



质子型离子液体离子率的研究进展

邓玉艳¹, 陈恺伶¹, 姚加¹, 李浩然^{1,2*}

1. 浙江大学化学系, 杭州 310027

2. 化学工程联合国家重点实验室, 浙江大学化学工程与生物工程学院, 杭州 310027

*通讯作者, E-mail: lihr@zju.edu.cn

收稿日期: 2018-09-25; 接受日期: 2018-10-31; 网络版发表日期: 2019-02-22

国家自然科学基金(编号: 21573196)和中央高校基本科研业务费专项资金资助项目

摘要 质子型离子液体是由布朗斯特酸和布朗斯特碱通过质子转移得到的, 质子转移反应的平衡导致大多数PILs中除离子组分外还存在着分子组分. PILs中离子组分的占比即为离子率. 本文综述了研究PILs的离子率的定性和定量方法, 同时介绍了基于离子率定量测定的热力学研究方法.

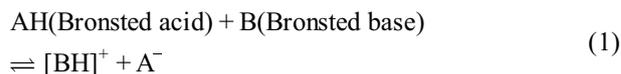
关键词 质子型离子液体, 离子率, 定性分析, 定量测定, 热力学

1 引言

离子液体也被称作室温熔融盐, 通常指熔点在室温或低温(<100°C)范围内的熔盐^[1]. 它具有难挥发、不可燃、稳定性好和离子导电率高等特性^[2,3]. 因而离子液体在有机合成^[4]、电化学^[5]、气体吸收^[6]等许多领域都有着广阔的应用前景.

质子型离子液体(protic ionic liquids, PILs)是离子液体的一大分支, 由布朗斯特酸和布朗斯特碱通过质子转移得到(式1)^[7,8]. 组成质子型离子液体的常见的阴阳离子结构如图1所示. 其中阳离子包括1-烷基咪唑阳离子, 1-烷基-2-烷基咪唑鎓阳离子, 己内酰胺, 伯、仲或叔铵阳离子等; 阴离子包括羧酸盐、三氟乙酸盐(TFA)、双(全氟乙基磺酰基)酰亚胺(BETI)、双(三氟甲磺酰基)酰亚胺(TFSI)、硝酸盐等. 不同的阴阳离子组合形成不同的质子型离子液体, 这些性质不同的离子液体可以得到不同的应用. 而质子型离子液体的形成本质上是一个质子转移反应, 所以研究质子型离子

液体中的质子转移反应可以对质子型离子液体进行“设计”.



质子型离子液体的质子转移反应平衡导致质子转移得不完全, 所以大多数质子型离子液体中除离子组分外还存在着分子组分^[3,9,11]. 质子型离子液体的性质必然受到其离子率的影响, 所以测定其离子率对于表征其性质很重要. 在质子型离子液体的应用中, PILs的离子率有时是关键的影响因素. 例如, 当PILs被用于从木质纤维素生物质中提取木质素时, Achinivu等^[12]发现具有较高离子率的PILs有助于提高木质素提取效率. 然而, 当PILs用于药物传输时, Stoimenovski等^[13,14]指出具有较低离子率的PILs更适用, 因为它们可以更容易地穿过膜屏障. 目前有许多关于质子型离子液体离子率的定性或定量研究, 以下分别进行介绍.

引用格式: Deng Y, Chen K, Yao J, Li H. Progress in the study of ionicity of protic ionic liquids. *Sci Sin Chim*, 2019, 49: 940–945, doi: 10.1360/N032018-00215

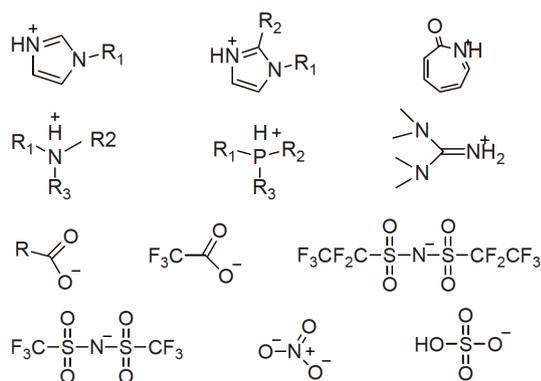


图1 部分常用于组成质子型离子液体的阴阳离子^[9,10]
Figure 1 The anions and cations commonly used to form protic ionic liquids [9,10].

2 定性分析

2.1 Walden曲线法

对于质子型离子液体的离子率研究, 最普遍的也是比较早被提出的方法是Walden曲线法。Walden曲线是流动性(黏度的倒数)的对数值与电导率对数值的关系曲线, 由高稀释度的KCl水溶液确定理想曲线的位置。通过离子液体的Walden曲线与理想曲线的偏离程度来将其划分为“糟糕的”或“好的”离子液体^[15]。

Drummond等^[7]用此方法研究了25种质子熔融盐, 其中质子型离子液体都位于相似的区域, 被归为“糟糕的”离子液体, 比之前研究的非质子型离子液体(AILs)的离子率低。

Walden曲线法是比较粗略的定性分析, 并且离子率概念倾向指参与传导的离子的有效部分, 所以结果偏低。

2.2 ΔpK_a 判断法

Angell课题组^[16]研究了 ΔT_b (过量沸点)和 ΔpK_a (酸碱水溶液的 pK_a 差值)之间的关系, 这种关系表明 ΔpK_a 有利于预测PILs中质子转移的程度^[8]。质子型离子液体是通过质子转移形成的, ΔpK_a 越大, 说明转移越彻底。之后该课题组研究指明 $\Delta pK_a > 8$ 的质子型离子液体比较接近理想的Walden曲线。

Kanzaki等^[17]用电位和量热滴定法对由N-甲基咪唑(Mim)和一系列酸合成的质子型离子液体的离子化性质进行评估, 研究了酸性对质子转移的影响。研究发现, N-甲基咪唑与强酸如双三氟甲基磺酰亚胺(Tf_2NH)

和三氟甲磺酸(TfOH)得到的化学计量的混合物几乎是完全离子化的。Mim和稍弱些的酸如三氟乙酸盐(TFA)得到的是以离子为主要成分的混合物。而Mim和弱酸如甲酸和乙酸合成的混合物质子转移程度很低。

但是, 此方法用到的 pK_a 值通常是在水溶液中得到的, 将其直接用到离子液体体系中会产生很大的偏差。

2.3 波谱技术

随着计算机技术和波谱技术的快速发展, 谱学手段由于能给出分子间弱相互作用的信息而开始被运用到离子液体的离子率研究中。常见的谱学手段有拉曼光谱、红外光谱、核磁共振波谱、紫外-可见光谱和电子顺磁共振波谱等。下面介绍其中三种谱学方法对离子率的定性研究。

2.3.1 拉曼光谱

拉曼光谱是由于分子对入射光的散射引起的, 用来研究引起分子极化率变化的非极性基团和对称性振动。Berg等^[18]用拉曼光谱研究1-甲基咪唑·醋酸($[Hmim][O_2CCH_3]$)离子液体的气态组成, 发现其主要成分是中性的1-甲基咪唑分子和醋酸分子。这一结果与从头计算的结果是一致的。

2.3.2 红外吸收光谱

红外吸收光谱是分子对红外光的吸收而产生的, 用来研究引起偶极矩变化的极性基团和非对称性振动。因而红外光谱可应用于离子液体的结构分析。Cui等^[19]综合运用红外光谱、核磁共振氢谱和DFT理论计算的方法, 研究了N,N-二甲基氨基乙胺·醋酸(DMCEAP)和N,N-二甲基-2-羟基乙胺·醋酸(DMEOAP)这两种功能型质子型离子液体的组成及结构。红外光谱分析表明这两种离子液体都是由分子和离子组成。分子态和离子态对应的峰面积可用来判断质子转移程度, 结果表明DMEOAP的离子率比DMCEAP高, 这是布朗斯特碱上的功能基团的影响导致的。

2.3.3 核磁共振波谱

核磁共振波谱法是研究具有磁性质的某些原子核在磁场中对射频辐射的吸收, 是测定各种有机和无机成分结构的最强有力的工具之一。其中弛豫时间、扩散系数和化学位移都可用于离子液体中阴阳离子间相

相互作用力的研究. PILs中存在氢键网络, 所以核磁共振氢谱非常适用于PILs的研究. 而PILs的阳离子多数是咪唑型离子和含氮杂环离子等含氮的离子, 因此核磁共振氮谱也可用于质子型离子液体的研究^[9].

Burrell等^[11]用核磁共振氮谱对二乙醇胺·醋酸的组成进行研究, 发现离子液体中的二乙醇胺大多数被离子化. 而不同比例的酸碱比对应的核磁谱图的分子弛豫时间变化显著, 这是由于质子交换速度增大或与相邻离子的强偶极作用.

3 定量测定

上述的方法只是对质子型离子液体的离子率进行定性分析, 没有涉及PILs的离子率的定量测定. 关于质子型离子液体离子率的定量测定方法研究较少, 主要有以下四种方法.

3.1 电位滴定法

电位滴定法是在滴定过程中利用电极电位的突跃来指示终点的方法. 此方法能用于酸碱滴定, 也可用来测定质子型离子液体的离子率. Kanzaki等^[20]使用离子选择场效应晶体管电极, 通过电位滴定法测得硝酸乙胺(EAN)离子液体在室温下含有中性分子EtNH₂和HNO₃约 1.0×10^{-5} M. 但是当该课题组继续测定Mim和CH₃COOH组成的离子液体的离子率时, 在当量点附近的电动势突跃无法观测, 使得pK_s值无法获得. 电位滴定法因不能测定 ΔpK_a 较小的质子型离子液体的离子率而不具有普适性. 之后, 他们尝试用量热滴定法来测量这种 ΔpK_a 较小的离子液体, 但是他们也觉得此法太粗糙^[17].

3.2 $A_{\text{imp}}/A_{\text{NMR}}$ 比值法

Watanabe课题组^[21~25]用摩尔电导率的比值($A_{\text{imp}}/A_{\text{NMR}}$)计算得到非质子型离子液体的离子率. A_{imp} 是指通过电化学交流阻抗法测得的摩尔电导率, 这取决于电场中带电粒子的迁移; A_{NMR} 是指通过脉冲场梯度自旋回波核磁(PGSE-NMR)测得的离子的自扩散系数计算所得的摩尔电导率, 它基于所有能被核磁检测到的扩散粒子. 此法可估量AILs中阴阳离子的缔合程度, 于是人们猜想此方法可用于测量PILs中的质子转移程度^[9].

2012年, 该课题组用PGSE-NMR方法对5种由超强碱DBU和不同酸合成的质子型离子液体的离子率开展了研究, 分别计算得到了在50、70、110℃三种温度下的离子率, 其中[DBU][CF₃CO₂]在70℃时的离子率为43%, [DBU][CF₃SO₃]在70℃时的离子率为60%, 与Walden法定性估算的结果较吻合. 从两种方法的研究结果可看出, 随着温度的上升, PIL的离子率会降低, 这是因为质子型离子液体的形成反应为放热反应, 温度升高, 平衡向左移动, 导致离子率下降. 同时离子率会随着 ΔpK_a 的增大而升高直到 ΔpK_a 为15^[26].

2013年, 该课题组继续用PGSE-NMR方法测定了一组由三氟甲磺酸(TfO)和叔胺(Nxyz或Nxya, x、y、z分别表示三个取代烷基的碳的数目, a代表丙烯基)合成的质子型离子液体的离子率. 计算得到300 K时[N112][TfO]、[N11a][TfO]和[N113][TfO]离子液体的离子率分别为0.56、0.52和0.49. 同样, 它们的离子率随温度升高而下降^[27].

虽然该方法能定量测定离子率, 但测得的离子率都很低, 这可能是由于将形成离子对的组分归为了中性组分, 对结果产生了较大影响^[28].

3.3 红外光谱

不同仪器有着不同的测量时标, 核磁共振的时标为毫秒级, 顺磁共振的时标在微秒到纳秒之间. 而红外测量的时间尺度为 10^{-13} s^[29], 可能质子型离子液体中质子转移的时间正好在该测量时间范围内, 红外光谱可以在PILs中质子转移的瞬间得到离子液体中离子和分子的含量情况. 另一方面, 红外谱图中的峰面积和峰位置包含很多可用于研究离子液体离子率的有用信息. 本课题组^[30]利用红外光谱的优势定量测定了质子型离子液体醋酸正丙胺的离子率, 结果为93%. 这种定量测定是基于峰面积与不同物质摩尔量建立的关系之上的. 而通过用NaAc/HAc水溶液作为模拟溶液制作标准曲线, 即可知道分子态和离子态的确切含量. 红外光谱法的前提是谱图中有独立无重叠的分子峰和离子峰, 而有些PILs的红外谱图中不一定找得到这样的峰, 因而该方法普适性较差. 另外测定前需要制作标准曲线, 使得测定步骤较繁琐.

3.4 核磁共振波谱法

核磁共振波谱测量的时间尺度为毫秒级, 而PILs

中质子转移的速度很迅速,所以在核磁氢谱中,分子峰和离子峰是一个平均化的结果,即活泼氢的峰只有一个峰。

本课题组测定了一系列不同摩尔比的醋酸和正丙胺的离子液体的核磁数据,得到活泼氢的化学位移,该化学位移满足下列关系式:

$$\delta_{\text{cal}} = P_{\text{RNH}_3^+} \delta_{\text{RNH}_3^+} + P_{\text{RNH}_2} \delta_{\text{RNH}_2} + P_{\text{RCOOH}} \delta_{\text{RCOOH}} \quad (2)$$

其中 P 为不同种类氢的摩尔含量,其计算式如下:

$$P_{\text{RNH}_3^+} = \frac{3x_{\text{RNH}_3^+}}{2x_{\text{RNH}_2}^0 + x_{\text{RCOOH}}^0} \quad (3)$$

$$P_{\text{RNH}_2} = \frac{2(x_{\text{RNH}_2}^0 - x_{\text{RNH}_3^+})}{2x_{\text{RNH}_2}^0 + x_{\text{RCOOH}}^0} \quad (4)$$

$$P_{\text{RCOOH}} = \frac{x_{\text{RCOOH}}^0 - x_{\text{RNH}_3^+}}{2x_{\text{RNH}_2}^0 + x_{\text{RCOOH}}^0} \quad (5)$$

又平衡常数

$$K = \frac{(x_{\text{RNH}_3^+})^2}{(x_{\text{RNH}_2}^0 - x_{\text{RNH}_3^+})(x_{\text{RCOOH}}^0 - x_{\text{RNH}_3^+})} \quad (6)$$

基于离子液体平衡反应的数学模型进行最小二乘法拟合求得反应平衡常数.最后得到醋酸正丙胺的离子率为93%,这与红外光谱测定的结果一致^[30].

本课题组^[31]继续用核磁氢谱法测定了6种质子型离子液体的离子率,并对之前的方法进行了改进.之前的研究是将醋酸氢的化学位移作为已知量来进行拟合,代入纯醋酸环境中的醋酸氢的化学位移值,但醋酸氢在纯醋酸环境中和离子液体环境中的化学位移值是不同的,改进方法是将醋酸氢的化学位移值作为未知量进行拟合.

PILs是通过质子转移形成的,其体系内都含有活泼氢,因而核磁氢谱理论上适用于所有质子型离子液体.

4 基于离子率定量测定的热力学研究

研究质子型离子液体的热力学性质有利于PILs的应用^[32].其中,研究PILs的反应焓变和反应熵变有助于我们理解PILs的质子转移反应的化学平衡.

研究质子型离子液体的热力学性质的方法有溶解量热法、量热滴定法、量化计算和van't Hoff分析法等.

Kanzaki等^[17]采用量热滴定法研究得到了 N -甲基咪唑(Mim)和一系列酸(HA)制成的几种质子离子液体的表观反应焓. Vitorino等^[33]提出通过溶解量热法来测定1-甲基咪唑·醋酸离子液体的溶解焓,得到其反应焓变为 $-(13.1 \pm 0.7)$ kJ/mol. Ostonen等^[34]采用同样的方法测定了[DBNH][OAc]质子型离子液体的反应焓变是 $-(53.1 \pm 1.2)$ kJ/mol.除实验方法外,还有一些通过量化计算的方法得到PILs的反应焓变. Ribeiro等^[35]采用量化计算的方法得到DBN和DBU分别与三种羧酸形成的质子型离子液体的汽化过程反应焓变.不过量化计算的方法多为辅助手段.

量热滴定法是一种直接的测量方法,由于PILs的形成过程会剧烈放热,对仪器造成较大损坏,因而该方法在客观使用中有局限性.溶解量热法是一种间接的测量方法,较为常用但过程繁琐,需要经过诸多换算.

基于离子率定量测定的van't Hoff分析法可用来得到反应焓变和反应熵变.van't Hoff方程是一个用来计算某反应于不同温度下的反应平衡常数的方程.

对恒温、标准态下的反应有:

$$\Delta_r G_m^\theta = \Delta_r H_m^\theta - T \Delta_r S_m^\theta \quad (7)$$

又:

$$\Delta_r G_m^\theta = -RT \ln K_{\text{eq}} \quad (8)$$

可推得van't Hoff方程:

$$\ln K_{\text{eq}} = -\frac{\Delta_r H_m^\theta}{RT} + \frac{\Delta_r S_m^\theta}{R} \quad (9)$$

该方程是在温度区间较小,焓变和熵变被视为不受温度影响的假定下导出的.

在测定了离子液体不同温度下的反应平衡常数的基础上作 $\ln K_{\text{eq}} \sim 1/T$ 图(van't Hoff分析图),根据斜率和截距即可得到该质子型离子液体的反应焓变和反应熵变.

van't Hoff分析法过程简单,在诸多领域的热力学研究中都有应用. Dai等^[36]测定了4种质子型离子液体在6种低级醇中的平衡溶解度.他们运用van't Hoff分析法计算得到了溶解过程反应熵变和反应焓变,结果表明此过程吸热且受熵驱动. Fumino等^[37]结合红外光谱和DFT计算得到[Et₃NH][I]离子对于不同温度下在DMSO中解离的反应平衡常数.在此基础上他们通

过van't Hoff分析法得到解离过程的反应焓变、焓变及吉布斯自由能变。本课题组^[31]运用van't Hoff分析法,测定了6种PILs的反应焓变和反应熵变,其中[MimH][AcO]的反应焓变为-9.33 kJ/mol,这与Vitorino等通过量热滴定法测得的[MimH][AcO]的反应焓变值 $-(13.1\pm 0.7)$ kJ/mol基本一致,说明了该方法的可靠性。同时我们将测得的热力学性质与离子率进行关联,对PILs的阴阳离子结构对性质的影响进行了分析讨论。

以上方法除van't Hoff分析法外都只得到反应焓变而无法得到反应熵变,且van't Hoff分析法方法简单、普适性强,因而van't Hoff分析法在研究PILs的热力学性质中存在诸多优势。

5 总结与展望

本文综述了目前常见的用于研究质子型离子液体

的离子率的定性或定量方法。对PILs离子率的大量定性研究,证明了离子率对PILs的物理性质和应用有较大影响。对离子率的定性分析最经典的是Walden曲线法。但要使质子型离子液体得到更好的“设计”与应用,还是需要对其离子率进行定量测定。而定量测定方法中,谱学方法较为适用,它能够给出有关于溶液微观结构和分子间相互作用的定量信息。谱学方法中核磁共振波谱法相较于红外光谱法适用面更广,是一个值得推广的定量测定质子型离子率的方法,且基于此方法定量测定离子率后可通过van't Hoff分析法直接得到质子型离子液体形成过程中的反应焓变和反应熵变,对PILs的工业化应用有所帮助。虽然已经有了上述测定方法,但目前定量测定离子率的方法较少,需要更多研究者开发新的适用面广且误差小的定量测定方法,这有助于研究PILs的物理性质并促进PILs的应用。

参考文献

- 1 Bonhôte P, Dias AP, Papageorgiou N, Kalyanasundaram K, Grätzel M. *Inorg Chem*, 1996, 35: 1168–1178
- 2 Seddon KR. *J Chem Technol Biotechnol*, 1997, 68: 351–356
- 3 Stoimenovski J, Izgorodina EI, MacFarlane DR. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 10341–10347
- 4 Olah GA, Mathew T, Goeppert A, Török B, Bucsi I, Li XY, Wang Q, Marinez ER, Batamack P, Aniszfeld R, Prakash GKS. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 5964–5969
- 5 Nakamoto H, Watanabe M. *Chem Commun*, 2007, 104: 2539–2541
- 6 Wang C, Luo H, Jiang D, Li H, Dai S. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 5978–5981
- 7 Greaves TL, Weerawardena A, Fong C, Krodziewska I, Drummond CJ. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 22479–22487
- 8 Yoshizawa M, Xu W, Angell CA. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 15411–15419
- 9 Greaves TL, Drummond CJ. *Chem Rev*, 2008, 108: 206–237
- 10 Greaves TL, Drummond CJ. *Chem Rev*, 2015, 115: 11379–11448
- 11 Burrell GL, Burgar IM, Separovic F, Dunlop NF. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 1571–1577
- 12 Achiniu EC, Howard RM, Li G, Gracz H, Henderson WA. *Green Chem*, 2014, 16: 1114–1119
- 13 Stoimenovski J, Dean PM, Izgorodina EI, Macfarlane DR. *Faraday Discuss*, 2012, 154: 335–352
- 14 Stoimenovski J, MacFarlane DR. *Chem Commun*, 2011, 47: 11429–11431
- 15 Xu W, Cooper EI, Angell CA. *J Phys Chem B*, 2003, 107: 6170–6178
- 16 Belieres JP, Angell CA. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 4926–4937
- 17 Kanzaki R, Doi H, Song X, Hara S, Ishiguro S, Umebayashi Y. *J Phys Chem B*, 2012, 116: 14146–14152
- 18 Berg RW, Canongia Lopes JN, Ferreira R, Rebelo LPN, Seddon KR, Tomaszowska AA. *J Phys Chem A*, 2010, 114: 10834–10841
- 19 Cui Y, Yin J, Li C, Li S, Wang A, Yang G, Jia Y. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 19731–19737
- 20 Kanzaki R, Uchida K, Hara S, Umebayashi Y, Ishiguro S, Nomura S. *Chem Lett*, 2007, 36: 684–685
- 21 Tokuda H, Hayamizu K, Ishii K, Susan MABH, Watanabe M. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 16593–16600
- 22 Tokuda H, Hayamizu K, Ishii K, Susan MABH, Watanabe M. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 6103–6110
- 23 Tokuda H, Ishii K, Susan MABH, Tsuzuki S, Hayamizu K, Watanabe M. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 2833–2839
- 24 Tokuda H, Tsuzuki S, Susan MABH, Hayamizu K, Watanabe M. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 19593–19600

- 25 Ueno K, Tokuda H, Watanabe M. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 1649–1658
- 26 Miran MS, Kinoshita H, Yasuda T, Susan MABH, Watanabe M. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 5178–5186
- 27 Yasuda T, Kinoshita H, Miran MS, Tsuzuki S, Watanabe M. *J Chem Eng Data*, 2013, 58: 2724–2732
- 28 MacFarlane DR, Forsyth M, Izgorodina EI, Abbott AP, Annat G, Fraser K. *Phys Chem Chem Phys*, 2009, 11: 4962–4967
- 29 Giordano AN, Morton SM, Jensen L, Lear BJ. *J Phys Chem A*, 2013, 117: 2067–2074
- 30 Shen M, Zhang Y, Chen K, Che S, Yao J, Li H. *J Phys Chem B*, 2017, 121: 1372–1376
- 31 Chen K, Wang Y, Yao J, Li H. *J Phys Chem B*, 2018, 122: 309–315
- 32 Aparicio S, Atilhan M, Karadas F. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 49: 9580–9595
- 33 Vitorino J, Bernardes CES, Minas da Piedade ME. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 4440–4446
- 34 Ostonen A, Bervas J, Uusi-Kyyny P, Alopaeus V, Zaitsau DH, Emel'yanenko VN, Schick C, King AWT, Helminen J, Kilpeläinen I, Khachatrian AA, Varfolomeev MA, Verevkin SP. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55: 10445–10454
- 35 Ribeiro FMS, Lima CFRAC, Vaz ICM, Rodrigues ASMC, Sapei E, Melo A, Silva AMS, Santos LMNBF. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 16693–16701
- 36 Dai XZ, Yao T, Tang D, Song H, Peng LC, Yao S. *J Mol Liquids*, 2016, 221: 1249–1249
- 37 Fumino K, Fossog V, Stange P, Wittler K, Polet W, Hempelmann R, Ludwig R. *ChemPhysChem*, 2014, 15: 2604–2609

Progress in the study of ionicity of protic ionic liquids

Yuyan Deng¹, Kaizhou Chen¹, Jia Yao¹, Haoran Li^{1,2*}

¹ Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

² State Key Laboratory of Chemical Engineering, Department of Chemical and Biological Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

*Corresponding author (email: lihr@zju.edu.cn)

Abstract: Protic ionic liquids (PILs) are formed by proton transfer from Brønsted acid and Brønsted base. The balance of proton transfer reaction leads to the presence of molecular components in addition to the ionic components in most PILs. The proportion of ionic components in PILs is ionicity. This paper reviews the qualitative and quantitative methods for studying the ionicity of PILs. In addition, a thermodynamic research method based on the quantitative measurement of ionicity is introduced.

Keywords: protic ionic liquids, ionicity, qualitative analysis, quantitative determination, thermodynamics

doi: [10.1360/N032018-00215](https://doi.org/10.1360/N032018-00215)