[13]

好的效果^[30,31]。基于以上分析, Cao等人^[20]研究了8种阳离子为[BMIM], 阴离子分别为[BF₄], [PF₆], [Tf₂N], [NO₃], [Ac], [TFA], [TFO]和[Cl]的咪唑类离子液体的吸湿性与极性, 溶剂化显色参数和场强 ΔE 之间的关系(图4)。 ρ 是判定吸湿性和溶剂化显色相关性的参数, ρ 的正负分别表示正相关和负相关, ρ 越接近于 ± 1 则表明起相关性越好。图4表明离子液体的吸湿参数与其溶剂化显色参数(β - α)有比较好的相关性。

2 离子液体和水的相互作用

离子液体的宏观吸湿性质取决于离子液体和水的微观相互作用, 因此, 有必要对离子液体与水的分子间相互作用进行研究。通常应用波谱技术来研究分子间相互作用, 常用的技术有红外光谱(IR)^[19]、核磁共振波谱(NMR)和拉曼光谱(Raman)等。在离子液体和水的各种相互作用中, 氢键是非常关键的。红外光谱的峰位移、峰面积和峰强度的变化可以用于探测氢键作用。傅里叶变换红外光谱(FTIR)^[32]、衰减全反射红外光谱(ATR-IR)^[33]、远红外光谱^[34]、近红外光谱^[35]、变温红外光谱^[36]和二维相关红外光谱^[37]等经常用于研究离子液体/水体系的相互作用。通常认为水分子优先与离子液体的阴离子形成氢键。咪唑环和侧链烷基上的C-H伸缩振动会随着水含量的增加而蓝移, 表明水分子会破坏离子液体内部的氢键网络结构。

核磁共振技术反映核外电子云密度的变化, 也常用于研究分子间相互作用。尉志武课题组^[38-40]、李浩然课题组^[41,42]和王健吉课题组^[43-45]应用NMR研究离子液体与水之间的相互作用, 发现离子液体中的小量水分子会优先与咪唑环上的C2,4,5-H作用。除此之外, 弛豫时间和二维核磁实验也可以提供离子液体内部, 离子液体与其他溶剂之间相互作用的可靠信息, Mele等人^[8]利用NMR的奥氏核效应(nuclear overhauser effect, NOE), 研究了少量水对离子液体[BMIM][BF₄]结构的影响。Nama等人^[46]用奥氏异核效应谱(¹H, ¹⁹F-HOESY)和扩散排序谱(¹H, ¹H-DOSY)研究了离子液体[BMIM][BF₄]等在CD₃OD和CD₂Cl₂中的变化, 发现在CD₃OD中, 离子液体被强烈的溶剂化, 而在CD₂Cl₂中则存在较强的离子对。

Cao等人^[14]选取7种烯丙基功能化咪唑基离子液体, 应用红外光谱和核磁共振波谱研究了随水含量的增加, 离子液体与水作用的变化趋势。随着D₂O浓度的增大, 离子液体各个H的核磁共振峰均发生了位移, 其中咪唑环上的C2-H向高场移动最明显。化学位移向高场移动是由于氢键作用降低, H的电子密度升高造成的^[14]。以位移最大的C2-H作为特征峰, 比较了1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐[AMIM][Cl]和1-烯丙基-3-丁基咪唑氯盐[ABIM][Cl]的C2-H向高场移动的程度, 发现[AMIM][Cl]的C2-H向高场移动更大, 这也证明了[AMIM][Cl]与水的氢键相互作用比[ABIM]

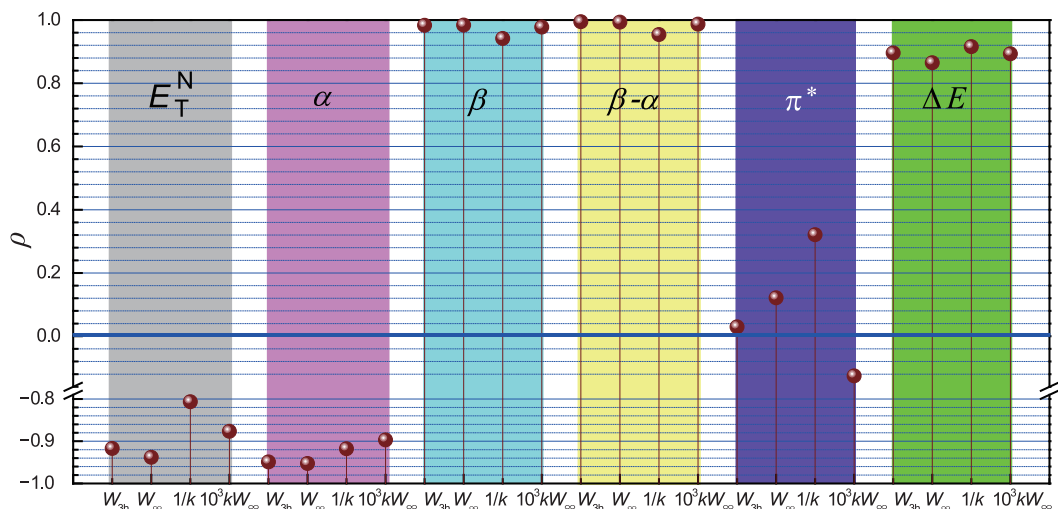


图4 (网络版彩色)离子液体的吸水性参数(W_{3h} , W_{∞} , $1/k$, $10^3 kW_{\infty}$)与其他性质参数(E_T^N , α , β , $\beta-\alpha$, π^* , ΔE)的相关系数 ρ ^[20]

Figure 4 (Color online) Overall presentation of correlation coefficient ρ for the linear relationship between hygroscopicity parameters (W_{3h} , W_{∞} , $1/k$, and $10^3 kW_{\infty}$) and other property parameters (E_T^N , α , β , $\beta-\alpha$, π^* and ΔE)^[20]

[Cl]⁻强。红外光谱和核磁共振波谱的实验结果均与宏观吸湿性的实验结果一致^[14]。

从图5(a)可以看出,阳离子为[ABIM],而阴离子分别为[Cl]⁻, [NO₃]⁻, [BF₄]⁻和[PF₆]⁻的离子液体中C2-H的化学位移均随着D₂O浓度的增加向高场移动,且[Cl]⁻>[NO₃]⁻>[BF₄]⁻>[PF₆]⁻。而离子液体与水的相互作用越强,C2-H向高场的化学位移越大,所以[ABIM]

[Cl]⁻与水的相互作用最强,[ABIM][PF₆]⁻最弱^[14]。图5(b)表明表征离子液体吸水能力的参数(W_{3h} , $1000 kW_{\infty}$ 和 $1/k$)与C2-H的移动和ATR-IR实验中水的O-H伸缩振动峰的位移呈良好的线性关系。

3 离子液体吸水的动态过程

本课题组^[13]研究了离子液体的吸水量和该过程

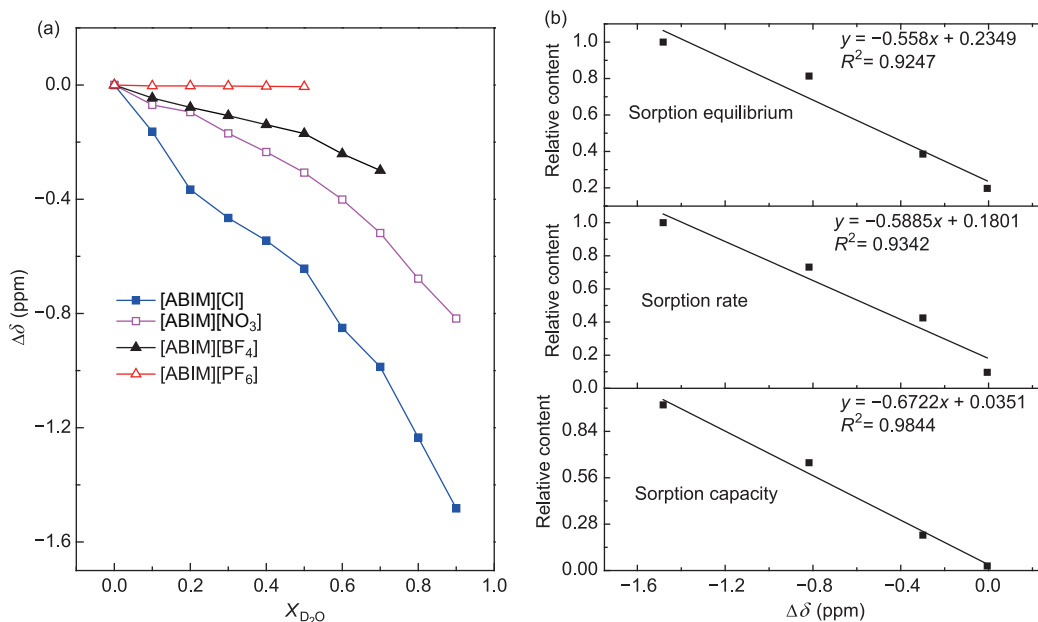


图5 (a) 离子液体C2-H的¹H NMR化学位移随 X_{D_2O} 浓度的变化; (b) 吸水参数与C2-H化学位移的相关性^[14]

Figure 5 ¹H NMR chemical shift of C2-H for ILs (a), and the correlation between the most upfield chemical shift of each IL with sorption parameters (b)^[14]

的速率,并提出了符合该过程的动力学方程,但是仅有上述宏观的信息还不够,我们还希望能得到吸水过程的动态的信息以及其和分子间作用的关系,该信息可以从二维相关红外光谱得到.

本课题组^[22]使用异步微扰相关移动窗二维相关光谱(asynchronous perturbation-correlation moving-window two-dimensional correlation spectroscopy, as-PCMWD-COS)研究了360 min内醋酸根离子液体[BMIM][Ac]从空气中吸水的动态过程,结果发现该过程可以分成3个阶段(图S1).从开始到大约第120 min可以称之为第1阶段,[BMIM][Ac]只通过氢键相互作用发生本体的吸收;从约120~320 min可称之为第2阶段,通过氢键和范德化力的作用,本体和表面吸收同时发生;第320 min开始到达到吸收稳态的过程为第3阶段,[BMIM][Ac]只通过范德化力发生表面吸收.其中第2阶段还可以细分成3个小阶段:(1)主要发生本体吸收(120~180 min),表面吸收较少;(2)本体吸收和表面吸收旗鼓相当(180~260 min);(3)则主要发生表面吸收(260~320 min).有趣的是,水可以作为探针探测[BMIM][Ac]的化学结构,结果表明1个阴离子被3个C₄H₅分子通过氢键作用所包围,2个阴离子被5个C₂H分子通过氢键作用包围,它们对空气中的水很敏感,特别是前者.剩下的5个阴离子通过强的氢键作用形成1个二聚体和1个三聚体,它们对空气中水的引入不敏感.[BMIM][Ac]的阳离子烷基通过范德华力聚集,对水中度敏感.而且,本体吸收和表面吸收所占的百分比计算表明,前320 min本体吸收和表面吸收各占70%和30%;从320~360 min,各占63%和37%;从360 min到稳态吸收各占11%和89%^[22].

生物质大分子(纤维素、壳聚糖和甲壳素)在醋酸根离子液体中有较大的溶解度,所以醋酸根离子液体有望作为上述生物质大分子的转化和利用的溶剂^[47].醋酸根离子液体有较强的吸水性^[17],而且少量水的存在就可以导致上述大分子的溶解度大大降低^[47].另外,溶解的壳聚糖离子液体可以有效地捕集二氧化碳,而二氧化碳可以将纤维素和壳聚糖从离子液体中沉淀出来^[48-50].本课题组^[25]用二维相关红外光谱技术研究溶解了生物质大分子的醋酸根离子液体吸湿和捕集二氧化碳的动态过程,有以下3个发现:(1)纯[EMIM][Ac]的吸湿过程可以分成2个阶段,而[EMIM][Ac]和生物质大分子混合物的吸湿过

程可以分成3个阶段(图S2).其中,[EMIM][Ac]/壳聚糖的混合物可以清晰地分成3个阶段;[EMIM][Ac]/甲壳素混合物的第3个阶段不清晰;而[EMIM][Ac]/纤维素混合物的第2个阶段不清晰.(2)纯的[EMIM][Ac]和溶解了生物质大分子的[EMIM][Ac]能够通过物理作用从大气中吸收少量的CO₂,也能够通过化学作用从空气中吸收更多的CO₂.化学吸收的CO₂量顺序为[EMIM][Ac]/壳聚糖的混合物>[EMIM][Ac]/甲壳素的混合物>[EMIM][Ac]/纤维素的混合物(~0.09% g/g CO₂/IL,质量比).(3)如果将[EMIM][Ac]在潮湿的空气中放置一段时间,CO₂在[EMIM][Ac]中的溶解度降低大约50%.

4 离子液体吸水性的应用

前人对离子液体的吸湿性做了许多研究,研究发现醋酸根离子液体的吸湿性很强(图S3),本课题组^[17]提出离子液体可以作为干燥剂使用.

类似于无机盐的饱和水溶液(固相+饱和水溶液),憎水性离子液体的饱和水溶液(两相体系)可以用于在固定温度下控制相对湿度(图S4).温度对憎水性离子液体的饱和水溶液的湿度有较大影响,离子液体的结构对湿度的影响如下:阳离子类型>羟基功能化>阳离子环取代>阴离子类型>烷基链长^[21].当然,用离子液体/离子液体/水组合或者离子液体/无机盐/水的组合所形成的混合体系也可以用来控制湿度,但是体系越复杂,越不宜使用.本课题组^[21]提出排斥-吸引机理来定性解释离子液体饱和水溶液的湿度,即离子液体亲水性好,与水的结合能力强,则其饱和水溶液的湿度就低,反之亦然.

根据应用的需要,在掌握离子液体吸水性特性的基础上,可以设计亲水性或者疏水性离子液体,满足应用需要.例如吴卫泽课题组^[51]在我们所报道的离子液体亲水性特性的规律上设计疏水性功能化离子液体,用于烟气脱硫.

5 结论和展望

综上所述,关于离子液体吸湿性的研究已经进行了一段时间,各种离子液体吸水的动力学、吸水量等已经可以根据初步建立的吸水的模型估算,同时离子液体的吸湿性和其物化性质的相关也有了初步的结果,离子液体和水的相互作用,离子液体吸水的动态过程也都有了报道.可以说,已经建立了研究离

子液体吸湿性的基本方法. 但是, 关于离子液体吸湿性的研究相对于其重要性而言还远远不够. 比如说, 虽然有了零星的关于湿度和温度影响的结果发表, 但是现有数据还远远达不到可以初步定量估计对吸湿性影响的程度, 这方面还需要作一些更细致的工作, 从而建立温湿度和吸湿动力学相关的函数. 从离子液体的溶剂性质预测其吸湿性的研究也不够, 目前的研究还仅限于咪唑为阳离子、不同阴离子的离子

液体的估算. 因为影响离子液体吸湿性的因素很多, 且实验条件难于控制, 导致实验结果的可重复性较差, 而吸湿性和其他物理化学性质的相关需要建立在大量精确的数据的基础上, 这也限制了该研究的进展. 关于离子液体吸湿性的研究还要继续, 数据需要积累, 预测方法可以考虑基于经验和实验数据的基团贡献法和基于分子间相互作用的光谱或者量化方法.

参考文献

- 1 Visser A E, Swatoski R P, Reichert W M, et al. Task-specific ionic liquids for the extraction of metal ions from aqueous solutions. *Chem Commun*, 2001, (1): 135–136
- 2 Armand M, Endres F, MacFarlane D R, et al. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future. *Nat Mater*, 2009, 8: 621–629
- 3 Parvulescu V I, Hardacre C. Catalysis in ionic liquids. *Chem Rev*, 2007, 107: 2615–2665
- 4 Antonietti M, Kuang D B, Smarsly B, et al. Ionic liquids for the convenient synthesis of functional nanoparticles and other inorganic nanostructures. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 4988–4992
- 5 Mu T C, Han B X. Structures and thermodynamic properties of ionic liquids. In: Zhang S J, Wang J J, Lu X M, et al., eds. *Structures and Interactions of Ionic Liquids*, Struct Bond, Vol 151. Berlin and Heidelberg: Springer-Verlag, 2014. 107–139
- 6 Sheldon R A, Lau R M, Sorgedraeger M J, et al. Biocatalysis in ionic liquids. *Green Chem*, 2002, 4: 147–151
- 7 Jacquemin J, Husson P, Padua A A H, et al. Density and viscosity of several pure and water-saturated ionic liquids. *Green Chem*, 2006, 8: 172–180
- 8 Mele A, Tran C D, Lacerda S H D. The structure of a room-temperature ionic liquid with and without trace amounts of water: The role of C-H...O and C-H...F interactions in 1-*n*-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate. *Angew Chem Int Ed*, 2003, 42: 4364–4366
- 9 Abbott A P, Capper G, Davies D L, et al. Quaternary ammonium zinc- or tin-containing ionic liquids: Water insensitive, recyclable catalysts for Diels-Alder reactions. *Green Chem*, 2002, 4: 24–26
- 10 Freire M G, Neves C M S S, Marrucho I M, et al. Hydrolysis of tetrafluoroborate and hexafluorophosphate counter ions in imidazolium-based ionic liquids. *J Phys Chem A*, 2010, 114: 3744–3749
- 11 Seddon K R, Stark A, Torres M J. Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids. *Pure Appl Chem*, 2000, 72: 2275–2287
- 12 Di Francesco F, Calisi N, Creatini M, et al. Water sorption by anhydrous ionic liquids. *Green Chem*, 2011, 13: 1712–1717
- 13 Cao Y, Chen Y, Sun X, et al. Water sorption in ionic liquids: Kinetics, mechanisms and hydrophilicity. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 12252–12262
- 14 Cao Y, Chen Y, Lu L, et al. Water sorption in functionalized ionic liquids: Kinetics and intermolecular interactions. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52: 2073–2083
- 15 Chen Y, Cao Y, Lu X, et al. Water sorption in protic ionic liquids: correlation between hygroscopicity and polarity. *New J Chem*, 2013, 37: 1959–1967
- 16 Cao Y, Sun X, Chen Y, et al. Water sorption in amino acid ionic liquids: Kinetic, mechanism, and correlations between hygroscopicity and solvatochromic parameters. *ACS Sustain Chem Eng*, 2014, 2: 138–148
- 17 Chen Y, Cao Y, Mu T. A new application of acetate-based ionic liquids: Potential usage as drying materials. *Chem Eng Technol*, 2014, 37: 527–534
- 18 Chen Y, Cao Y, Sun X, et al. Hydrogen bonding interaction between acetate-based ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate and common solvents. *J Mol Liq*, 2014, 190: 151–158
- 19 Chen Y, Cao Y, Zhang Y, et al. Hydrogen bonding between acetate-based ionic liquids and water: Three types of IR absorption peaks and NMR chemical shifts change upon dilution. *J Mol Struct*, 2014, 1058: 244–251
- 20 Cao Y, Chen Y, Wang X, et al. Predicting the hygroscopicity of imidazolium-based ILs varying in anion by hydrogen-bonding basicity and acidity. *RSC Adv*, 2014, 4: 5169–5176

- 21 Cao Y, Chen Y, Mu T. A new way to tune relative humidity: By saturated ionic liquid aqueous solutions. *New J Chem*, 2013, 37: 3890–3898
- 22 Chen Y, Cao Y, Yan C, et al. The dynamic process of atmospheric water sorption in [BMIM][Ac]: Quantifying bulk versus surface sorption and utilizing atmospheric water as a structure probe. *J Phys Chem B*, 2014, 118: 6896–6907
- 23 Chen Y, Li S, Xue Z, et al. Quantifying the hydrogen-bonding interaction between cation and anion of pure [EMIM][Ac] and evidencing the ion pairs existence in its extremely diluted water solution: Via C-13, H-1, N-15 and 2D NMR. *J Mol Struct*, 2015, 1079: 120–129
- 24 Chen Y, Mu T. A new way to interpret perturbation-correlation moving-window two-dimensional correlation spectroscopy: Probing the dynamic interaction of ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate to absorb atmospheric water. *Appl Spectrosc*, 2015, 69: 130–142
- 25 Chen Y, Sun X, Yan C, et al. The dynamic process of atmospheric water sorption in [EMIM][Ac] and mixtures of [EMIM][Ac] with biopolymers and CO₂ capture in these systems. *J Phys Chem B*, 2014, 118: 11523–11536
- 26 Cammarata L, Kazarian S G, Salter P A, et al. Molecular states of water in room temperature ionic liquids. *Phys Chem Chem Phys*, 2001, 3: 5192–5200
- 27 Anthony J L, Maginn E J, Brennecke J F. Solution thermodynamics of imidazolium-based ionic liquids and water. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 10942–10949
- 28 Klaehn M, Stueber C, Seduraman A, et al. What determines the miscibility of ionic liquids with water? Identification of the underlying factors to enable a straightforward prediction. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 2856–2868
- 29 Zhou Q, Wang L S, Chen H P. Densities and viscosities of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate + H₂O binary mixtures from 303.15 to 353.15 K. *J Chem Eng Data*, 2006, 51: 905–908
- 30 Hauru L K J, Hummel M, King A W T, et al. Role of solvent parameters in the regeneration of cellulose from ionic liquid solutions. *Biomacromolecules*, 2012, 13: 2896–2905
- 31 Doherty T V, Mora-Pale M, Foley S E, et al. Ionic liquid solvent properties as predictors of lignocellulose pretreatment efficacy. *Green Chem*, 2010, 12: 1967–1975
- 32 Koddermann T, Wertz C, Heintz A, et al. The association of water in ionic liquids: A reliable measure of polarity. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 3697–3702
- 33 Takamuku T, Kyoshoin Y, Shimomura T, et al. Effect of water on structure of hydrophilic imidazolium-based ionic liquid. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 10817–10824
- 34 Dominguez-Vidal A, Kaun N, Ayora-Canada M J, et al. Probing intermolecular interactions in water/ionic liquid mixtures by far-infrared spectroscopy. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 4446–4452
- 35 Tran C D, Lacerda S H D, Oliveira D. Absorption of water by room-temperature ionic liquids: Effect of anions on concentration and state of water. *Appl Spectrosc*, 2003, 57: 152–157
- 36 Sun B, Wu P. Trace of the thermally induced evolution mechanism of interactions between water and ionic liquids. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 9209–9219
- 37 Zhang L, Xu Z, Wang Y, et al. Prediction of the solvation and structural properties of ionic liquids in water by two-dimensional correlation spectroscopy. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 6411–6419
- 38 Wang N N, Zhang Q G, Wu F G, et al. hydrogen bonding interactions between a representative pyridinium-based ionic liquid BuPy BF₄ and water/dimethyl sulfoxide. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 8689–8700
- 39 Zhang Q G, Wang N N, Wang S L, et al. Hydrogen bonding behaviors of binary systems containing the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium trifluoroacetate and water/methanol. *J Phys Chem B*, 2011, 115: 11127–11136
- 40 Zhang Q G, Wang N N, Yu Z W. The hydrogen bonding interactions between the ionic liquid 1-ethyl-3-methylimidazolium ethyl sulfate and water. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 4747–4754
- 41 Xu Y, Gao Y, Zhang L, et al. Microscopic structures of ionic liquids 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate in water probed by the relative chemical shift. *Sci China Chem*, 2010, 53: 1561–1565
- 42 Zhu X, Zhang H, Li H. The structure of water in dilute aqueous solutions of ionic liquids: IR and NMR study. *J Mol Liq*, 2014, 197: 48–51
- 43 Zhao Y, Gao S, Wang J, et al. Aggregation of ionic liquids C(n)mim Br (n=4, 6, 8, 10, 12) in D₂O: A NMR study. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 2031–2039
- 44 Zhai C P, Wang J J, Xuan X P, et al. NMR study on the interactions of ionic liquid with acetonebn (in Chinese). *Acta Phys Chem Sin*, 2006, 22: 456–459 [翟翠萍, 王键吉, 轩小鹏, 等. 核磁方法研究离子液体与丙酮的相互作用. *物理化学学报*, 2006, 22: 456–459]
- 45 Zhai C P, Liu X J, Zhao Y, et al. NMR study on the aggregation of [C₄mim][BF₄] in D₂O and CDCl₃ (in Chinese). *Acta Phys Chem Sin*, 2009, 25: 1185–1189 [翟翠萍, 刘学军, 赵扬, 等. 用核磁共振技术研究[C₄mim][BF₄]在重水和氘代氯仿中的聚集行为. *物理化学学报*, 2009, 25: 1185–1189]

- 46 Nama D, Kumar P G A, Pregosin P S, et al. ^1H , ^1F -HOESY and PGSE diffusion studies on ionic liquids: The effect of co-solvent on structure. *Inorg Chim Acta*, 2006, 359: 1907–1911
- 47 Sun X, Tian Q, Xue Z, et al. The dissolution behaviour of chitosan in acetate-based ionic liquids and their interactions: From experimental evidence to density functional theory analysis. *RSC Adv*, 2014, 4: 30282–30291
- 48 Sun X, Chi Y, Mu T. Studies on staged precipitation of cellulose from an ionic liquid by compressed carbon dioxide. *Green Chem*, 2014, 16: 2736–2744
- 49 Sun X, Xue Z, Mu T. Precipitation of chitosan from ionic liquid solution by the compressed CO_2 anti-solvent method. *Green Chem*, 2014, 16: 2102–2106
- 50 Xie H, Zhang S, Li S. Chitin and chitosan dissolved in ionic liquids as reversible sorbents of CO_2 . *Green Chem*, 2006, 8: 630–633
- 51 Tian S D, Hou Y C, Wu W Z, et al. Hydrophobic task-specific ionic liquids: Synthesis, properties and application for the capture of SO_2 . *J Hazard Mater*, 2014, 278: 409–416

Recent progress of hygroscopy of ionic liquids

WANG XiaoJing¹ & MU TianCheng²

¹School of Science, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China;

²Department of Chemistry, Renmin University of China, Beijing 100872, China

Most ionic liquids can absorb some water when exposed to air. Water has a certain degree of influence on the microstructure and physio-chemical properties of ionic liquids, and further affecting the application of ionic liquids, thus it is necessary to carry out comprehensive study on the hygroscopy of ionic liquids. We reviewed the recent progress on this topic. Based on the hydrogency of more than 50 kinds of ionic liquids we reviewed the effects of structure factor of ionic liquids and external factors such as temperature and humidity. Also mechanism of sorption as well as three kinds of parameters derived for characterization the absorption process were reviewed. The hygroscopy of ionic liquids was proposed to classify into four levels. For a deeper understanding of the sorption of ionic liquids, we further reviewed the intermolecular interactions of ionic liquids and water, and the method for predicting the sorption ability of ionic liquids according to the solvchromatic parameters of ionic liquids. Then, we used two-dimensional correlation spectroscopy to study the dynamical process of water sorption of ionic liquids and discovered that the sorption process can be divided into several stages by the intermolecular forces. Finally, according to phase law, we proposed to adjust the relative humidity with two phases systems of hydrophobic ionic liquid with water. Since acetate ion liquid has strong water sorption ability, it can be used as the absorbent under certain conditions.

ionic liquids, hygroscopy, mechanism, interaction, dynamic process

doi: 10.1360/N972015-00266

补充材料

图 S1 [BMIM][Ac]从空气中吸水的平面和立体异步微扰相关移动窗二维相关光谱

图 S2 纯[EMIM][Ac], [EMIM][Ac]和纤维素, 甲壳素, 壳聚糖的混合物从空气中吸水的平面和立体异步微扰相关移动窗二维相关光谱 ATR-IR 图

图 S3 醋酸根离子液体在空气中的吸湿性 $\mu_{\text{T}} = 25.3^\circ\text{C}$, $\mu_{\text{RH}} = 35.3\%$

图 S4 离子液体和无机盐的饱和水溶液在 30°C 时的 RH

本文以上补充材料见网络版 csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.