双金属复合离子液体的结构、性质与应用

张亚宁, 伍洛, 张睿, 孟祥海*, 刘海燕, 刘植昌, 徐春明

中国石油大学(北京)重质油国家重点实验室, 北京 102249

*通讯作者, E-mail: mengxh@cup.edu.cn;

收稿日期: 2021-04-20; 接受日期: 2021-06-29; 网络版发表日期: 2021-10-09

国家自然科学基金(编号: 22078359, 21890763)资助项目

摘要 双金属复合离子液体表现出优异的催化性能, 其催化效果的核心在于双金属中心的协同作用. 本文在文献调研的基础上研究了双金属复合离子液体中双金属中心的作用, 提出了可定量评价双金属中心的作用强度的相对分子极性指数(MPI_r), 并筛选出最易形成双金属复合阴离子的金属盐(CuCl、AgCl、ZrCl₄). 结合X射线吸收精细结构谱(XAFS)和密度泛函理论(DFT)揭示了双金属复合阴离子的结构与聚集机理. 研究了双金属复合离子液体的理化性质(密度、黏度、电导率、玻璃化转变温度、酸性), 并从微观角度讨论了理化性质变化的成因. 该研究可为双金属复合离子液体在催化、分离、高性能材料制备等领域的拓展应用提供参考.

关键词 离子液体, 复合阴离子, 结构, 理化性质, 作用强度

1 引言

离子液体是100℃以下呈液态形式存在的熔融盐, 其在催化^[1-3]、分离^[4-6]、超电容器及电池^[7-9]、纳米或功能性材料^[10,11]等领域具有广泛应用. 双金属复合离子液体是有机阳离子与两种金属的复合配位阴离子组成的盐^[12], 如图1所示. 双金属复合离子液体的双金属中心具有协同效应, 可以激活催化剂前体^[13-15]、提升催化剂活性位点活性^[16]以及调整反应物的选择性^[17]等, 双金属复合离子液体较单金属离子液体具有较高的产物选择性, 因此在催化领域具有独特优势. 双金属复合离子液体目前主要应用于烯烃齐聚^[13,18-21]、碳四烷基化^[22,23]、苯乙酮腈的贝克曼重

排^[16]等.

双金属中心协同效应的基础是双金属中心的化学作用, 多名学者对不同聚集状态双金属中心化合物的结构进行了研究. Shamir等^[24]将熔融盐中双金属之间的作用力分为离子键和共价键两类, 依次对应双金属中心配体转移形成的离子化合物与双金属中心通过配位直接或间接(通过卤桥)相连的共价化合物. Estager等^[25]将金属氯酸盐离子液体中双金属化合物的结构分为三类: (1) 不相关的单核离子结构, 在碱性离子液体中大量存在; (2) 卤桥连接的结构, 多出现在酸性离子液体中; (3) 金属-金属配位键连接的结构, 如cis-[Pt(SnCl₃)₂(PPh₃)₂]^[26]. 多种聚集状态下双金属的物种的结构如表1所示, 发现酸性离子液体中双金属中心

引用格式: Zhang Y, Wu L, Zhang R, Meng X, Liu H, Liu Z, Xu C. Structures, properties and applications of bimetallic composite ionic liquids. *Sci Sin Chim*, 2021, 51: 1313-1329, doi: 10.1360/SSC-2021-0099

图 1 双金属复合离子液体的结构示意图
Figure 1 Structure representation of bimetallic composite ionic liquids.

的连接结构与晶体、熔融盐和气相等聚集状态下的连

接结构具有一定相似性, 3、4、8、9、10、11与12等族的金属盐更易与 AlCl_3 形成卤桥连接的结构, 13与15族的金属盐则更易与 AlCl_3 发生离子键作用, 双金属中心分别位于阴阳离子中($[\text{AlCl}_m]^+[\text{MCl}_2]^-$, M为第二种金属). 在双金属中心结构的研究基础上众多学者还提出了双金属中心作用的成因. Wicelinski等^[27]依据 $[\text{MEIM}]\text{Cl}-x\text{AlCl}_3-y\text{GaCl}_3$ ($[\text{MEIM}]\text{Cl}$ 为1-甲基-3-乙基咪唑盐)离子液体含微量可溶 GaCl_3 时质谱中出现强 $[\text{GaCl}_4]^-$ 峰的现象, 推断出中性的 AlCl_3 和 GaCl_3 反应后生成带电荷的 $[\text{GaCl}_4]^-$ 和 $[\text{AlCl}_2]^+$ 离子, 验证了双金属中心离子键的存在. Carlin等^[15]认为, 酸性较弱的金属

表 1 多种聚集状态下双金属作用方式与结构
Table 1 Interactions between bimetallic centers and corresponding structures in various states of aggregation

元素族	双金属种类	作用方式	结构	聚集状态	文献
1	$\text{AlCl}_3\text{-LiCl}$	未成键	Raman 无新峰	溶液	[37]
1	$\text{AlCl}_3\text{-LiCl}$	共价键	LiAlCl_4	晶体	[38]
1	$\text{AlCl}_3\text{-NaCl}$	共价键	NaAlCl_4	晶体	[39,40]
1	$\text{AlCl}_3\text{-KCl}$	共价键	KAlCl_4	晶体	[41]
1	$\text{AlCl}_3\text{-CsCl}$	共价键	CsAlCl_4	晶体	[39]
3	$\text{AlCl}_3\text{-DyCl}_3$	共价键	$\text{DyAl}_2\text{Cl}_{12}$	晶体	[42]
3	$\text{AlCl}_3\text{-YbCl}_3$	共价键	$[\text{Yb}(\text{AlCl}_4)_n]^{3-n}$	酸性离子液体	[43]
4	$\text{AlCl}_3\text{-Cp}_2\text{TiCl}_2$	共价键	Ti-Cl-Al桥卤结构	酸性离子液体	[15]
4	$\text{AlCl}_3\text{-TiCl}_4$	共价键	$[\text{Ti}(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_4]^{2-}$	酸性离子液体	[44]
5	$\text{AlCl}_3\text{-Nb}_2\text{Cl}_{10}$	未成键	EXAFS a)壳层中只有Cl配位	酸性和碱性离子液体	[29]
5	$\text{AlCl}_3\text{-Ta}_2\text{Cl}_{10}$	未成键	EXAFS壳层中只有Cl配位	酸性和碱性离子液体	[29]
8	$\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_2$	单核离子	$[\text{FeCl}_4]^{2-}$	碱性离子液体	[45]
8	$\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_3$	单核离子	$[\text{FeCl}_4]^-$	碱性离子液体	[45]
8	$\text{AlCl}_3\text{-FeCl}_2$	共价键	$[\text{Fe}(\text{AlCl}_4)_3]^-$ 桥卤结构	酸性离子液体	[30]
9	$\text{AlCl}_3\text{-CoCl}_2$	单核离子	$[\text{CoCl}_4]^{2-}$	碱性离子液体	[46]
9	$\text{AlCl}_3\text{-CoCl}_2$	共价键	$[\text{Co}(\text{AlCl}_4)_3]^-$ 桥卤结构	酸性离子液体	[30]
10	$\text{AlCl}_3\text{-NiCl}_2$	单核离子	$[\text{NiCl}_4]^{2-}$	碱性离子液体	[47]
10	$\text{AlCl}_3\text{-NiCl}_2$	共价键	$[\text{Ni}(\text{AlCl}_4)_3]^-$ 桥卤结构	酸性离子液体	[30,48]
10	$\text{AlCl}_3\text{-PdCl}_2$	共价键	PdAl_2Cl_8	晶体	[49]
11	$\text{AlCl}_3\text{-CuCl}$	单核离子	$[\text{CuCl}_3]^{2-}$	碱性离子液体	[50]
11	$\text{AlCl}_3\text{-CuCl}$	共价键	$[\text{AlCl}_4\text{CuCl}]^-$ 桥卤结构	酸性离子液体	[51]
11	$\text{AlCl}_3\text{-CuCl}$	共价键	$[\text{AlCl}_4\text{CuCl}]^-$ 桥卤结构	熔融盐	[52]
11	$\text{AlCl}_3\text{-CuCl}_2$	单核离子	$[\text{CuCl}_4]^{2-}$	碱性离子液体	[50]
11	$\text{AlCl}_3\text{-CuCl}_2$	共价键	桥卤结构	气相	[53]
11	$\text{AlCl}_3\text{-CuCl}_2$	共价键	Al_2CuCl_8	晶体	[54]
12	$\text{AlCl}_3\text{-ZnCl}_2$	疑为共价键	疑为Al-Cl-Zn桥卤结构	酸性离子液体	[16]
13	$\text{AlCl}_3\text{-GaCl}_3$	离子键	$[\text{AlCl}_2]^+[\text{GaCl}_4]^-$	酸性离子液体	[27]
15	$\text{AlCl}_3\text{-SbCl}_3$	离子键	$[\text{SbCl}_2]^+[\text{AlCl}_4]^-$	熔融盐	[24]
15	$\text{AlCl}_3\text{-AsCl}_3$	共价键	$[\text{AlAsCl}_5\text{O}]^-$	碱性离子液体	[27]

a) EXAFS指X射线吸收精细结构谱(XAFS)扩展边谱图.

盐易被强酸性的 AlCl_3 夺走 Cl^- 从而形成桥联结构, 如 Cp_2TiCl_2 (Cp 为环戊二烯)和 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ 反应结合生成 $\text{Cp}_2\text{TiCl}(\text{AlCl}_4)$ 和 $[\text{AlCl}_4]^-$. 本课题组^[28]同样认为, $[\text{AlCuCl}_5]^-$ 桥联阴离子的形成与碱性(酸性弱)的 $[\text{AlCl}_4]^-$ 和酸性稍强的 CuCl 的结合有关. 除了酸性极弱的因素, Roeper等^[29]认为, 金属盐酸性足够强时也可夺取 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ 中 $[\text{Cl}]^-$ 从而形成桥联结构, 如 NiCl_2 在酸性离子液体中会抢夺 $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ 或 $[\text{AlCl}_4]^-$ 中的 Cl^- 形成 $[\text{Ni}(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_4]^{2-}$ 或 $[\text{Ni}(\text{AlCl}_4)_3]^-$ ^[30]. Roebuck等^[31]认为金属盐 MCl_2 与 HCl 和 AlCl_3 反应时抢夺 H^+ 质子生成 $[\text{MHCl}_n]^+[\text{AlCl}_4]^-$. 从以上机制均可得出以下结论: 虽然作用方式不同, 但第二种金属盐的酸性会直接影响到复合结构的形成.

许多学者报道过金属盐酸性的变化规律和影响因素. Satchell等^[32]总结了影响酸性的因素, 包括 MX_n 的电子结构、 M 所连取代基的类型、碱供体的结构以及溶剂效应. Satchell等^[32]基于电子结构提出了几条酸性增大的原则: (1) 仅接受一对孤对电子就可达最外层八电子构型; (2) 同一族内原子体积(原子数)降低; (3) 过渡元素中原子数增大. Satchell等^[32]还采用吉布斯自由能和反应平衡常数作为衡量不同族盐类酸性的指标. Kobayashi等^[33]依据烯醇硅醚加成时反应的转化率和选择性划分不同价态金属盐的酸性, 将酸性从高到低分为A-1 (如 AlCl_3 、 GaCl_3 、 ZrCl_4)、A-2 (如 FeCl_3)、A-3 (如 SnCl_2 、 NbCl_5 、 MoCl_5)、B-2 (FeCl_2 、 CoCl_2 、 CuCl 、 CuCl_2)、B-3 (如 ZnCl_2 、 RuCl_3)和C类 (如 CrCl_3 、 MnCl_2 、 NiCl_2 、 AgCl). 以上酸性强弱规律的研究为筛选可与 AlCl_3 形成双金属复合离子液体的金属盐提供了参考. 但是过渡金属(d区元素)盐的酸性变化由于电子结构相近没有统一的规律, 且离子液体中的酸性强弱与金属盐本身的酸性强弱可能存在差异^[34], 表明过渡金属盐在离子液体体系中酸性研究的复杂性, 从而增大了酸性离子液体中双金属中心作用研究的挑战性.

本文简要概述了双金属复合阴离子的结构表征与双金属复合离子液体理化性质的研究进展, 提出了双金属复合离子液体中双金属中心作用强度的定量研究方法, 研究了双金属复合阴离子的精细配位信息与聚集机理, 可为后续离子液体的研发与优化以及相应工艺技术的进步提供理论支撑.

2 双金属中心作用强度的定量研究

从实验角度出发, 可以通过金属盐 MCl_2 在氯铝酸离子液体中的溶解度确定双金属中心的作用强度. Dötterl等^[35]研究了 AlCl_3 、 NbCl_5 、 TaCl_5 、 TiCl_4 、 ZrCl_4 、 HfCl_4 等在 $[\text{BMIM}]\text{Cl}-x\text{AlCl}_3$ ($[\text{BMIM}]\text{Cl}$ 为1-丁基-3-甲基咪唑氯盐)中的溶解度, 发现 HfCl_4 、 AlCl_3 与 ZrCl_4 的溶解比($n(\text{MCl}_2)/n(\text{AlCl}_3)$)较高(1.0, 1.0, 0.8), TaCl_5 与 NbCl_5 的溶解比不超过0.2, TiCl_4 则完全不溶. Kore等^[16]发现, 室温下 ZnCl_2 在 $\text{Et}_3\text{NHCl}-x\text{AlCl}_3$ 中仅 $\text{Et}_3\text{NHCl}-0.5\text{AlCl}_3-0.5\text{ZnCl}_2$ 配比时能以均相离子液体形式存在.

本文研究了金属盐(CrCl_3 、 FeCl_3 、 CoCl_2 、 NiCl_2 、 CuCl 、 TiCl_4 、 ZrCl_4 、 AgCl 、 CeCl_3 及 NdCl_3)在1-丁基-3-甲基咪唑氯铝酸离子液体($[\text{BMIM}]\text{Cl}-x\text{AlCl}_3$)中的溶解度, 溶解度实验的过程如下: 50°C 且搅拌下向 $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ 咪唑盐中缓慢分次加入一定剂量的 AlCl_3 , 升温至 120°C 并恒温2 h. 再一次性加入一定剂量的 MCl_2 金属盐, 升温至 150°C 并恒温4 h, 降温后于 25°C 静置24~48 h. 由于 TiCl_4 沸点为 136°C , 为尽可能降低其挥发带来的影响, 加入 TiCl_4 后体系反应温度设为 80°C . 若存在部分金属盐未溶解或其他分相的现象, 则说明此剂量超过了 MCl_2 于给定 $\text{AlCl}_3/[\text{BMIM}]\text{Cl}$ 摩尔比的 $[\text{BMIM}]\text{Cl}-x\text{AlCl}_3$ 中的溶解度, 需进一步减小剂量重新测试; 若未出现分相现象则进一步增大剂量重新测试. 实验得到了 25°C 时金属盐在所有 $\text{AlCl}_3/[\text{BMIM}]\text{Cl}$ 摩尔比($x=1.0\sim 2.3$)下的最大摩尔溶解度($\text{MCl}_2/[\text{BMIM}]\text{Cl}$ 摩尔比), 及相应的 $\text{AlCl}_3/[\text{BMIM}]\text{Cl}$ 、 $\text{MCl}_2/\text{AlCl}_3$ 摩尔比, 结果如表2所示. AgCl 、 ZrCl_4 与 CuCl 在 $[\text{BMIM}]\text{Cl}-x\text{AlCl}_3$ 中的最大摩尔溶解度最高, 依次为0.68、0.43与0.40, 其余金属盐的最大摩尔溶解度均不超过0.30.

从密度泛函理论计算(DFT)角度出发也可研究双金属中心的作用强度. Lu等^[36]提出分子极性指数(MPI)的概念, 发现MPI反映极性有机与无机溶剂极性的效果良好. MPI的定义如式(1)所示, 其中 A 代表分子表面积, V 代表静电势, MPI相当于是静电势绝对值在分子范德华表面上的积分, MPI值越大则分子极性越大. 在MPI的基础上, 本文提出了相对分子极性指数(MPI_r), 即金属盐的MPI指数与 AlCl_3 的MPI指数的比值(式(2)), 用于衡量金属盐的相对极性或相对Lewis酸

表 2 25℃下金属盐在[BMIM]Cl-xAlCl₃ (x=1.0~2.0)中的最大摩尔溶解度对应的各摩尔比与MPI_r^{a)}**Table 2** Molar ratios and MPI_r at the maximum molar solubilities of metal salts in [BMIM]Cl-xAlCl₃ (x=1.0~2.0) at 25 °C

金属盐类型	金属价态	AlCl ₃ /[BMIM]Cl	MCl ₂ /[BMIM]Cl	MCl ₂ /AlCl ₃	MPI _r
CuCl	1	1.6	0.40	0.25	3.70
AgCl	1	2.0	0.68	0.34	3.33
CoCl ₂	2	2.2	0.17	0.08	1.57
NiCl ₂	2	1.6	0.02	0.01	1.02
FeCl ₃	3	1.6	0.30	0.19	0.59
CrCl ₃	3	2.0	0.01	0.01	0.38
CeCl ₃	3	2.2	0.12	0.01	0.60
NdCl ₃	3	2.1	0.17	0.08	0.60
TiCl ₄	4	1.3	0.10	0.077	0.32
ZrCl ₄	4	1.4	0.43	0.31	1.74

a) AlCl₃/[BMIM]Cl, MCl₂/[BMIM]Cl, MCl₂/AlCl₃代表两种物质的摩尔比 $n(\text{AlCl}_3)/n([\text{BMIM}]\text{Cl})$, $n(\text{MCl}_2)/n([\text{BMIM}]\text{Cl})$, $n(\text{MCl}_2)/n(\text{AlCl}_3)$.

性. 该方法计算简便, 受结构与自旋多重度影响小, 适合过渡金属盐. 各金属盐的MPI_r计算值见表2. 若MPI_r大时, $n(\text{MCl}_2)/n(\text{AlCl}_3)$ 值也大, 则说明二者相关性强.

$$MPI = (1/A) \iint_S |V(r)| dS \quad (1)$$

$$MPI_r = MPI_{\text{MCl}_2} / MPI_{\text{AlCl}_3} \quad (2)$$

由表2可知, 金属盐的MPI_r指数与金属价态有关, 金属价态处于1~3时金属盐的MPI_r随价态上升呈下降趋势, 但金属价态为4时金属盐的MPI_r高于价态为2、3金属盐的相应值. 同时, 金属盐的 $n(\text{MCl}_2)/n(\text{AlCl}_3)$ 与MPI_r指数整体呈正相关关系. CuCl、AgCl与ZrCl₄三种[BMIM]Cl-xAlCl₃中最大摩尔溶解度最高的金属盐的MPI_r指数依次为3.70、3.30和1.74, 同样位于前三位. 二价金属盐中CoCl₂的 $n(\text{CoCl}_2)/n(\text{AlCl}_3)$ (0.085)高于NiCl₂的 $n(\text{NiCl}_2)/n(\text{AlCl}_3)$ (0.003), 同时MPI_r值CoCl₂>NiCl₂. 同一族的四价金属盐中ZrCl₄的 $n(\text{ZrCl}_4)/n(\text{AlCl}_3)$ (0.307)高于TiCl₄的 $n(\text{TiCl}_4)/n(\text{AlCl}_3)$ (0.077), ZrCl₄的MPI_r值(1.74)也远大于TiCl₄相应的值(0.32). 同处镧系的三价金属盐中NdCl₃的 $n(\text{NdCl}_3)/n(\text{AlCl}_3)$ (0.081)大于CeCl₃的值(0.055), 而NdCl₃与CeCl₃的MPI_r值均为0.60. 此外, [BMIM]Cl-xAlCl₃离子液体中 $n(\text{MCl}_2)/n(\text{AlCl}_3)$ 最低的CrCl₃, 也具有极低的MPI_r值0.38. 不过, 考虑到NiCl₂在[BMIM]Cl-xAlCl₃离子液体中的 $n(\text{NiCl}_2)/n(\text{AlCl}_3)$ 仅为0.01, NiCl₂的MPI_r值(1.02)

偏大. 综上所述, MPI_r与实验最大摩尔溶解度对应的 $n(\text{MCl}_2)/n(\text{AlCl}_3)$ 值具有较好的正相关性, 同时MPI_r指标的计算具有过程简单、计算量小、受结构与自旋多重度影响小等多种优点, 因此适合作为金属盐初步筛选的指标.

3 双金属复合阴离子的结构

3.1 质谱表征

质谱(MS)是表征离子液体中离子富存状态的重要手段. 电离方式选择对表征阴离子物种中配位键有重要的影响. 快原子轰击电离(FAB)是一种电离能量大的方式, Wicelinski等^[27]采用FAB-MS研究了[MEIM]Cl-xAlCl₃-yGaCl₃ ([MEIM]Cl为1-甲基-3-乙基咪唑氯盐)双金属离子液体的阴离子, 检测到[AlCl₄]⁻与[GaCl₄]⁻离子. Abdul-Sada等^[55]利用FAB-MS分别在 m/z 566和565处检测到[Co(AlCl₄)₃]⁻和[Ni(AlCl₄)₃]⁻的存在. 电喷雾电离(ESI)的电离能稍小, 适合研究以非共价键方式结合的分子或分子聚集体, 如氢键、 π - π 作用及配位作用等. Liu等^[17,56]采用ESI-MS研究了[cation]Cl-xAlCl₃-yCuCl、[cation]Br-xAlCl₃-yCuCl(cation=[BMIM]⁺、[Et₃NH]⁺)等双金属复合离子液体的阴离子形式, 均确认了双金属复合阴离子[AlCuCl₃]⁻和[AlCuBrCl₄]⁻的存在. 考虑到ESI电离的盐效应^[57]以及离子液体易水解的事实, 本课题组采用实时直接分析

图2 $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}-1.8\text{AlCl}_3-0.5\text{CuCl}$ 的DART-Orbitrap-HRMS谱图(网络版彩图)^[58]

Figure 2 DART-Orbitrap-HRMS spectrum of $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}-1.8\text{AlCl}_3-0.5\text{CuCl}$ [58] (color online).

与静电场轨道阱高分辨质谱联用(DART-Orbitrap-HRMS)的手段获得 $[\text{Et}_3\text{NH}]\text{Cl}-1.8\text{AlCl}_3-0.5\text{CuCl}$ 双金属复合离子液体的阴离子分布^[58], 如图2所示, 主要双金属复合阴离子为 $[\text{AlCuCl}_5]^-$ 和 $[\text{Al}_2\text{CuCl}_8]^-$; 进一步利用高能碰撞解离(HCD)技术研究了复合离子液体的断裂方式以推测双金属中心的键合方式, 发现 $[\text{AlCuCl}_5]^-$ 断裂发生在 $[\text{AlCl}_4]^-$ 和 CuCl 之间, $[\text{Al}_2\text{CuCl}_8]^-$ 则断裂为 $[\text{AlCuCl}_5]^-$ 和 CuCl 或 $[\text{AlCl}_4]^-$ 和 AlCuCl_4 .

然而, 分裂方式可能与成键方式不吻合且离子结构在电子轰击下可能发生改变^[25,59]. 因此质谱表征可获得双金属复合阴离子表观分子式, 但准确性有待进一步验证.

3.2 电化学研究

循环伏安法是一种分析离子物种的有力工具, 通过还原氧化峰对应的电位信息可以判断双金属中心在离子液体中的结合方式. Carlin等^[60]通过循环伏安曲线观测到了Al-Co、Al-Ni、Al-Fe、Al-Cu、Al-Ag合金的沉积峰. Roeper等^[29]利用循环伏安法研究 NiCl_2 、 $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$ 三种过渡金属盐在 $[\text{EMIM}]\text{Cl}-x\text{AlCl}_3$

图3 双金属复合离子液体的循环伏安还原曲线段谱图(网络版彩图)

Figure 3 Cyclic voltammetry curve (reduction part) of various bimetallic composite ionic liquids (color online).

($[\text{EMIM}]\text{Cl}$ 为1-乙基-3-甲基咪唑氯盐)离子液体中的表现, 发现 Nb^{5+} 、 Ta^{5+} 均未沉积, 仅 Ni^{2+} 发生沉积且存在Ni-Al合金氧化峰, 该氧化来自Al欠电势沉积. Ni-Al合金的存在印证了双金属中心二级网状配合物的形成. Suneesh等^[61]研究 $\text{Et}_3\text{NHCl}-x\text{AlCl}_3-y\text{Cu}(\text{acetylacetonate})_2$ 离子液体的电沉积行为时发现了Al-Cu合金的沉积峰及其相应的氧化峰, 同样说明了双金属中心可能形成双金属复合物种.

本文研究了双金属复合离子液体的电化学行为, 0.2 V s^{-1} 扫速下双金属复合离子液体的循环伏安还原段曲线如图3所示, 其中三电极标注对应的顺序依次为工作电极、对电极、参比电极(如AgPtPt). 图3中的还原峰依次对应Al-Cu、Al-Ag、Al-Zr合金的共沉积. 进一步进行恒电势沉积并通过X射线能谱仪(EDS)检测电沉积产物的组成, EDS结果如表3所示. 发现Al-Cu、Al-Ag合金易于沉积且沉积产物中Cu、Ag占多数(Cu、Ag含量依次为96 at%和94 at%), 但Al-Zr合金难于沉积且中Zr含量不高(Zr含量为50 at%). Al-Zr合金

表3 双金属复合离子液体沉积产物的平均EDS结果

Table 3 Average EDS results of deposits of bimetallic composite ionic liquids

双金属复合离子液体	Al (at%)	Cu (at%)	Ag (at%)	Zr (at%)
$[\text{BMIM}]\text{Cl}-1.6\text{AlCl}_3-0.4\text{CuCl}$	4	96	—	—
$[\text{BMIM}]\text{Cl}-2.0\text{AlCl}_3-0.6\text{AgCl}$	6	—	94	—
$[\text{BMIM}]\text{Cl}-1.4\text{AlCl}_3-0.4\text{ZrCl}_4$	50	—	—	50

的沉积困难是由于不溶还原中间产物 ZrCl_3 附着在电极上, 阻碍了进一步还原反应的发生^[44].

3.3 X射线吸收精细结构谱(XAFS)表征

XAFS可获得中心原子与配体原子的键长、配体原子的类型与数目, 从而可直接判断出是否有双金属复合阴离子存在, 并能获得双金属复合离子阴离子的精确结构信息. Dent等^[30]通过XAFS验证了桥联 $[\text{Co}(\text{AlCl}_4)_3]^-$ 、 $[\text{Ni}(\text{AlCl}_4)_3]^-$ 、 $[\text{Co}(\text{AlCl}_4)_3]^-$ 的存在. Roeper等^[29,62]研究了 NiCl_2 、 $\text{Nb}_2\text{Cl}_{10}$ 、 $\text{Ta}_2\text{Cl}_{10}$ 三种过渡金属盐在不同酸碱度的 $[\text{EMIM}]\text{Cl}-x\text{AlCl}_3$ 离子液体中的光谱结构, 结果见表4, 其中 N 代表离子液体中 AlCl_3 的摩尔分数, 当 N 为0.43、0.54、0.60时 NiCl_2 的浓度依次是102、30、30 mol m^{-3} . 由表4可知, 离子液体呈碱性和中性时只存在Ni-Cl壳层且仅配位数发生改变, 说明碱性和中性下无法形成Al-Ni双金属复合阴离子. 离子液体呈酸性时除 $R=2.41 \text{ \AA}$ 峰外 $R=3.25 \text{ \AA}$ 处

还存在肩峰, 说明Ni-Cl-Al结构的存在, Ni第一壳层为6个Cl、第二壳层为8个Al^[29], 为 $[\text{Ni}(\text{Al}_2\text{Cl}_7)_4]^{2-}$ 结构^[25].

本课题组^[63]通过XAFS研究了不同金属摩尔比的 $[\text{BMIM}]\text{Cl}-x\text{AlCl}_3-y\text{CuCl}$ 与 $[\text{BMIM}]\text{Cl}-x\text{AlCl}_3-y\text{ZrCl}_4$ 双金属复合阴离子的结构, 结果如图4和表5所示. 所有双金属摩尔比的双金属复合离子液体中 $[\text{BMIM}]\text{Cl}-1.6\text{AlCl}_3-0.4\text{CuCl}$ 与 $[\text{BMIM}]\text{Cl}-1.4\text{AlCl}_3-0.4\text{ZrCl}_4$ 的第二壳层Cu-Al (Cl bridged)和Zr-Al (Cl bridged)对应的键长 R 最短(依次为2.93 $\text{\AA}$ 和3.83 $\text{\AA}$), 说明该摩尔比下双金属中心的络合强度最高. 表5的拟合结果还指示了Al-Cu和Al-Zr双金属复合液体中最稳定双金属复合阴离子的结构信息, 如图4中结构示意图所示, 依次为 $[\text{AlCuCl}_5]^-$ 和 $[\text{Al}_2\text{ZrCl}_{11}]^-$.

为探究较低CuCl/ $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ 摩尔比下可否形成双金属复合阴离子, 本文还对比了 $[\text{BMIM}]\text{Cl}-1.6\text{AlCl}_3-0.05\text{CuCl}$ 与 $[\text{BMIM}]\text{Cl}-1.6\text{AlCl}_3-0.4\text{CuCl}$ 的XAFS谱图, 如图5和表5所示.

表4 $[\text{EMIM}]\text{Cl}-x\text{AlCl}_3-y\text{NiCl}_2$ 的XAFS结果^{a)}^[29]

Table 4 XAFS results of $[\text{EMIM}]\text{Cl}-x\text{AlCl}_3-y\text{NiCl}_2$ [29]

离子液体	壳层	CN	R ($\text{\AA}$)	$\Delta\sigma^2$ ($\text{\AA}^{-2}$)	E_0 (eV)	SSR
碱性($N=0.43$)	Ni-Cl	3.9	2.28	-0.0027	-1.84	0.134
中性($N=0.54$)	Ni-Cl	6.3	2.37	0.0046	0.89	0.080
酸性($N=0.60$)	Ni-Cl	6.2	2.41	0.0016	2.03	0.0033
酸性($N=0.60$)	Ni-Al	7.9	3.25	0.0090	-0.40	0.017

a) CN: 配位数; R : 中心原子和配位原子的平均距离; $\Delta\sigma^2$: 均方相对位移; E_0 : E_0 校正量; SSR: 实验与拟合值的残差平方和.

图4 双金属复合离子液体 $[\text{BMIM}]\text{Cl}-x\text{AlCl}_3-y\text{CuCl}$ (a)与 $[\text{BMIM}]\text{Cl}-x\text{AlCl}_3-y\text{ZrCl}_4$ (b)的拟R空间谱图. A~F对应的 x, y 组合依次为1.6, 0.2; 1.6, 0.4; 1.8, 0.2; 1.4, 0.2; 1.4, 0.4; 1.8, 0.2. 实验值为实线, 拟合值为虚线. 结构图为DFT计算结果(网络版彩图)

Figure 4 Pseudo-R space spectra for $[\text{BMIM}]\text{Cl}-x\text{AlCl}_3-y\text{CuCl}$ (a) and $[\text{BMIM}]\text{Cl}-x\text{AlCl}_3-y\text{ZrCl}_4$ (b). The corresponding x and y were 1.6, 0.2; 1.6, 0.4; 1.8, 0.2; 1.4, 0.2; 1.4, 0.4; 1.8, 0.2, respectively, for A~F. Experiment data were in solid line and fitting results from Table 4 were in the dotted line. The structure presented were calculated by DFT (color online).

表 5 [BMIM]Cl- x AlCl₃- y MCl₂ (M=Cu, Zr)的XAFS结果^{a)} [63]Table 5 XAFS results of [BMIM]Cl- x AlCl₃- y MCl₂ (M=Cu, Zr) [63]

离子液体	壳层	R (Å)	CN	ΔE_0 (eV)	σ^2 (10^{-3} Å ²)	R-factor
Cu箔	Cu-Cl	2.54(±0.01)	10.15	6.2	8.6	0.003
[BMIM]Cl-1.6AlCl ₃ -0.2CuCl	Cu-Cl	2.29(±0.01)	2.20	6.7	7.4	0.012
	Cu-Al(Cl bridged)	3.02(±0.02)	1.00	3.2	14.7	
[BMIM]Cl-1.6AlCl ₃ -0.2CuCl	Cu-Cl	2.27(±0.01)	1.92	3.2	6.4	0.027
	Cu-Al(Cl bridged)	3.25(±0.02)	1.00	14.9	8.6	
[BMIM]Cl-1.6AlCl ₃ -0.4CuCl	Cu-Cl	2.21(±0.01)	2.00	0.8	9.8	0.003
	Cu-Al(Cl bridged)	2.93(±0.02)	1.40	0.7	23.2	
[BMIM]Cl-1.8AlCl ₃ -0.2CuCl	Cu-Cl	2.26(±0.02)	2.39	1.9	8.8	0.025
	Cu-Al(Cl bridged)	3.20(±0.02)	1.20	0.0	19.7	
[BMIM]Cl-1.4AlCl ₃ -0.2ZrCl ₄	Zr-Cl	2.47(±0.01)	7.00	0.1	4.4	0.011
	Zr-Al(Cl bridged)	3.89(±0.02)	0.80	6.5	11.6	
[BMIM]Cl-1.4AlCl ₃ -0.4ZrCl ₄	Zr-Cl	2.47(±0.01)	6.63	-0.2	4.8	0.007
	Zr-Al(Cl bridged)	3.83(±0.02)	2.00	5.0	9.9	
[BMIM]Cl-1.8AlCl ₃ -0.2ZrCl ₄	Zr-Cl	2.47(±0.01)	6.82	-0.4	5.5	0.022
	Zr-Al(Cl bridged)	3.86(±0.02)	1.00	7.0	2.1	

a) R : 中心原子和配位原子的平均距离; CN: 配位数; ΔE_0 : E_0 校正量; σ^2 : Debye-Waller因子; R-factor: R因子.

图 5 Cu箔与不同CuCl/[BMIM]Cl摩尔比的Cu系双金属复合离子液体的拟R空间谱图(网络版彩图)

Figure 5 Pseudo-R space spectra for Cu foil and Cu-containing bimetallic composite ionic liquids with different CuCl/[BMIM]Cl molar ratios (color online).

研究发现, [BMIM]-1.6AlCl₃-0.05CuCl体系中同样存在第二壳层Cu-Al(Cl-bridged), 说明即使在较低CuCl/[BMIM]Cl摩尔比下也形成了少量双金属复合阴离子。但是, [BMIM]Cl-1.6AlCl₃-0.05CuCl双金属复合

离子液体Cu-Al (Cl bridged)壳层的配位数CN (1.00)低于[BMIM]Cl-1.6AlCl₃-0.4CuCl的相应值(1.40), 且[BMIM]Cl-1.6AlCl₃-0.05CuCl双金属复合离子液体的Cu-Al (Cl bridged)键长(3.02±0.02)高于[BMIM]Cl-1.6AlCl₃-0.4CuCl的相应值(2.93±0.02), 说明较低CuCl/[BMIM]Cl摩尔比下双金属复合阴离子中双金属中心的结合强度较小。

3.4 DFT计算

DFT计算是研究双金属复合阴离子结构的有效手段。Liu等^[64]在M06-2X/aug-cc-pVDZ(-PP)计算级别下研究了Al-Cu和Al-Ag双金属复合离子液体中的双金属复合阴离子结构, 依次为[AlCuCl₅]⁻和[AlAgCl₅]⁻。不过, 双金属复合离子液体的聚集行为很少被关注。本课题组^[63]在适合过渡金属配合物的PBE0/def2-TZVP(D)计算水平下研究了双金属复合物种(包含阳离子)的聚集行为, 并通过热力学判别最稳定的双金属复合聚集态, Al-Cu、Al-Ag和Al-Zr双金属复合物种的聚集过程如图6所示, 各步聚集反应150℃的热力学结果如表6所示。发现双金属复合离子液体中双金属复合物种的聚集路径为[BMIM][AlCl₄]→[BMIM]

图 6 双金属复合离子液体中双金属复合阴离子的聚集过程示意图. (a) Al-Cu; (b) Al-Ag; (c) Al-Zr体系(网络版彩图)

Figure 6 Schematic of the transition process of bimetallic composite anions for bimetallic composite ionic liquids. (a) Al-Cu system; (b) Al-Ag system; (c) Al-Zr system (color online).

表 6 双金属复合物种各步聚集过程150℃下的热力学性质 ΔH , ΔS 与 ΔG

Table 6 ΔH , ΔS and ΔG profiles of every step for the aggregation of bimetallic composite species at 150 °C

热力学参数	[BMIM][AlCuCl ₅]	[BMIM][Al ₂ CuCl ₈]	[BMIM][Al ₂ Cu ₂ Cl ₉]
ΔH (kJ mol ⁻¹)	-183.34	-167.53	-159.24
ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	-111.00	-150.00	-127.32
ΔG (kJ mol ⁻¹)	-118.70	-104.06	-105.35
	[BMIM][AlAgCl ₅]	[BMIM][Al ₂ AgCl ₈]	[BMIM][Al ₂ Ag ₂ Cl ₉]
ΔH (kJ mol ⁻¹)	-155.31	-166.73	-133.30
ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	-137.49	-146.36	-133.09
ΔG (kJ mol ⁻¹)	-97.11	-104.81	-76.99
	[BMIM][AlZrCl ₅]	[BMIM][Al ₂ ZrCl ₁₁]	[BMIM][Al ₂ Zr ₂ Cl ₁₅]
ΔH (kJ mol ⁻¹)	-103.22	-118.41	-63.09
ΔS (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	-164.10	-176.48	-151.17
ΔG (kJ mol ⁻¹)	-33.76	-43.72	0.88

$[AlMCl_{4+n}] \rightarrow [BMIM][Al_2MCl_{7+n}] \rightarrow [BMIM][Al_2M_2Cl_{7+2n}]$, $M=Cu, Ag, Zr$.

由表6可知, Al-Cu、Al-Ag和Al-Zr聚集过程中第二步(生成[BMIM][Al₂CuCl₈]、[BMIM][Al₂AgCl₈]与[BMIM][Al₂ZrCl₁₁])对应的熵减在同系列所有聚集步骤中最大, 均对应着M中心向更高规整度构型的变迁, 依次为直线构型转变为四面体构型、四面体构型转变为八面体构型、八面体构型转变为五角双锥构型. 双金属复合物种[BMIM][AlCuCl₅]、[BMIM][Al₂AgCl₈]与[BMIM][Al₂ZrCl₁₁]生成步骤的吉布斯自由能变绝对值为同系列所有聚集步骤吉布斯自由能变的绝对值最大值(-118.70、-104.81、-43.72 kJ mol⁻¹), 说明最稳定的双金属复合聚集体依次为[BMIM][AlCuCl₅]、

[BMIM][Al₂AgCl₈]与[BMIM][Al₂ZrCl₁₁]. Al-Cu、Al-Ag和Al-Zr最稳定双金属复合聚集体对应的聚集数(1、2、2)与中心原子Cu、Ag、Zr的原子半径大小与配位能力有直接关系.

4 双金属复合离子液体的理化性质

双金属复合离子液体的理化性质是微观作用力的宏观展现, 与静电作用力、范德华力、氢键力等息息相关, 而所有作用力又由阴阳离子空间结构及其表面电荷分布所决定^[65]. 含Al的双金属复合离子液体对水蒸气和极性有机溶剂较为敏感, 因此其基础理化性质数据较非水敏感型离子液体的性质数据少.

4.1 密度

离子液体的密度与离子对称性、离子体积、堆积紧密度有关^[66]. 本文对双金属复合离子液体的密度展开了系统研究, 并将其影响因素归为以下几类.

(1) 温度. 双金属复合离子液体的密度随着温度升高呈线性下降, 如图7a所示, 其中[Bpy]Cl为1-丁基氯化吡啶, 下同.

(2) 双金属摩尔比. 本文研究了 AlCl_3 /[BMIM]Cl摩尔比的影响, 如图7b所示. 当 AlCl_3 /[BMIM]Cl摩尔比从1.4提高至1.7时, [BMIM]Cl- $x\text{AlCl}_3$ - $y\text{CuCl}$ 双金属复合离子液体的密度增大, 是 $[\text{AlCuCl}_5]^-$ 含量增多、配合作用增强导致的结构紧凑度提高引起的; 当 AlCl_3 /[BMIM]Cl摩尔比从1.7提高至1.8时密度降低, 是因为含铝物种过剩导致CuCl难以与其进行配位. 进一步研究了CuCl/[BMIM]Cl摩尔比对双金属复合离子液体密度的影响, 如图7c所示. 发现随CuCl/[BMIM]Cl摩尔比的提高, 分子量且结构紧凑的双金属复合阴离子 $[\text{Al-}$

$\text{CuCl}_5]^-$ 增多, 从而导致密度的提高.

(3) 阳离子体积. 阳离子体积越大则密度越小. 在PBE0-D3(BJ)/6-311G**计算水平下研究了20℃时阳离子体积大小对密度的影响, 结果表明, *N*-丁基氯化吡啶双金属复合离子液体的密度大于1-丁基-3-甲基咪唑双金属复合离子液体的密度, 这是*N*-丁基氯化吡啶阳离子体积($195.60 \text{ \AA}^3$)小于1-丁基-3-甲基咪唑阳离子体积($202.90 \text{ \AA}^3$)导致的.

4.2 黏度

黏度是表征离子内部切应力的参数, 摩擦越频繁、切应力越大则黏度越大. 离子液体的黏度是库仑力和范德华力的综合表现^[67-69], 离子尺寸、分子间作用力、氢键等均对黏度有影响. 对于咪唑氯铝酸离子液体, 阳离子烷基链长对黏度有一定影响, 同系列的氯铝酸离子[HMIM]Cl- $x\text{AlCl}_3$ 黏度高于[BMIM]Cl- $x\text{AlCl}_3$; AlCl_3 /[BMIM]Cl摩尔比增大会导致黏度降低,

图 7 温度(a)、 AlCl_3 /[BMIM]Cl摩尔比(b)和CuCl/[BMIM]Cl摩尔比(c)对离子液体密度的影响

Figure 7 Influences of temperature (a), AlCl_3 /[BMIM]Cl molar ratio (b), and CuCl/[BMIM]Cl molar ratio (c) to the densities of ionic liquids.

是因为[BMIM][Al₂Cl₇]的阴阳离子相互作用能绝对值(270.61 kJ/mol)小于[BMIM][AlCl₄]的相互作用能绝对值(290.98 kJ/mol), 且[BMIM][Al₂Cl₇]的氢键键长(2.626和2.725 Å)均大于[BMIM][AlCl₄]的氢键键长(2.588和2.697 Å)^[66]. Zhang等^[70]也认为较高的阴阳离子作用能将会增大黏度.

双金属复合离子液体的黏度受以下因素影响.

(1) 温度. 本文研究了20~60℃时Al-Cu双金属复合离子液体的黏度, 结果表明黏度随温度升高而降低, 如图8a所示.

(2) 双金属摩尔比. AlCl₃/[BMIM]Cl摩尔比越高则双金属复合离子液体的黏度小, 如图8b所示, 与上述氯铝酸单金属离子液体的规律及原因相同. 研究了CuCl/[BMIM]Cl摩尔比对双金属复合离子液体黏度的影响, 发现CuCl/[BMIM]Cl摩尔比越大则双金属复合离子液体的黏度越大, 如图8c所示.

(3) 阳离子种类. 吡啶类离子液体的黏度均大于咪

唑类离子液体的黏度, 如图8a所示, 可能是因为六元环范德华力大且吡啶类阳离子的对称性也优于咪唑类阳离子的对称性.

4.3 电导率

Fannin等^[71]发现, 咪唑类氯铝酸离子液体电导率随着烷基链长的增大而降低, 同时AlCl₃与[cation]Cl等摩尔比时电导率为各酸碱条件下最高值. Zheng等^[66]认为, 黏度、导电离子体积、阴离子对称性均对电导率有影响.

本文考察了[BMIM]Cl-xAlCl₃-yMCl₂ (M=Cu、Ag、Zr)双金属复合离子液体电导率, 如图9a~c所示, 并将电导率的影响因素总结如下.

(1) 温度. 双金属复合离子液体的电导率随着温度升高而升高, 这是因为离子热运动加剧使得阴阳离子可移动性增强^[66].

(2) 双金属摩尔比. 考察了AlCl₃/[BMIM]Cl摩尔比

图 8 温度(a)、AlCl₃/[BMIM]Cl摩尔比(b)和CuCl/[BMIM]Cl摩尔比(c)对离子液体黏度的影响

Figure 8 Influences of temperature (a), AlCl₃/[BMIM]Cl molar ratio (b), and CuCl/[BMIM]Cl molar ratio (c) to the viscosities of ionic liquids.

图 9 20~60℃下[BMIM]Cl- x AlCl₃- y CuCl (a)、[BMIM]Cl- x AlCl₃- y AgCl (b)和[BMIM]Cl- x AlCl₃- y ZrCl₄ (c)的电导率
Figure 9 Conductivities of [BMIM]Cl- x AlCl₃- y CuCl (a), [BMIM]Cl- x AlCl₃- y AgCl (b), and [BMIM]Cl- x AlCl₃- y ZrCl₄ (c) at 20–60 °C.

对双金属复合离子液体电导率的影响。发现[BMIM]-Cl- x AlCl₃- y MCl₂ (M=Cu、Ag)双金属复合离子液体的电导率均随着AlCl₃/[BMIM]Cl摩尔比提高而下降, 该结果与[BMIM]Cl- x FeCl₃酸性离子液体随FeCl₃组成的变化呈现相同规律^[72], 这是[AlCuCl₅]⁻、[Al₂AgCl₈]⁻与[Al₂Cl₇]⁻等高分子量阴离子增多后离子尺寸增大、迁移速率减慢导致的^[66]。[BMIM]Cl- x AlCl₃- y ZrCl₄离子液体的电导率随着AlCl₃/[BMIM]Cl摩尔比的提高而先降低后升高, [BMIM]Cl-1.4AlCl₃-0.2ZrCl₄时达到最低电导率, 此结果是由黏度决定的^[72]。

其次, 考察了MCl₂/[BMIM]Cl (M=Cu、Ag、Zr)摩尔比对双金属复合离子液体电导率的影响。该影响较为复杂: 随着MCl₂/[BMIM]Cl摩尔比增大, Cu系双金属复合离子液体的电导率显著降低, 是因为[BMIM]-[AlCuCl₅]含量升高、阴阳离子作用力增大引起的黏度上升, Ag系双金属复合离子液体电导率随MCl₂/[BMIM]Cl摩尔比增大显著提高是因为[BMIM]Cl-

2.0AlCl₃-0.55AgCl中[Al₂AgCl₈]⁻含量增多, 密度增大提高了导电离子单位浓度, Zr系双金属复合离子液体随着MCl₂/[BMIM]Cl摩尔比增大, [BMIM][Al₂ZrCl₁₁]增多导致阴阳离子作用力增大和黏度上升, 并且随着聚集进行离子体积增大、电荷密度相对降低, 这两种因素均促使电导率降低。

4.4 玻璃化转变温度

熔点或玻璃化转变温度与阴阳离子大小、氢键、晶格能、阴阳离子对称性、分子间作用力、电荷分布以及相变熵均有关^[67,73,74]。理论上晶格能增大和相变熵缩小会提高玻璃化转变温度, 如式(3)所示^[75]。此外, 随着非极性链增长分子的旋转自由度增加, 相变熵的增大^[73]促使了玻璃态转变温度降低^[67]。Glasser^[75]将静电力主导的熔融盐和有机离子液体中晶格能、标准摩尔熵与密度进行关联, 为玻璃化转变温度的定量研究提供一定理论支持, 计算方法如式(4)~(6)所示。

$$T_{tr} = \Delta_{tr}H / \Delta_{tr}S \quad (3)$$

$$V_m = M / (N \cdot \rho) \quad (4)$$

$$U_{POT} = 2(117.3 / V_m^{1/3} + 51.9) \quad (5)$$

$$S^\theta = 1246.5V_m + 29.5 \quad (6)$$

本文研究了双金属复合离子液体的玻璃化转变温度并分析其影响因素, 总结如下.

(1) 阳离子种类. 探究了Al-Cu双金属复合离子液体的玻璃化转变温度时发现, 相同阴离子组成时[Bpy]Cl-1.8AlCl₃-yCuCl的玻璃化转变温度(-70.36℃)高于[BMIM]Cl-1.8AlCl₃-yCuCl的值(-77.35℃), 即吡啶类离子液体玻璃化转变温度高于咪唑类离子液体, 这是由吡啶阳离子的高对称性导致的. 进一步研究了咪唑双金属复合离子液体的玻璃化转变温度, 结果见表7. 所有组成的双金属复合离子液体的玻璃态转变温度均低于-90℃, 主导因素也是[BMIM]⁺阳离子体积大且不对称性强^[76].

(2) 双金属摩尔比. 研究了双金属摩尔比对双金属复合离子液体玻璃化转变温度的影响. 各双金属复合离子液体的玻璃化转变温度与摩尔体积、晶体能和标准摩尔熵值结果如表7所示. 随着AlCl₃/[BMIM]Cl摩尔比的逐渐升高玻璃化转变温度依次降低, 如[BMIM]Cl-1.4AlCl₃-0.2CuCl和[BMIM]Cl-1.6AlCl₃-0.2CuCl玻璃化转变温度依次为-91.67和-93.64℃; [BMIM]Cl-1.6AlCl₃-0.2ZrCl₄和[BMIM]Cl-1.8AlCl₃-0.2ZrCl₄的玻璃化转变温度依次为-90.97和-93.21℃, 均对应着晶体能的降低(Cu体系为405.00~399.52 kJ mol⁻¹; Zr体系为394.80~390.01 kJ mol⁻¹)与标准摩尔熵的增大(Cu体系为618.51~651.82 J °C⁻¹ mol⁻¹; Zr体系为

682.65~716.00 J °C⁻¹ mol⁻¹).

MCl₂/[BMIM]Cl (M=Cu、Ag、Zr)摩尔比对玻璃化转变温度的影响则相反. 固定AlCl₃/[BMIM]Cl摩尔比为1.6不变, 当CuCl/[BMIM]Cl摩尔比为0、0.2、0.4时玻璃化转变温度依次升高 (-93.92、-93.64和-93.11℃). 与此同时, 双金属复合物种[BMIM][Al-CuCl₅]和[BMIM][Al₂AgCl₈]中阴阳离子间氢键的键长(2.718和2.714 Å)均小于[BMIM][Al₂Cl₇]的氢键键长(2.780 Å), 说明阴离子尺寸扩大后氢键作用增强^[73]、阴阳离子移动难度增大, 从而提高了玻璃化转变温度. 玻璃化转变温度不遵循上述晶体能和标准摩尔熵规则也正是因为该规则主要适用于静电力主导的体系. 但是, 双金属摩尔比虽对玻璃态转变温度具有一定影响但影响不大, 玻璃化转变温度主要还是取决于阳离子的结构和对称性^[73].

4.5 酸性

双金属复合离子液体的酸性来源于分子的空最低未占轨道(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO), 属于Lewis酸, 其酸性与金属盐种类以及金属盐和有机盐的比例有关^[77].

Pang等^[78]将gutmann acceptor number (AN)的概念^[79]用于双金属复合离子液体的Lewis酸强度定量确定. 部分双金属复合离子液体与相对应的单金属离子液体的AN值结果如表8所示. 发现以[Et₃NH]⁺为阳离子时双金属复合离子液体的AN值高于相应单金属离子液体的AN值, 说明其双金属复合离子液体酸性强于相应单金属离子液体酸性; 以[BMIM]⁺为阳离子时双金属复合离子液体的AN值低于相应单金属离子液体

表7 双金属复合离子液体的玻璃化转变温度与20℃下的摩尔体积、晶体能、标准摩尔熵值

Table 7 Glass transition temperatures with molecular volumes, crystal energies and standard molar entropies at 20 °C

离子液体	T_g (°C)	V_m (nm ³)	U_{POT} (kJ mol ⁻¹)	S^θ (J °C ⁻¹ mol ⁻¹)
[BMIM]Cl-1.6AlCl ₃	-93.92	0.4928	400.81	643.77
[BMIM]Cl-1.6AlCl ₃ -0.2CuCl	-93.64	0.4993	399.52	651.82
[BMIM]Cl-1.6AlCl ₃ -0.4CuCl	-93.11	0.5063	398.15	660.58
[BMIM]Cl-1.4AlCl ₃ -0.2CuCl	-91.67	0.4725	405.00	618.51
[BMIM]Cl-1.6AlCl ₃ -0.2ZrCl ₄	-90.97	0.5240	394.80	682.65
[BMIM]Cl-1.8AlCl ₃ -0.2ZrCl ₄	-93.21	0.5507	390.01	716.00
[BMIM]Cl-1.6AlCl ₃ -0.2AgCl	-92.06	0.5004	399.30	653.27
[BMIM]Cl-2AlCl ₃ -0.3AgCl	-90.42	0.5559	389.11	722.49

表 8 离子液体的AN值^[78]

Table 8 AN values of ionic liquids [78]

离子液体	AN	离子液体	AN
[Et ₃ NH]Cl-AlCl ₃	93.71	[BMIM]Cl-AlCl ₃ -CuCl	93.44
[Et ₃ NH]Cl-AlCl ₃ -CuCl	94.22	[BMIM]Cl-AlCl ₃ -AgCl	92.07
[Et ₃ NH]Cl-AlCl ₃ -AgCl	94.49	[BMIM]Cl-AlCl ₃ -ZnCl ₂	92.61
[BMIM]Cl-AlCl ₃	94.52		

的AN值, 说明其双金属复合离子液体酸性弱于相应单金属离子液体酸性.

Liu等^[64]采用电子云密度的量化计算(静电势极值 $V_{s,max}$ 、 $V_{s,min}$ 与平均局部离子化能 $I_{s,min}$)结合Fukui方程来研究各种双金属复合物种的酸碱性强弱, 结果如表9所示. 发现阳离子为[BMIM]⁺时双金属复合物种的 $V_{s,max}$ 低于单金属离子物种的相应值, 而[Et₃NH]⁺阳离子对应的双金属复合物种的 $V_{s,max}$ 则高于单金属离子物种的相应值, 解释了[BMIM]⁺为阳离子时双金属复合离子液体酸性高于单金属离子液体、[Et₃NH]⁺为阳离子时双金属复合离子液体酸性低于单金属离子液体的原因. 按照Fukui方程的结果, 双金属复合物种的酸碱分布均属于bifunctional分布.

本课题组^[80]提出一种采用原位红外测定双金属复合离子液体酸性的方法, 测试时仪器探头直接深入待测离子液体内部从而避免了离子液体大范围水解, 同时提出活性指数的概念定量衡量酸性. 活性指数为每千克离子液体采用吡啶滴定时1625和1457 cm⁻¹峰

值达最大时消耗的吡啶量, 对应着每千克离子液体中具有酸活性的阴离子的摩尔当量, 如式(7)所示, 其中 AI_{IL} 为待测离子液体的活性指数, m_{IN} 为1625和1457 cm⁻¹峰值最高时的吡啶质量, M_{IN} 为吡啶的摩尔质量, m_{IL} 为待测离子液体的质量. AI_{IL} 已成功应用于碳四烷基化工业装置双金属复合离子液体的酸性检测.

$$AI_{IL} = 1000m_{IN}/(m_{IL}M_{IN}) \quad (7)$$

5 双金属复合离子液体的应用前景

双金属复合离子液体用于催化领域有独特优势. IFP公司的Difasol工艺采用[BMIM]Cl-xEtAl₂Cl₂-yAlCl₃-zNiCl₂双金属复合离子液体有效提高了轻烯烃齐聚反应中双聚物的选择性, 并实现了工业化^[13,18,19]. Stenzel等^[20]也将Al-Ti双金属复合离子液体用于端烯齐聚反应, 发现双金属复合离子液体可减慢链终止进

表 9 离子液体的 $V_{s,max}$, $V_{s,min}$, N_{Ω}^{+} , N_{Ω}^{-} ^[64]Table 9 $V_{s,max}$, $V_{s,min}$, N_{Ω}^{+} , N_{Ω}^{-} of ionic liquids [64]

离子物种	$V_{s,max}$ (kcal mol ⁻¹)	$V_{s,min}$ (kcal mol ⁻¹)	阳离子		阴离子		类别 ^{a)}
			N_{Ω}^{+}	N_{Ω}^{-}	N_{Ω}^{+}	N_{Ω}^{-}	
[Et ₃ NH][AlCl ₄]	42.430	-33.706	0.930	0.081	0.063	0.918	1
[Et ₃ NH][ZnCl ₃]	41.400	-39.743	0.917	0.052	0.948	0.065	1
[BMIM][AlCl ₄]	48.275	-36.010	0.914	0.084	0.083	0.916	1
[BMIM][CuCl ₂]	42.003	-45.617	0.925	0.073	0.092	0.908	1
[Et ₃ NH][AlCuCl ₅]	43.261	-37.11	0.271	0.081	0.702	0.918	2
[Et ₃ NH][AlAgCl ₅]	43.201	-37.336	0.075	0.068	0.879	0.932	2
[Et ₃ NH][AlZnCl ₆]	45.011	-35.572	0.678	0.057	0.313	0.943	2
[BMIM][AlCuCl ₅]	43.445	-36.603	0.273	0.079	0.719	0.921	2

a) 1和2分别对应正常分布和双功能分布.

程且增强溶解度. 本课题组将Al-Cu双金属复合离子液体用于C₄烷基化反应并实现了C₈与三甲基戊烷/二甲基己烷(TMP/DMH)选择性的提升^[23], 与Et₃NHCl-2AlCl₃单金属离子液体相比C₈与TMP/DMH选择性依次从56.2%与2.8%提升至95.8%与16.7%^[22]. 双金属复合离子液体催化碳四烷基化制备高品质清洁汽油的工艺目前已在中国石油、中国石化等多家炼化企业实现了工业化应用. 此外, Al-Zn双金属复合离子液体用于苯乙酮肟的Beckman重排反应^[16]及Al-Cu(II)双金属复合离子液体应用于正戊烷异构反应^[81]时均取得了良好选择性.

双金属复合离子液体在低碳烯烃分离中具有良好前景. 低碳烷/烯烃(C₂H₆/C₂H₄、C₃H₈/C₃H₆)的分离在工业上常采用低温分离法, 但该工艺缺点是成本较高. 近年来单金属离子液体成为吸收分离C₂H₆/C₂H₄、C₃H₈/C₃H₆的热点^[82,83]. 本课题组^[84]系统考察了多种单金属离子液体对C₂H₄和C₃H₆的溶解度和选择性, 发现Cu(I)离子液体对C₂H₆/C₂H₄、C₃H₈/C₃H₆分离具有良好选择性. 考虑到双金属复合阴离子较单金属阴离子对烯烃具有更强的络合作用, 双金属复合离子液体有望超越单金属离子液体实现更优的低碳烷/烯烃的分离效果. 本课题组实验后发现, Al-Cu双金属复合离子液体对C₂H₄、C₃H₆的溶解度与产物选择性超过相应Cu单金属离子液体的结果, 且Et₃NHCl-0.6AlCl₃-1.0CuCl摩尔比时双金属复合离子液体的选择性最高^[85].

双金属复合离子液体可作为制备高性能材料的良好载体. 通过电化学沉积双金属复合离子液体可制备

性质良好的合金, 如Carlin等^[60]制备获得了Co-Al、Ni-Al、Fe-Ni、Cu-Al、Ag-Al等合金, Tsuda等^[86]得到了致密的Al-W合金且其腐蚀电势较非合金Al提高+0.3 V, Pradhan等^[44]制备了高品质Al-Ti合金. 双金属复合离子液体还可同时作为溶剂和反应物合成无机材料, 如通过[BMIM]Cl-xAlCl₃-yMCl_z (MCl_z=BiCl₃、TeCl₄)与对应的M单质反应制备得到Bi₅(AlCl₄)₃^[87]与Te₄(AlCl₄)₂单晶^[88].

6 总结与展望

双金属复合离子液体在反应、分离与高性能材料制备领域均有广泛应用前景, 深入研究双金属复合离子液体的结构特征和理化性质将有助于后续应用. 本文在多种聚集状态下双金属作用的基础上初步推断双金属中心的结合方式, 并采用溶解度实验和DFT计算的MPI_r参数定量表征双金属中心的络合强度, 发现MPI_r与金属盐在氯铝酸离子液体中的溶解度具有良好相关性. 综合分析质谱与XAFS的结果可获得最稳定双金属复合阴离子的表观分子式和精确结构信息. 在此基础上, 通过热力学计算获得了双金属复合物种的聚集路径. 双金属复合离子液体的理化性质数据尚比较匮乏, 且构效关系的建模尚不充分. 另外, 目前双金属复合离子液体的理论研究尚局限在微观层面, 只考察数个离子的行为, 而未考察大规模离子环境下双金属复合阴离子团簇的行为, 因此需要借助分子动力学在介观层面进一步开展工作.

致谢 中国科学院高能物理研究所“北京光源”为XAFS测试提供了测试和数据分析支持, 在此致谢.

补充材料

本文的补充材料见网络版chemcn.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.

参考文献

- 1 Ma H, Zhang R, Meng X, Liu Z, Liu H, Xu C, Chen R, Klusener PAA, de With J. *Energy Fuels*, 2014, 28: 5389–5395
- 2 Yao BJ, Wu WX, Ding LG, Dong YB. *J Org Chem*, 2021, 86: 3024–3032
- 3 Zhang P, Jiang Z, Cui Y, Xie G, Jin Y, Guo L, Xu Y, Zhang Q, Li X. *Appl Catal B-Environ*, 2019, 255: 117757
- 4 Kapoor U, Shah JK. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58: 22569–22578
- 5 Nandwani SK, Malek NI, Chakraborty M, Gupta S. *Energy Fuels*, 2020, 34: 6544–6557
- 6 Rout A, Binnemans K. *Ind Eng Chem Res*, 2014, 53: 6500–6508

- 7 Tu J, Kou M, Wang M, Jiao S. *Inorg Chem Front*, 2020, 7: 1909–1917
- 8 Tu J, Wang M, Xiao X, Lei H, Jiao S. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7: 6004–6012
- 9 Liu Q, Jiang W, Munoz MJP, Liu Y, Yang Z, Bloom I, Dzwiniel TL, Li Y, Pupek KZ, Zhang Z. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2020, 12: 23035–23045
- 10 Lin C, Li W, Yan Y, Ke H, Liu Z, Deng L, Qiu Z. *Sol Energy Mater Sol Cells*, 2021, 223: 110953
- 11 Sun Z, Yang L, Zhang D, Song W. *Sens Actuatur B-Chem*, 2019, 283: 579–589
- 12 Liu Z, Xu C, Huang C. Method for manufacturing alkylate oil with composite ionic liquid used as catalyst. US Patent, 7285698 B2. 2007-10-23
- 13 Wasserscheid P, Keim W. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39: 3772–3789
- 14 Wasserscheid P, Waffenschmidt H. *J Mol Catal A-Chem*, 2000, 164: 61–67
- 15 Carlin RT, Wilkes JS. *J Mol Catal*, 1990, 63: 125–129
- 16 Kore R, Kelley SP, Aduri P, Rogers RD. *Dalton Trans*, 2018, 47: 7795–7803
- 17 Liu Y, Li R, Sun H, Hu R. *J Mol Catal A-Chem*, 2015, 398: 133–139
- 18 Olivier H. *J Mol Catal A-Chem*, 1999, 146: 285–289
- 19 Ellis B, Keim W, Wasserscheid P. *Chem Commun*, 1999, 337–338
- 20 Stenzel O, Brüll R, Wahner UM, Sanderson RD, Raubenheimer HG. *J Mol Catal A-Chem*, 2003, 192: 217–222
- 21 Yang S, Liu Z, Meng X, Xu C. *Energy Fuels*, 2009, 23: 70–73
- 22 Liu Z, Meng X, Zhang R, Xu C, Dong H, Hu Y. *AIChE J*, 2014, 60: 2244–2253
- 23 Meng X, Zhang R, Liu H, Zhang X, Liu Z, Xu C, Klusener PAA. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 387–396 [孟祥海, 张睿, 刘海燕, 张璇, 刘植昌, 徐春明, Klusener PAA. 中国科学: 化学, 2018, 48: 387–396]
- 24 Shamir J, Rafaeloff R. *J Raman Spectrosc*, 1986, 17: 459–462
- 25 Estager J, Holbrey JD, Swadźba-Kwaśny M. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 847–886
- 26 Illner P, Zahl A, Puchta R, van Eikema Hommes N, Wasserscheid P, van Eldik R. *J Organomet Chem*, 2005, 690: 3567–3576
- 27 Wicelinski SP, Gale RJ, Pamidimukkala KM, Laine RA. *Anal Chem*, 1988, 60: 2228–2232
- 28 Huang CP, Liu ZC, Xu CM, Chen BH, Liu YF. *Appl Catal A-Gen*, 2004, 277: 41–43
- 29 Roeper DF, Pandya KI, Cheek GT, O’Grady WE. *J Electrochem Soc*, 2011, 158: F21
- 30 Dent AJ, Seddon KR, Welton T. *J Chem Soc Chem Commun*, 1990: 315–316
- 31 Roebuck A K, Evering B L. *Ind Eng Chem Prod Res Develop*, 1970, 9: 76–82
- 32 Satchell DPN, Satchell RS. *Chem Rev*, 1969, 69: 251–278
- 33 Kobayashi S, Busujima T, Nagayama S. *Chem Eur J*, 2000, 6: 3491–3494
- 34 Yang Y, Wang X, Kou Y. *Chinese J Catal*, 2004, 25: 60–64 (in Chinese) [杨雅立, 王晓化, 寇元. 催化学报, 2004, 25: 60–64]
- 35 Dötterl M, Haas I, Alt HG. *Z anorg allg Chem*, 2011, 637: 1502–1506
- 36 Lu T, Chen F. *J Mol Graphics Model*, 2012, 38: 314–323
- 37 Legrand L, Tranchant A, Messina R, Romain F, Lautie A. *Inorg Chem*, 1996, 35: 1310–1312
- 38 Weppner W, Huggins RA. *J Electrochem Soc*, 1977, 124: 35–38
- 39 Mairesse G, Barbier P, Wignacourt JP. *Acta Crystallogr B Struct Sci*, 1979, 35: 1573–1580
- 40 Wallart F, Lorriaux-Rubbens A, Mairesse G, Barbier P, Wignacourt JP. *J Raman Spectrosc*, 1980, 9: 55–61
- 41 Mairesse G, Barbier P, Wignacourt JP. *Acta Crystallogr B Struct Sci*, 1978, 34: 1328–1330
- 42 Hake D, Urland W. *Z Anorg Allg Chem*, 1990, 586: 99–105
- 43 Gau WJ, Sun IW. *J Electrochem Soc*, 1996, 143: 170–174
- 44 Pradhan D, Reddy RG. *Electrochim Acta*, 2009, 54: 1874–1880
- 45 Laher TM, Hussey CL. *Inorg Chem*, 1982, 21: 4079–4083
- 46 Hussey CL, Laher TM. *Inorg Chem*, 1981, 20: 4201–4206
- 47 Gale RJ, Gilbert B, Osteryoung RA. *Inorg Chem*, 1979, 18: 2723–2725
- 48 Zhang Y, Liu Z, Huang C, Gao J. *Chinese J Catal*, 2003, 24: 729–730
- 49 Lenhard W, Schäfer H, Hürter HU, Krebs B. *Z Anorg Allg Chem*, 1981, 482: 19–26
- 50 Laher TM, Hussey CL. *Inorg Chem*, 1983, 22: 3247–3251

- 51 Liu Z, Zhang Y, Huang C, Gao J, Xu C. *Chinese J Catal*, 2004, 25: 693–696 (in Chinese) [刘植昌, 张彦红, 黄崇品, 高金森, 徐春明. 催化学报, 2004, 25: 693–696]
- 52 Christensen E, Berg RW, Von Barner JH. *Polyhedron*, 1989, 8: 325–332
- 53 Papatheodorou GN, Capote MA. *J Chem Phys*, 1978, 69: 2067–2075
- 54 Kitajima N, Shimanouchi H, Ono Y, Sasada Y. *Bull Chem Soc Jpn*, 1982, 55: 2064–2067
- 55 Abdul-Sada AK, Greenway AM, Seddon KR, Welton T. *Org Mass Spectrom*, 1992, 27: 648–649
- 56 Liu Y, Hu R, Xu C, Su H. *Appl Catal A-Gen*, 2008, 346: 189–193
- 57 Jackson GP, Duckworth DC. *Chem Commun*, 2004, 522–523
- 58 Han Y, Ouyang P, Zhang Y, Huang L, Zhang R, Shi Q, Meng X, Liu Z, Xu C. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 720–728 (in Chinese) [韩晔华, 欧阳萍, 张艳芬, 黄凌, 张睿, 史权, 孟祥海, 刘植昌, 徐春明. 中国科学: 化学, 2020, 50: 720–728]
- 59 Campbell PS, Santini CC, Bouchu D, Fenet B, Rycerz L, Chauvin Y, Gaune-Escard M, Bessada C, Rollet AL. *Dalton Trans*, 2010, 39: 1379–1388
- 60 Carlin RT, De Long HC, Fuller J, Trulove PC. *J Electrochem Soc*, 1998, 145: 1598–1607
- 61 Suneesh PV, Satheesh Babu TG, Ramachandran T. *Int J Miner Metall Mater*, 2013, 20: 909–916
- 62 Roeper DF, Cheek GT, Pandya KI, O'Grady WE. *ECS Trans*, 2013, 50: 643–653
- 63 Zhang Y, Zhang R, Wu L, Liu H, Liu Z, Cui G, Xu C, Meng X. *Ind Eng Chem Res*, 2021, 60: 7535–7544
- 64 Liu Y, Wang J. *Molecules*, 2018, 23: 2516
- 65 Hirao M, Sugimoto H, Ohno H. *J Electrochem Soc*, 2000, 147: 4168–4172
- 66 Zheng Y, Dong K, Wang Q, Zhang J, Lu X. *J Chem Eng Data*, 2012, 58: 32–42
- 67 Wei H, Wang Y, Yao J, Li H. *Phys Chem Chem Phys*, 2018, 20: 4109–4117
- 68 Dong K, Zhang S, Wang D, Yao X. *J Phys Chem A*, 2006, 110: 9775–9782
- 69 Xuan X, Guo M, Pei Y, Zheng Y. *Spectrochim Acta Part A-Mol Biomol Spectr*, 2011, 78: 1492–1499
- 70 Zhang X, Huo F, Liu X, Dong K, He H, Yao X, Zhang S. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54: 3505–3514
- 71 Fannin Jr AA, Floreani DA, King LA, Landers JS, Piersma BJ, Stech DJ, Vaughn RL, Wilkes JS, Williams JL. *J Phys Chem*, 1984, 88: 2614–2621
- 72 Li JG, Hu YF, Peng XM, Zhang XM. *J Chem Thermodyn*, 2016, 97: 277–281
- 73 Chiappe C, Pieraccini D. *J Phys Org Chem*, 2005, 18: 275–297
- 74 Dong K, Liu X, Dong H, Zhang X, Zhang S. *Chem Rev*, 2017, 117: 6636–6695
- 75 Glasser L. *Thermochim Acta*, 2004, 421: 87–93
- 76 Tong J, Hong M, Guan W, Li JB, Yang JZ. *J Chem Thermodyn*, 2006, 38: 1416–1421
- 77 Estager J, Oliferenko AA, Seddon KR, Swadźba-Kwaśny M. *Dalton Trans*, 2010, 39: 11375
- 78 Pang X, Liu Y, Wang J. *Catalysts*, 2018, 8: 498
- 79 Gutmann V. *Angew Chem Int Ed*, 1979, 18: 560
- 80 Zhang X, Zhang R, Liu H, Meng X, Xu C, Liu Z, Klusener PAA. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55: 11878–11886
- 81 Zinurov D R, Zinurov R R, Akhmed'Yanova R A, Liakumovich A G. *Pet Chem*, 2010, 50: 386–390
- 82 Galán Sánchez LM, Meindersma GW, Haan AB. *Ind Eng Chem Res*, 2009, 48: 10650–10656
- 83 Shen X, Abro R, Alhumaydhi IA, Abdeltawab AA, Al-Enizi AM, Chen X, Yu G. *Sep Purif Technol*, 2017, 175: 177–184
- 84 Zhang R, Dong S, Wu L, Liu Z, Xu C, Liu H, Meng X. *CIESC J*, 2020, 71: 4674–4687 (in Chinese) [张睿, 董淑媛, 伍洛, 刘植昌, 徐春明, 刘海燕, 孟祥海. 化工学报, 2020, 71: 4674–4687]
- 85 Dong S. Solubility of light olefins and paraffins in ionic liquids (in Chinese). *Dissertation for the Masteral Degree*. Beijing: China University of Petroleum, 2015 [董淑媛. 离子液体对低碳烯烃的溶解性能研究. 硕士学位论文. 北京: 中国石油大学(北京), 2015]
- 86 Tsuda T, Ikeda Y, Arimura T, Hirogaki M, Imanishi A, Kuwabata S, Stafford GR, Hussey CL. *J Electrochem Soc*, 2014, 161: D405–D412
- 87 Ahmed E, Köhler D, Ruck M. *Z Anorg Allg Chem*, 2009, 635: 297–300
- 88 Ahmed E, Ahrens E, Heise M, Ruck M. *Z Anorg Allg Chem*, 2010, 636: 2602–2606

Structures, properties and applications of bimetallic composite ionic liquids

Yaning Zhang, Luo Wu, Rui Zhang, Xianghai Meng^{*}, Haiyan Liu, Zhichang Liu, Chunming Xu

State Key Laboratory of Heavy Oil Processing, China University of Petroleum, Beijing 102249, China

^{*}Corresponding author (email: mengxh@cup.edu.cn)

Abstract: The bimetallic composite ionic liquids show excellent catalytic performances. The key lies in the synergy effect of the bimetallic centers. The interactions between bimetallic centers in metallic composite ionic liquids were studied on the basis of literature research. The relative molecular polarity index (MPI_r) was proposed to quantitatively evaluate the interaction strength between bimetallic centers, and the three metal salts (CuCl , AgCl , ZrCl_4) most likely to form bimetallic composite anions were screened out. X-ray absorption fine structure (XAFS) and density functional theory (DFT) were combined to reveal the structures of the bimetallic composite anions and the aggregation mechanism. The physical and chemical properties (density, viscosity, conductivity, glass transition temperature, acidity) of bimetallic composite ionic liquids were investigated, and the mechanism of the transition behaviors was discussed from the micro perspective. This study can provide reference for the further utilization of bimetallic composite ionic liquids in catalysis, separation and preparation of high-performance materials.

Keywords: ionic liquid, composite anions, structure, physical and chemical property, interaction strength

doi: [10.1360/SSC-2021-0099](https://doi.org/10.1360/SSC-2021-0099)