



评述

离子液体与绿色工程专刊

离子液体的相变储能利用

张航, 杨伯伦*

西安交通大学化学工程与技术学院, 西安 710049

*通讯作者, E-mail: blunyang@mail.xjtu.edu.cn

收稿日期: 2016-06-03; 接受日期: 2016-08-30; 网络版发表日期: 2016-11-17

国家自然科学基金(编号: 21276203)资助项目

摘要 相变储能技术因其相变潜热大、蓄热和放能过程温度和热流基本恒定等优点成为能源科学技术中的重要分支. 本文首先探讨了传统有机与无机相变储能材料存在的过冷、相分离、储能密度低、腐蚀性强等不足的原因, 进而对离子液体相变储能材料的研究现状进行了分析. 讨论了离子液体相变材料在太阳能储热、建筑节能、工业废热回收以及军事热红外伪装等领域的应用研究进展. 指出了设计新型高效的功能化离子液体对于提高相变材料储能密度的重要作用, 揭示了离子液体相变潜热与分子间作用力的关系本质, 在此基础上提出了从离子液体的分子体积、氢键能、取代基诱导效应、 $H-\pi$ 作用以及阴离子电负性等方面的改性入手, 进行离子液体相变储热功能强化的科学设计的基本策略, 以期对相变材料的科学设计与制备提供新的思路.

关键词 相变材料, 功能化离子液体, 密度泛函理论

1 引言

在能量转换和使用的过程当中, 经常存在供求之间在时间和空间上不匹配的矛盾, 如电力负荷的峰谷差, 太阳能、风能和海洋能的间隙性, 工业窑炉的间断运行等. 而储能技术可以在一定程度上解决这种不匹配的矛盾, 从而提高能源的利用率. 一般热能储存包括显热贮存和潜热(相变热)贮存, 显热贮存是利用材料所固有的热容进行的; 潜热贮存又称相变储能, 是利用被称为相变材料的物质在物态转变(固-液、固-固或气-液)时, 吸收或放出潜热而进行的^[1]. 显然, 相变储能(热或冷)技术是以相变储能材料(phase change materials, PCMs)为基础的高新技术, 相变储能材料可以在物态发生转变时吸收(放出)热

能用于能量贮存, 储能密度大且输出的温度和能量相当稳定, 拥有显热储能难以比拟的优点^[2].

众多研究者之前对于传统相变储能材料进行了大量研究, 有些相变材料也实现了商品化, 但传统的 PCMs 大多都存在长期性能衰减、对容器的腐蚀性强、性价比差, 因而制约了相变储能技术在工程实用和产业化方面的推广发展. 近年来对相变储能材料的研究, 展现出从无机到有机、从简单成分到复合材料、从宏观到纳米/微胶囊化的趋势, 其中新型功能相变储能材料成为研究的热点^[3,4].

本文主要分析了传统相变储能材料存在的优缺点, 并着重介绍了离子液体作为新型相变储能材料的优势及其在太阳能利用、建筑节能、工业废热回收、军事热红外伪装等领域的应用, 讨论了离子液体相

引用格式: 张航, 杨伯伦. 离子液体的相变储能利用. 中国科学: 化学, 2016, 46: 1264–1276

Zhang H, Yang B. Applications of ionic liquids for phase-change energy storage. *Sci Sin Chim*, 2016, 46: 1264–1276, doi: 10.1360/N032016-00119

变储热的机理以及改性提质的基本策略, 力图对该领域进一步深入研究有所启迪.

2 传统相变储能材料分析

目前, 使用最多的相变材料是固-液相变储能材料, 其原理是, 相变材料在温度高于材料的相变温度时, 吸收热量, 物相由固态变成液态; 当温度降低至相变温度时, 放出热量, 物相由液态变成固态, 其相转变过程如图 1 所示^[5]. 该过程为可逆过程, 因此材料可重复多次使用, 且具有成本低、相变潜热大、相变温度范围较宽等优点^[1]. 按化学构成来分, 相变材料分为无机相变材料和有机相变材料两大类.

2.1 无机相变储能材料

无机相变材料主要包括以下 3 种. (1) 结晶水合物. 结晶水合物主要应用在中、低品位热源的储能领域. 其相变温度一般在室温到 100°C 之间. 结晶水合物作为相变储能材料, 具有价格低廉、导热系数较高、相变温度范围广等优点. 但其存在两方面的缺点: 过冷, 即在体系温度降至“冷凝点”时没有固体结晶, 温度继续下降才出现结晶, 导致体系在相变点不能及时发生相变, 从而影响热量的及时释放和使用; 易出现相分离, 即当温度升高时, 它所释放出来的结晶水的数目不足以溶解所有的非晶态固体脱水盐(或低水合物盐), 因为密度的差异, 这些未溶脱水盐沉降到容器的底部, 在逆相变过程中, 即温度下降时, 沉降到底部的脱水盐无法和结晶水结合而不能重新结晶, 使得相变过程不可逆, 形成相分层, 导致溶解的不均匀性, 使相变过程无法循环进行, 所以应用过程中需要添加成核剂^[6]. (2) 金属. 金属或者合金具有良好的热力学性质, 但是其价格昂贵、熔点过高, 一般均超过 400°C , 在实际的应用中对容器和封装方

法具有较高要求, 危险性高. (3) 熔融盐. 主要包括阴离子为 F^- 、 Cl^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的盐类, 其相变温度相对金属较低并且导热系数较高, 但是熔融盐对管道具有很强的腐蚀性^[7].

关于无机相变材料, Ryu 等^[8]探讨了它存在的过冷和相分离现象, 通过向无机水合盐 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 中添加成核剂和增稠剂, 发现相变材料过冷和相分离现象得到明显抑制. 此外, Garcia-Romero 等^[9]将四氟硼酸钠作为成核剂用于 $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 无机相变材料中, 并且利用差示扫描量热仪(DSC)对其热力学性能进行了测试. 结果发现, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的过冷效应受到成核剂添加量以及使用温度和使用时间的相互影响, 随着成核剂添加量的增加, 过冷效应随之降低. 为了更好地认识相变材料的特性, 表 1 列出了常见无机相变材料的热物理性质.

2.2 有机相变储能材料

有机相变储能材料有石蜡、烷烃、脂肪酸或盐类、醇类等^[13]. 有机相变材料在固态时成型性较好, 不易出现过冷和相分离, 材料的腐蚀性小、性能比较稳定、毒性小、成本低. 但是该类材料具有导热系数、密度较小, 单位储能密度较低, 相变过程体积变化大, 且易挥发、易燃烧甚至爆炸等缺点. 并且有机物一般熔点较低, 不适合在高温场合应用.

Farid 等^[14]、San 等^[15]和 Haillot 等^[16]研究了石蜡作为相变材料用于热能储存中的热力学性能. 石蜡是由直链烷烃所构成, 其相变温度和相变潜热随着碳链的增长而增大, 因此可以获得具有一系列相变温度的储能材料. 例如, 含有 14 个碳的 C_{14} 石蜡, 其熔点 $T_m=5.5^{\circ}\text{C}$, 相变潜热 $\Delta H_m=228 \text{ J g}^{-1}$, 当石蜡碳数增加到 C_{34} 时, 熔点增加到 75.9°C , 相变潜热 $\Delta H_m=269 \text{ J g}^{-1}$, 实验数据见表 2.

聚乙二醇(PEG)因其具有较高的相变焓, 较宽的熔点范围以及无腐蚀等特点被用于相变储热材料, Zang 等^[17]利用聚丙烯氯化物与 PEG 600 和 PEG 1000 分别作为骨架制备了两种新型的相变材料, DSC 结果显示其相变焓分别为 67.4 和 142.5 J g^{-1} , 结果表明聚丙烯氯化物与 PEG 1000 形成的相变材料储热性能优于聚丙烯氯化物与 PEG 600 形成的相变材料.

近年来, 由于脂肪酸具有化学性质和热力学性

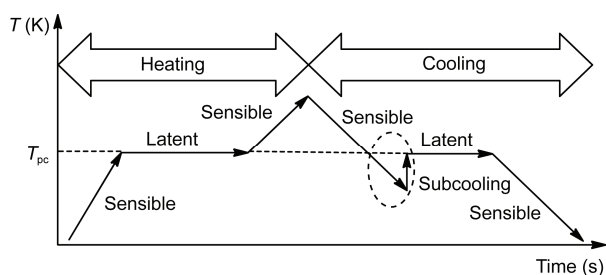


图 1 固-液相变储能材料相转变过程

表 1 常见无机相变材料的热物理性质

物质	熔点(℃)	相变焓(J g ⁻¹)	参考文献
NaCl	800	492	[10]
KNO ₃	333	266	[10]
Na ₂ CO ₃	854	275.7	[10]
Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O	32~36	246.5	[10]
Na ₂ SO ₄ · 3H ₂ O	32	251	[11]
Na ₂ S ₂ O ₃ · 5H ₂ O	48	201	[11]
Na ₂ SiO ₃ · 4H ₂ O	48	168	[11]
Na ₂ SO ₄ · 10H ₂ O	32.35	251.2	[10]
Na ₂ · 10H ₂ O	32	254	[11]
LiBr ₂ · 2H ₂ O	34	124	[11]
CaBr ₂ · 6H ₂ O	34	115.5	[11]
K ₃ HPO ₄ · 6H ₂ O	14	109	[12]
Zn(Na ₃) ₂ · 6H ₂ O	36	146.9	[10]
Zn(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	45.5	—	[10]
LiClO ₃ · 3H ₂ O	8.1	253	[10]
Cd(NO ₃) ₂ · 4H ₂ O	59.5	—	[10]
MgCl ₂ · 4H ₂ O	58	178	[12]
MgCl ₂ · 6H ₂ O	117	167	[12]
CaCl ₂ · 6H ₂ O	29	171	[10]
FeCl ₃ · 2H ₂ O	56	90	[12]
CH ₃ COONa · 3H ₂ O	58	226	[10]
NH ₄ Al(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	93.95	269	[10]

表 2 常见有机相变材料的热物理性质

物质	熔点(℃)	相变焓(J g ⁻¹)	参考文献
切片石蜡	64	173.6	[10]
石蜡 C ₁₄	5.5	228	[11]
石蜡 C ₁₅	10	205	[11]
石蜡 C ₁₆	16.7	237.1	[11]
石蜡 C ₁₆ ~C ₁₈	20~22	152	[11]
石蜡 C ₁₃ ~C ₂₄	22~24	189	[11]
石蜡 C ₂₂ ~C ₄₅	58~60	189	[11]
PEG 400	8	99	[10]
PEG 600	21.6	106.5	[10]
PEG 1000	27.3	151.1	[18]
正十四烷 C ₁₄	6	230	[11]
正十五烷 C ₁₅	9.9	193.9	[11]
正十六烷 C ₁₆	12.2	235.2	[19]
正十七烷 C ₁₇	16.5	176.4	[19]
正十八烷 C ₁₈	26.36	214.6	[20]
正十九烷 C ₁₉	26.4	177.6	[19]
正二十烷 C ₂₀	30.4	242	[19]
1-十二烷醇(月桂醇)	26	200	[10]
1-十四烷醇(肉豆蔻醇)	38	205	[10]
1-十六烷醇	49.3	141	[12]
邻苯二酚	104.3	207	[12]
棕榈酸	61	185.4	[10]
硬脂酸	69	202.5	[10]

质稳定、无毒、易降解等特点引起了研究者对其作为相变材料的兴趣,目前脂肪酸类的相变材料已经被

用于建筑节能、太阳能集热以及空间储热等领域^[5]. 常见有机相变材料的热物理性质见表 2.

表 3 列出了有机和无机相变储能材料的优缺点. 研究者一直在尝试克服传统储能材料的上述缺点. 例如,在无机储能材料中加入成核剂、改变相变温度的调整剂和防止相分离的稳定剂等成分;在有机材料中加入导热性能优良的金属粉末,以提高传热效率;使用微胶囊封装有机相变材料,以便解决相变体积变化较大以及避免相变材料流失等问题. 但是这些方法会导致相变材料成本大幅上升,且无法从根本上解决材料的缺陷.

鉴于传统相变材料存在的诸多问题,开发新的相变储能材料,如离子液体相变材料等成为该领域的重要研究方向.

2.3 离子液体相变储能材料

2.3.1 离子液体的发展

离子液体是由有机阳离子和无机或有机阴离子构成,在室温或室温附近温度呈液态的盐类^[21~24]. 1914 年, Walden^[25]研发了在室温下呈液态的有机盐-硝酸乙基胺,然而这类物质容易发生爆炸,没有引起广泛关注. 直至 1948 年, Hurley 等^[26,27]将烷基吡啶和氯化铝混合加热形成无色透明液体,构成了现在离子液体的原型,即第一代离子液体,然而这种离子液体的不足之处在于,它容易遇水分解和变质. 1975 年, Koch 等^[28]为开发高效储能电池,再次合成了烷基吡啶-氯铝酸盐,使离子液体在催化领域、有机溶剂、储能储热等领域有了进一步的发展. 1992 年, Wilkins 和 Michael^[29]合成了四氟硼酸盐离子液体,这类离子液体对水和空气都相当稳定,被称作第二代离子液体. 自 21 世纪以来,各种新型离子液体、功能化离子液体、手性离子液体等不断涌现,应用范围从合成化学、催化反应扩展到功能材料、资源环境、生命科学

表 3 有机和无机相变材料的优缺点

	无机相变材料	有机相变材料
优点	较高的相变焓	无腐蚀 低的(或没有)过冷现象 化学和热力学性能稳定
缺点	高的过冷现象 腐蚀性 易相分离 热稳定性不足	较低的相变焓 导热系数低 易燃

等诸多领域, 这种离子液体被称为第三代离子液体^[30,31].

近年来, 离子液体受到追捧, 主要是因为它拥有非挥发性或“零”蒸气压、低熔点(可低到 -90°C)、宽液程(可达 200°C)、强的静电场、较宽的电化学窗口(大于 5 V), 好的离子导电性(25 mS cm^{-1})、热导率、高热容及热能贮存密度(比现今使用的储热油的热能存储密度 9 MJ m^{-3} 高 6.4 倍)、高热稳定性(分解温度可高于 400°C)、选择性溶解力、可设计性等特征. 这些特性的各种组合, 可以构成大量性质和用途不同的功能材料^[32-36].

2.3.2 离子液体作为相变材料的优势

与传统相变储能材料相比, 离子液体作为相变储能材料具有以下几点优势. (1) 液程范围较宽. 离子液体的熔点, 具有很强的可设计性, Anderson 等^[37]经过改变阴离子和阳离子的结构制备了熔点不同的咪唑类离子液体. 以 1-烷基-3-甲基咪唑离子液体为例, 随着阳离子烷基侧链碳数增加, 离子液体分子对称性降低, 熔点随之降低. 但当碳数增加到一定程度($n>9$)时, 由于色散力增强, 导致熔点升高. 除此之外, 在大多数情况下, 随着阴离子体积的增加, 其与阳离子的作用力减弱, 使得离子液体的熔点降低. 由以上讨论可知, 离子液体的熔点主要由阴阳离子间的范德华力和静电力决定. 此外氢键作用、离域作用以及结构对称性等因素也对熔点的大小有影响^[23]. 因此, 在离子液体的设计过程中可以根据目标熔点的高低做出相应的结构调整. (2) 分解温度较高. 离子液体具有良好的热稳定性, 进行多次相变循环后不会分解或者产生其他变化. 而且离子液体的分解温度普遍高于目前的有机储能材料, 适合作为高品位热源的储热材料. 离子液体的热稳定性主要取决于阳离子的侧链长度, 链长越长分解温度越低. 此外, Huddleston 等^[38]研究发现, 离子间键合力(静电力、氢键力)的强弱对离子液体的分解温度也有显著影响, 键合力越强分解温度越高. (3) 酸碱可控. 离子液体可控的酸碱性能将有助于与其他对酸碱性能环境有较高要求的物质形成多组分体系. 一般通过调整阴离子的量来改变酸碱性能, 如通过改变氯铝酸盐类离子液体中酸的含量, 可以制备出酸性、碱性以及中性的多种离子液体. (4) 密度稳定且方便调整. 离子液体的密度在不同环境中都较为稳定, 不受温度、湿度等

因素的影响. Perry 等^[39]认为离子液体的密度与阳离子体积呈正相关, 与阴离子体积呈负相关, 并且阴离子的影响作用更明显^[40,41]. Anderson 等^[37]对咪唑类室温离子液体的研究发现, 随着阳离子中杂原子连接的取代基增大, 离子液体的密度会变小; 而随着阴离子变大, 离子液体密度会增大.

由以上讨论可以看出, 离子液体的宽液程、大热容以及好的热稳定性和化学稳定性, 是现有储能、储热材料的最佳替代介质之一^[42]. 在航空航天、太阳能利用、采暖和空调、供电系统优化、医学工程、军事工程、储热建筑等众多领域都具有广阔的应用前景.

2.4 传统有机相变材料的相变机理

有机相变材料的相变过程实质是有机物的熔化与凝固, 即聚集态的变化, 属于物理变化, 影响其相变潜热的主要因素是分子间作用力. 这是因为有机相变材料在熔化时所吸收的热量使分子有规则的排列发生变化, 分子之间的距离增大, 分子离开原来的平衡位置运动. 也就是说, 外界热源提供的能量, 主要用来克服分子间作用力做功, 破坏固体空间点阵, 使分子结构涣散而呈现液态^[43].

另外, 有机相变材料在凝固过程中, 温度逐渐下降到相变温度时, 不会马上发生相变冷凝, 而是温度继续下降, 维持液相, 产生过冷; 当降到一定温度时出现固体晶核, 之后晶体从产生晶核的地方向外扩散, 使整个体系出现大量晶体, 从晶体形成到整个体系凝固完成为止, 这一过程释放出潜热. 因此, 凝固过程包括两个步骤: 成核和晶体生长. 然而, 目前对相变材料晶核的生成与生长机理仍未完全解释清楚.

满亚辉^[43]在研究相变过程的基础上对烷烃分子结构的变化进行分析, 发现烷烃相变过程存在晶型的相互转化, 烷烃的亚晶胞类型主要分为三斜、单斜和正交 3 种, 且分布规律存在明显的奇、偶性. 其中, 三斜结构比正交结构稳定, 因此, 前者从固态转变为液态时, 需要吸收更多的热量, 才能破坏稳定的固态结构, 这也正是偶数烷烃的相变潜热高于奇数烷烃的结构原因所在.

3 离子液体相变储能材料的应用

根据实际应用中的需求, 一般相变储能材料应该具有合适的相变温度、高的相变潜热、相变时小的

膨胀收缩性以及好的导热性和相变可逆性、相变速度快的特点,而且原料要价廉易得、无毒、无腐蚀且性能稳定、可反复使用等^[44].但在实际研制和应用过程中,要找到满足所有要求的相变材料非常困难,所以研究过程中先考虑相变温度和相变潜热两个主要因素.

3.1 离子液体在太阳能储热领域的应用

离子液体在太阳能系统中的应用主要是针对太阳能的跨季节储能.太阳能来源广而且功能稳定,有极强的应用潜力.但是太阳能在能量供需之间存在较为严重的时间矛盾^[45].之前的太阳能相变储能材料主要为有机材料,其能量的利用效率过低,储热和放热效率只有 40.4%和 4.2%^[46,47].

如何解决太阳能储热和放热效率过低的问题,需从储热介质的原始设计出发考虑. Van Valkenburg 等^[48]针对大规模太阳能集热器系统对传热和短期储热的需求,设计制备了四氟硼酸 1-乙基-3-甲基咪唑离子液体([C₂MIM][BF₄])、四氟硼酸 1-丁基-3-甲基咪唑离子液体([C₄MIM][BF₄])和 1,2-二甲基-3-丙基咪唑双(三氟磺酰亚胺)离子液体([DMPI]Im)₃ 种作为储能传热材料.实验表征显示,其分解温度均高于 400℃.而且对于亲水性离子液体[C₂MIM][BF₄],含水量对相变潜热有显著影响.当[C₂MIM][BF₄]吸水之后,相变潜热有所增加,不难理解,这是因为水的相变潜热(335 J g⁻¹)约是[C₂MIM][BF₄](48.2 J g⁻¹)的 7 倍.但是离子液体吸水后容易产生过冷现象,甚至不会出现冷凝固晶.当[C₂MIM][BF₄]含有 10 mol%的氯化物时,其相变潜热为 39.5 J g⁻¹,而[DMPI]Im 含有 10 mol%的氯化物时,相变潜热在 9.2~20.1 J g⁻¹,这是因为离子液体在熔化的同时伴随有晶体的凝结,使得离子液体的冷凝过程不完全.由此可见,水和卤化物对离子液体的热力学性质有很大的影响,所以要尽量避免离子液体被水、卤化物以及金属离子等杂质污染.

除此之外,储能密度作为离子液体的一个重要性

质,决定着该离子液体是否可以实际应用太阳能收集储热中.2001 年, Wu 等^[49]合成了[C₄MIM][BF₄]、六氟磷酸 1-丁基-3-甲基咪唑离子液体([C₄MIM][PF₆])、1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲基磺酰亚胺)离子液体([C₄MIM][NTf₂])、六氟磷酸 1-辛基-3-甲基咪唑离子液体([C₈MIM][PF₆])和四氟硼酸 1-辛基-3-甲基咪唑离子液体[C₈MIM][BF₄]等离子液体,并将其作为太阳能系统中的储热和传热介质.经过计算得到输入和输出温度分别为 210 和 390℃时, [C₈MIM][PF₆]离子液体的储热密度最大,为 378 MJ m⁻³.而其中使用范围最广、液程最宽的是[C₄MIM][PF₆],熔点为-75℃,分解温度高达 459℃.对于太阳能集热系统,离子液体表现出了优良的热力学性能.基于此, Bai 等^[50]分析了离子液体分子结构对离子液体性质的影响规律,合成了一系列性能良好的烷基咪唑类离子液体,并且从热稳定性、比热容、相变热、储热密度、导热系数、密度以及黏度等多个方面与现行的商用热传导液 Therminol®VP-1 进行了对比(表 4).结果显示,离子液体的多项指标都优于商用材料,是太阳能集热系统中储热传热材料的理想替代品.

3.2 离子液体在建筑节能领域的应用

相变储能技术是实现建筑节能的重要举措^[14,52,53],现代都市中高层建筑逐渐成为主流建筑,但是建筑高层化要求建材不仅具有较低的质量,还要具有高于普通建材的比热容、较好的保温储能能力.这样才可以在确保高层建筑安全性能的同时有效降低能耗.

目前,研究者为了有效保证建材的结构强度,同时降低建筑内的昼夜温差,普遍将相变储能材料与传统建筑材料混合,用以制备理想的建筑节能材料.其中薛平等^[54]利用 75 wt%的 2-甲基-N-烷基吡啶六氟磷酸盐, 12.5 wt%的高密度聚乙烯和 12.5 wt%的硅藻土,制备了由聚丙烯酸涂料包裹离子液体的相变材料,

表 4 部分离子液体和 Therminol®VP-1 的储热性质比较^[51]

物质	熔点(℃)	分解温度(℃)	潜热(J g ⁻¹)	比热容(100℃) (J g ⁻¹ K ⁻¹)
[C ₂ MIM][BF ₄]	14.42	445.49	48.2	1.28
[C ₄ MIM][BF ₄]	-87.38	423.49	-	1.66
[C ₁₆ MIM]Br	63.46	230	152.56	1.788 (50℃)
[C ₁₆ MMIM]Br	98.55	250	126.62	2.315 (50℃)
[DMPI]Im	11.29	457.04	46.96	1.2
Therminol®VP-1	-	-	97.3	1.78

其相变温度为 14~17℃, 相变潜热 202 J g⁻¹. 这种建材利用吸收的太阳能在物态转变(相变)过程中, 将能量储存起来, 待需要时再把热能通过一定的方式释放出来供用户使用, 从而达到节能环保的目的.

Kuznik 等^[55]采用多孔材料作为基体材料, 再浸渗室温离子液体, 发明了一种离子液体复合相变储能材料. 其中, 多孔材料采用多孔石墨、蒙脱土、活性炭、膨胀珍珠岩、煅烧高岭土、海泡石、凹凸棒土、粉煤灰膨胀材料及其混合物, 离子液体采用熔点低于 100℃的室温离子液体及其混合物. 与现有的复合相变储能材料相比, 离子液体复合相变储能材料具有热稳定性好、无蒸气压等优点.

为了克服现有有机相变材料可挥发、易燃烧以及无机相变材料不稳定、易相分离等缺点, 朱吉钦等^[56]利用离子液体的优势, 将 *N*-甲基咪唑与溴代正烷烃加热回流反应, 并按 0~25 wt% 加入石墨、铜粉、醋酸钠、十八醇等成核剂, 加热熔融 60 min, 待固体混合物冷却后在球磨机中干磨 10 min, 制得均匀稳定的咪唑类离子液体基复合相变储热材料, 经实验验证, 该材料性质稳定, 不存在分相风险, 经多次循环使用后, 相变潜热基本不变. 而且这种离子液体基相变材料在储热时不存在爆炸等安全风险, 用于建筑节能材料时也不存在添加量过大等火灾隐患, 促进了离子液体复合相变储能材料在建筑节能领域的应用.

3.3 离子液体在工业废热回收中的应用

在煤化工、火力发电和冶金等能量体系中, 使用了大量的高品位热源同时产生大量的工业废热. 目前工业中普遍采用将废热转化为耐火材料的显热来进行回收利用, 过程中显热储能材料的温度会逐渐升高, 这样设备的散热会损失较多热量, 进而降低材料的储热密度.

为了使热能更有效的被利用, 如果采用相变储热系统, 使设备整体温度恒定, 就可以大幅度降低系统的散热. 所以, Zhu 等^[51]对咪唑类离子液体的热力学性能进行了深入的研究, 发现当离子液体的烷基链长度由溴化 1-癸基-3-甲基咪唑([C₁₀MIM]Br)增加到溴化 1-十六烷基-3-甲基咪唑([C₁₆MIM]Br)时, 相变潜热可以由 66 增加到 152 J g⁻¹; Urszula 等^[57]研究了基于[NTf₂]⁻阴离子的离子液体, 其中 *N*-己基喹啉双(三氟甲基磺酰亚胺)离子液体([HQuin][NTf₂])的相变温度在 44℃, 相变潜热 128.5 J g⁻¹, 在 25℃时的热容

为 455.57 J mol⁻¹ K⁻¹, 高于烷基咪唑类离子液体[C₄MIM][Br]的 316.7 J mol⁻¹ K⁻¹; Yang 等^[58]以烷基己内酰胺为阳离子([C_n-CP]⁺; *n*=6、8、10、12、16、18), 甲基磺酸根([MS]⁻)和对甲基苯磺酸根([TS]⁻)为阴离子合成了一系列新型离子液体, 实验表征结果显示, 十八烷基己内酰胺对甲基苯磺酸盐 C₁₈-CPTS 具有较高的相变潜热 Δ*H*=83.1 kJ mol⁻¹, 潜热储能密度 *E*_l=146.0 MJ m⁻³, C₁₆-CPTS 的显热储能密度 *E*_s=262.81 MJ m⁻³, 热容 *C*_p=2.85 J g⁻¹ K⁻¹; 诸平^[59]设计制备了一种六氟硼酸磷甲基辛烷咪唑离子液体, 实验结果表明, 在同等条件下[C₈MIM][PF₆]离子液体的储热效率比无机盐多元组分的储热效率约低 1/3, 但是其储热密度比工业上的储热介质高出 30%, 而且其熔点较低、液程宽、无蒸气压、物理化学性质稳定等优势有效弥补了储热密度偏低的缺点.

由以上讨论可知, 这些离子液体具有价格低廉、性能稳定以及能量储存密度高, 而且高温热稳定性良好等优点, 可以将其作为一种理想的相变储能材料.

3.4 离子液体在军事伪装领域的应用

在现代战争中, 侦察与反侦察技术一直是各国关注的重点. 当前国内外关于相变材料在伪装隐身领域的研究还不多, 主要集中在伪装纺织品、热红外假目标和工程控温几个方面. 但是随着高性能相变材料的不断出现, 相变材料在伪装领域的研究和应用日益加强^[60]. 石蜡作为传统有机相变材料以其价格低、潜热高被应用在相变储能领域, 其中 Inaba 等^[61]选用石蜡作为芯材, 以两种不同的微胶囊化技术(原位聚合法与复凝聚法)制备出石蜡微胶囊相变材料, 利用相变材料的相变潜热来模拟目标的表面温度, 实现了目标的红外仿真真假. 通过将羟基、羰基、羧基等极性基团引入石蜡烷烃, 使石蜡相变温度及相变潜热增大, 因为极性基团的引入可以与直链烷烃上的氢原子形成氢键, 使分子间的相互作用力增大. Jin 等^[62]对微胶囊的成型方式进行了初步研究, 认为涂层方式受到涂层厚度和微胶囊相变材料含量的制约难以满足长时间红外热成像示假的要求. 这是因为要将相变材料应用于伪装领域, 就必须与相应的基体材料相结合, 使成品伪装材料中相变材料的含量减少, 使其原本不高的相变潜热变得更低. 此外, 石蜡的相变温度一般在 40~70℃之间, 远不能满足不

同温度区域的热红外伪装的要求。

为了提高军事热目标的红外伪装能力, 可以通过改变目标表面的物理温度进而改变其热红外辐射强度, 达到热红外伪装的目的。所以利用相变温度与背景温度相近的相变材料控制目标与背景的温度差异, 使目标在热像图中的显著性降低, 当目标与背景温差保持在 $\pm 4^{\circ}\text{C}$ 以下时, 就可以达到期望的伪装效果。Jiang 等^[63]借助离子液体的可设计性, 合成了拥有单阳离子和双阳离子的己内酰胺类新型离子液体, 并对其热力学性能进行了表征测试, 结果显示, 己内酰胺类离子液体的熔点范围在 333~348 K 之间, 相变潜热在 120 J g^{-1} 以上, 其中 1,4-二(1-己内酰胺基)丁烷溴盐的相变潜热达到 140.6 J g^{-1} , 表现出良好的相变储热性能, 但是热容 $C_p=2.40\text{ J g}^{-1}\text{ K}^{-1}$ 低于相应的烷基咪唑类离子液体。这是因为热容量与分子的平动自由度、转动自由度和振动自由度有关, 虽然热容会随着离子液体分子中原子数的增多而增大, 但是己内酰胺类离子液体没有长的烷基侧链, 振动自由度降低, 所以与烷基咪唑类离子液体相比, 其热容较小。

离子液体相变材料独有的大潜热以及在相变点附近近似恒温的特性使其可用于调控目标的温度以改变目标的热红外辐射强度, 已有的研究表明, 离子液体相变材料具有一定的热红外伪装能力。但是需要说明的是, 目前关于离子液体相变储能材料在军事伪装领域的应用研究, 还停留在实验室规模, 没有成熟的商业化应用。在实际应用中, 离子液体相变储能材料对于红外辐射的吸收能力、伪装持续时间、离子液体的腐蚀特性、与军事目标结合且在长期变工况(辐射/温度波动性)使用下系统的可靠性都没有进行细致的研究, 因此具体的可行性分析还需要进一步探讨。

4 储热型离子液体的功能强化设计策略

近几年, 人们越来越多地将离子液体作为一种可设计和修饰的功能型分子, 使其获得更大的应用价值^[64,65]。在一般情况下, 被引入到离子液体的阳离子或阴离子, 使离子液体具有专一功能, 从而使其像具有特定特性和用途的催化剂一样。研究者通过分析离子液体的相变过程, 发现相变热主要受到分子体积、分子间相互作用力(范德华力、静电力和氢键

力)和分子构型的影响, 其中分子间作用力是离子液体发生相变时吸收或释放能量的关键因素。所以要制备相变温度合适且相变潜热高的离子液体, 就需要对离子液体的微观结构与相互作用关系进行科学而系统的研究, 建立离子液体结构与性质之间的关系模型, 为储热型离子液体的分子设计及实际应用起到指导作用^[66~70]。

4.1 分子体积对相变热的影响

Velarde 等^[71]和 Katsyuba 等^[72]采用量子化学计算方法对烷基咪唑类离子液体的结构进行了优化, 并对初步优化的离子液体构型进行了结构-性质分析。发现当增加阳离子烷基链长度时, 分子体积将增大, 从而提高了基团和 C2 位 H 之间的相互排斥力, 使离子液体的热稳定性和相变潜热得到提高。研究发现, 在咪唑类离子液体阳离子烷基链上引入极性基团构建功能化离子液体时, 简单的烷基链被结构复杂的基团替代, 阳离子体积增大进而可以提升离子液体的相变潜热(表 4)。除此之外, Bai 等^[50]利用密度泛函理论(DFT)在 B3LYP 函数和 6-31G*机组下建立了针对烷基咪唑类离子液体相变潜热的定量结构-性质相关(quantitative structure-property relationship, QSPR)模型(式(1))。

$$\Delta H = 1.639 \times \mu + 0.232 \times V - 0.046 \times M_w - 9.874 \times C_{\text{anion}} + 18.248 \times C_{\text{anion}} - 38.088 \quad (1)$$

其中, μ 为偶极矩, V 为分子体积, M_w 为分子量, C_{anion} 为前端阴离子电荷, C_{cation} 为前端阳离子电荷。

通过模型可以看出, 相变潜热受静电力和分子结构影响较大。其中偶极矩代表离子液体分子的电极性, 它的值越大, 相变潜热就越大。当分子体积增大时, 相变潜热增大。而当分子量增加时, 相变潜热会减小。所以适当增加离子液体阳离子烷基链的链长, 并引入极性基团可以有效提升离子液体的相变潜热。

由于物质的相变潜热和其他热力学数据不一样, 至今还没有一个系统、全面的可以方便查询的数据库, 满亚辉^[43]对大量文献中的相变潜热进行比较和分析后得出, 随着碳原子数的增加(或分子量变大), C4 以上烷烃的相变潜热随着碳原子数的增加而升高。因为分子量越大, 分子内所含的电子数越多, 分子的变形性越大, 色散力亦越大, 分子间作用力也就越大。一般碳原子数越多的烷烃, 分子间作用力越大, 摩尔

潜热越大, 但是质量潜热的增长有一定的限度, 当碳原子数 $n > 30$ 时, 质量潜热值最大不超过 178 kJ kg^{-1} . 这一结论, 对相变材料的筛选有重要意义. 当碳原子数增加到一定程度时, 单纯通过延长碳链长度, 达不到提升相变材料相变潜热的目的.

此外, 阴离子的体积对离子液体的热力学性质也有很大影响. 随着阴离子体积的增大, 相变温度和相变潜热会降低. 这是由于阴离子体积越大, 离子晶体的堆积紧密度就越低, 从而导致离子晶体的晶格能下降, 相变温度降低.

4.2 氢键能对相变热的影响

董坤等^[73,74]在常规和功能性离子液体的量子化学计算中发现, 离子液体中广泛存在着氢键网络结构. 正是因为这种氢键网络结构的存在, 使得离子液体具有周期性规律分布特点, 这意味着不能简单地将离子液体看作完全电离的离子体系, 也不能将其视为缔合的分子或离子体系. Vijayraghavan 等^[75]基于胍盐阳离子合成了胍基三氟甲烷磺酸盐([Gdm][Tf])、胍基双(三氟甲基磺酰亚胺)([Gdm][NTf₂])、胍基甲基磺酸盐([Gdm][Ms])、胍基甲苯磺酸盐([Gdm][Tos])、胍基硝酸盐([Gdm][NO₃])、胍基酒石酸盐([Gdm]-[Tar])、胍基亚磷酸盐([Gdm][H₂PO₃])和胍基丙戊酸盐([Gdm][Val])一系列新的离子液体相变材料. 对该类离子液体进行热力学性能测试, 发现胍基甲基磺酸盐[Gdm][Ms]具有较高的相变潜热 $\Delta H_m = 190 \text{ J g}^{-1}$. 而这种高的相变潜热主要源于离子间的二维、三维氢键网络结构, 这是因为胍盐阳离子具有很多氢键位点, 可以形成较多的氢键, 而且胍盐阳离子中 3 个氮原子相互共轭, 使正电荷分布于 3 个氮原子和中心碳上, 分子的热稳定性和化学稳定性得到提升^[76]. 当离子液体由固态转变到液态时就需要吸收更多的能量来破坏体系中的氢键网络, 使其具有较高的相变潜热.

Zhang 等^[77]利用高斯 09 对合成的功能性离子液体进行结构优化计算, 得出了离子液体结构参数和相变潜热之间的关联模型(式(2)).

$$\begin{aligned} \Delta H = & -1.9154 \times \mu - 14.1621 \times E_{\text{LUMO}} + 0.2235 \times S \\ & - 0.0826 \times V + 26.5784 \times L_{\text{H}} - 0.0601 \times E_{\text{i}} \\ & + 0.0175 M_{\text{w}} - 82.3267 \end{aligned} \quad (2)$$

其中, μ 为偶极矩, E_{LUMO} 为最低分子未占据轨道能, S 为分子表面积, V 为分子体积, L_{H} 为最短氢键距离, E_{i} 为阴阳离子相互作用能, M_{w} 为分子量.

结果表明, 代表氢键能的 L_{H} 为显著参数, 且与相变潜热数值呈正相关. 采用上述模型对离子液体的相变热进行计算, 得到的计算结果和实验数据进行比较, 发现模型的相关度很高. 选择模型中方差贡献最大的 3 个描述符 S 、 V 和 M_{w} 进行检验, 离子液体在上述 3 个描述符的空间分布特征图中没有明显的聚集现象, 说明描述符不存在自线性问题, 该模型真实可靠.

对一般低级醇和酸的分析发现, 其熔沸点比相应的烷烃要高很多. 这是因为其分子内部包含特征官能团-OH 或-COOH, 而且这些低级醇在液体状态时和水相似, 分子间通过形成氢键而缔合, 它们的分子实际上是以缔合体存在的. 在发生相变时, 不仅要破坏分子间的范德华引力, 而且还必须消耗一定的能量破坏氢键 $\text{O-H}\cdots\text{O}$, 氢键键能为 25 kJ mol^{-1} . 而羧酸作为极性化合物, 其沸点比相应分子量的醇还要高, 这是由于羧酸是以二聚体形式存在, 相变过程中需要破坏更多的氢键, 这也再次证明, 分子结构是影响物质熔点、相变潜热的重要因素.

所以在相变储能离子液体设计和制备中, 应该着重考虑氢键的影响, 通过功能化改性, 在烷基链离子液体侧链引入-OH 和-COOH 等特征官能团, 增加离子液体中氢键的数目和强度, 借此提高离子液体的相变潜热.

4.3 取代基诱导效应对相变热的影响

Zhang 等^[77]在烷基链咪唑离子液体阳离子上引入羟基、酯基、羧基等吸电子基团, 构建了一系列功能性离子液体. 其中吸电子基团的诱导作用使阳离子咪唑环上的正电性增强, 阴阳离子间的相互作用加强, 从而使离子液体的相变温度和相变潜热增加. 此外, 这类新型功能性离子液体还可以在相邻近的分子间形成更多的氢键, 与只在阴阳离子之间才有氢键存在的传统烷基链离子液体相比, 不仅阴阳离子之间的氢键数目更多, 而且在阳离子之间也可以形成氢键. 其内部的氢键数目是类似结构烷基链离子液体的 2~3 倍, 并且氢键的网络结构更加稳定, 在相变过程中分子开始无序振动和旋转, 使氢键断裂放出能量, 从而使离子液体的储热密度增大. 以 1-甲基-3-乙基咪唑溴盐离子液体([EMIM]Br)量子计算为例, 在 3 个阳离子、1 个阴离子的离子簇中其氢键网络结构显示有 3 个氢键, 当引入吸电子基团合成 1-

甲基-3-羧甲基咪唑溴盐离子液体([C₂H₃O₂MIM]Br)之后, 其离子簇中拥有 6 个氢键. 对其热力学性能进行测试表征发现, [EMIM]Br 的相变潜热为 82.17 J g⁻¹, 而[C₂H₃O₂MIM]Br 的相变潜热为 104.21 J g⁻¹. 结果表明, 引入吸电子基团的功能化离子液体与其结构相似的烷基链离子液体相比, 相变潜热提高幅度达 18%~72%, 比热容提高 21%~200%, 储热密度提高 100%~300%, 而且分解温度均在 200℃以上, 具有很好的热稳定性, 对比结果见表 5.

为了更好地利用咪唑环和烷基链上的氢原子, 对于目前研究最广泛的咪唑类离子液体, 可以在咪唑类离子液体烷基链上引入吸电子基团, 以此来提高离子液体的相变潜热. 但是这种吸电子基团的诱导效应随着吸电子基团和咪唑环之间相隔碳原子数的增加而减弱, 相隔 4 个碳原子以上基本可以忽略其对离子液体的影响, 而且过长的烷基链反而会因为空间位阻效应阻碍氢键的形成, 降低相变潜热. 因此选择引入较短的带有吸电子基团的官能团可以有效改善离子液体的相变温度和相变潜热.

此外, Zhang 等^[77]通过核磁共振(NMR)技术对离子液体体系的微观结构和热力学性质进行了研究, 其借助核磁共振化学位移的改变可以直观地反映出核外电子云密度的变化, 进而体现分子间相互作用,

表 6 显示了功能化离子液体中核磁氢谱的最大化学位移. 离子液体内部氢键在电负性原子和氢原子之间形成, 它会影响氢原子电子的运动情况. 高强度的氢键会束缚电子的运动, 进而使核磁图中氢原子的化学位移变大, 所以化学位移越大的离子液体, 其内部氢键强度越大, 相变热数值越高.

4.4 H-π 作用对相变热的影响

Endo 等^[78]借助量子化学计算, 发现离子液体的结构对其相变潜热有较大影响. 对于咪唑类离子液体, 其阳离子之间存在如图 2 所示的空间位置, 因此可以认为咪唑环 2 位的 H 与另一咪唑环之间存在 H-π 键, 而 4、5 位的 H 则没有, 这是由于 2 位 H 比 4、5 位 H 的电子密度更小, 更容易接受电子, 从而形成 H-π 键. 表 5 中的甲基咪唑离子液体和 1,2-二甲基咪唑离子液体结构类似, 唯一的不同点是甲基咪唑在咪唑环的二位有一个氢原子(C²-H). 当甲基取代咪唑环上 C²位置的 H 原子时, 咪唑环附近的力场随之发生改变, 使相应的 H-π 键消失, 相变潜热降低. 例如, 功能化离子液体[C₂H₃O₂MIM]Br (104.21 J g⁻¹)和[C₂H₃O₂MMIM]Br (57.92 J g⁻¹)结构相似, 但是相变潜热相差较大, 就是因为前者有 C²-H 的存在, 在两个阳离子之间形成了 H-π 键, 而 H-π 键在熔化过程中

表 5 功能化基团对离子液体相变潜热的影响

功能化离子液体 ^{a)}	ΔH_m (J g ⁻¹) ^[77]	烷基链离子液体	ΔH_m (J g ⁻¹) ^[51]
[C ₄ H ₆ O ₂ MMIM]Cl	105.2	[C ₄ MMIM]Cl	76.38
[C ₄ H ₆ O ₂ MMIM]Br	92.95	[C ₄ MMIM]Br	66.98
[C ₂ H ₃ OMIM]Br	78.04	[C ₂ MIM]Br	82.17
[C ₂ H ₃ O ₂ MIM]Br	104.21	[C ₁₆ MIM]Br	152.56
[C ₂ H ₃ O ₂ MMIM]Br	57.92	[C ₁₆ MMIM]Br	126.62

a) [C₄H₆O₂MMIM]Cl 为 1,2-二甲基-3-酯基咪唑氯盐, [C₄H₆O₂MMIM]Br 为 1,2-二甲基-3-酯基咪唑溴盐, [C₂H₃OMIM]Br 为 1-甲基-3-羟基咪唑溴盐, [C₂H₃O₂MIM]Br 为 1-甲基-3-羧甲基咪唑溴盐, [C₂H₃O₂MMIM]Br 为 1,2-二甲基-3-羧甲基咪唑溴盐

表 6 功能化离子液体的氢谱核磁最大化学位移

离子液体 ^{a)}	化学位移			ΔH_m (J g ⁻¹)
	C ² -H	C ⁴ -H	C ⁵ -H	
[C ₂ H ₃ OMIM]Br	8.63	7.42	7.37	78.04
[C ₂ H ₃ O ₂ MIM]Br	8.64	7.34	4.94	104.21
[C ₂ H ₃ O ₂ MMIM]Br	—	7.29	5.01	57.92
[C ₄ H ₆ O ₂ MMIM]Br	—	7.23	7.21	92.95
[C ₄ H ₆ O ₂ MMIM]Cl	—	7.27	7.26	105.02
[C ₄ H ₆ O ₂ BIM]Br	8.76	7.44	7.39	45.53
[C ₂ H ₃ O ₂ BIM]Br	8.69	7.42	7.37	46.37

a) [C₄H₆O₂BIM]Br 为 1-丁基-3-酯基咪唑溴盐, [C₂H₃O₂BIM]Br 为 1-丁基-3-羧基咪唑溴盐

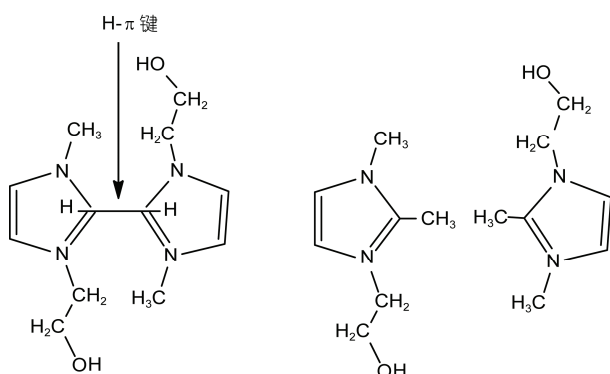


图2 $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{MIM}]^+$ 和 $[\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{MMIM}]^+$ 的H- π 键结构对比

断裂吸热, 提高了相变热.

这一规律在烷基链离子液体和功能化离子液体中均存在. 例如, 具有 H- π 键的烷基链离子液体 $[\text{C}_4\text{MIM}]\text{Br}$ 和 $[\text{C}_{16}\text{MIM}]\text{Br}$ 相变热分别为 74.39 和 152.56 J g^{-1} , 而 $\text{C}^2\text{-H}$ 被甲基取代的 $[\text{C}_4\text{MMIM}]\text{Br}$ 和 $[\text{C}_{16}\text{MMIM}]\text{Br}$ 的相变热只有 66.98 和 126.62 J g^{-1} . 此外, $\text{C}^2\text{-H}$ 还对离子液体阴阳离子间的作用力有显著影响. 它是咪唑离子液体中阴阳离子间的主要作用位点, 当被烷基链取代后, 整个离子液体中阴阳离子间的作用力降低, 进而降低了相变潜热.

另一方面, Hunt 等^[79,80]通过理论计算发现, $\text{C}2$ 位甲基化使阴阳离子相互作用的稳定结构减少, 而且随着阴离子体积的增大, 阳离子之间从空间上彼此接近的距离增大, 这种 H- π 作用随之降低. 另外, 随着阴离子的增大, 阴离子上的电荷更加分散, 致使阴阳离子间的静电作用力降低, 同时也降低了阴阳离子间的堆积效率, 最终导致离子液体的相变温度降低.

4.5 阴离子电负性对相变热的影响

Zhu 等^[51]采用半经验分子轨道(PM3)方法和密度泛函算法(DFT)对咪唑类离子液体的结构进行了优化, 并对优化的离子液体构型进行了初步的结构性质分析, 建立了离子液体相变潜热 QSPR 模型(式(3)).

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{m}} (\text{kJ mol}^{-1}) = & -3.1925 \times \mu - 7.3247 \times E_{\text{LUMO}} \\ & + 0.49747 \times S - 0.23304 \times V \\ & - 28.552 \times L_{\text{H}} + 0.17797 \times E_{\text{i}} \\ & + 112.82 \end{aligned} \quad (3)$$

其中, μ 为偶极矩, E_{LUMO} 为最低分子未占据轨道能, S

为分子表面积, V 为分子体积, L_{H} 为最短氢键距离, E_{i} 为阴阳离子相互作用能.

该模型中重要参数为阴阳离子相互作用能 E_{i} . 研究显示, 当离子液体阴离子为 BF_4^- 、 PF_6^- 和 NTf_2^- 时, 阴阳离子间的相互作用降低, 相变温度和相变潜热较低; 当阴离子为卤代阴离子或者包含较强电负性原子的阴离子时, 相变潜热较高. 例如, 表 5 中离子液体 $[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{MMIM}]\text{Cl}$ 和 $[\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2\text{MMIM}]\text{Br}$ 结构基本相似, 但是相变潜热前者高出 10% 左右. 这是因为卤代阴离子能够和咪唑环上的 H 原子形成氢键, 而电负性的强弱直接决定了氢键的强度. 由于电负性较强的阴离子形成的氢键强度较大, 具有更高的能量, 所以氯化离子液体的氢键能高于溴化离子液体中的氢键能. 但是当离子液体的阴离子中含有 F 原子时, 离子液体的相变温度普遍偏低. 这是因为 F 原子外层电子云结构紧密, 对其他分子的接近所引起的诱导效应较小, 而且分子间主要是排斥力作用, 减弱了阴阳离子间的相互作用. 同时, F 原子具有很强的电负性, 使阴离子上的负电荷非定域化, 而负电荷的分散也减弱了阴阳离子间的相互作用, 使离子液体的相变温度降低. 在烷基链离子液体中, 这种现象也是普遍存在的, 因此在设计合成离子液体相变储能材料时, 要充分考虑阴离子的作用.

离子液体分子之间存在着较强的相互作用, 如氢键、缔合作用. 红外光谱是研究分子内部结构, 尤其是确定某种特殊键和官能团是否存在的有效手段. 乔等^[81]利用 FT-IR 方法, 对一系列的 1-丁基-3-甲基咪唑离子液体进行了详细表征和分析, 确定了不同的阴离子与咪唑环上 $\text{C}^2\text{-H}$ 形成氢键的能力, 其主要由阴离子的电负性决定. 表 7 列出了不同离子液体的 C-H 振动吸收峰. 结果表明, 随着离子液体中 $\text{C-H} \cdots \text{X}$ 间氢键强度的增加, C-H 的振动峰向低波数方向移动, 同时伴随着峰强度的增加以及吸收峰的宽化. 所以 C-H 伸缩振动的频率是 C-H 和阴离子间形成氢键强弱的重要参数, 可以通过咪唑环上 C-H 的伸缩振动吸收峰的相对红移和蓝移来检测离子液体分子内氢键的强弱. 最终得出离子液体分子内氢键作用的相对强度按照阴离子不同顺序如下: $(\text{CH}_3\text{COO}^-, \text{NO}_2^-, \text{CF}_3\text{COO}^-) > \text{卤素阴离子}(\text{Cl}^-) > \text{弱配位的阴离子}(\text{Tf}_2\text{N}^-, \text{BF}_4^-, \text{PF}_6^-)$.

表 7 1-丁基-3-甲基咪唑离子液体中 C-H 伸缩振动吸收峰

阴离子	σ (cm ⁻¹)				
	芳香 C-H 振动		脂肪 C-H 振动		
NTf ₂ ⁻	3156	3121	2970	2940	2880
	3153				
Cl ⁻	3113	3090	2970	2952	2872
CF ₃ COO ⁻	3146	3086	2970	2938	2877
		3028			
BF ₄ ⁻	3162	3120	2964	2940	2877
PF ₆ ⁻	3170	3123	2970	2940	2878
CH ₃ COO ⁻			2970 (宽峰)		
N(CN) ₂ ⁻	3147	3100			
		3016	2962	2938	2875
CH ₃ SO ₃ ⁻	3147	3095	2970	2935	2874
NO ₃ ⁻	3148	3099	2962	2937	2875
NO ₂ ⁻	3143	3074	2970	2899	2871

5 结论与展望

综上所述, 新兴的离子液体相变材料具有以下优点: (1) 具有较低的蒸气压, 不易挥发. (2) 晶体结构中存在大量的氢键网络结构, 有助于增加热稳定性并提高相变潜热. (3) 相变温度 and 安全性可通过改变阴阳离子结构在较大范围内调节, 增加了寻找高能低毒相变材料的可能性. (4) 将储能阳离子和储能阴离子组合, 可以快速构建数量众多的储能离子液体, 实现储能材料的高通量筛选.

离子液体因其独特的物理化学性质, 作为一种新型“软”功能材料或介质在有机反应、催化剂、分离过程以及电化学等方面被进行了大量的研究, 而离子液体作为相变储能材料是近几年才发展起来的新兴领域, 其研究尚不深入, 还需开展大量的研究工作. 例如, (1) 对离子液体结构的认识深度不够, 还没有系统化的理论来解释离子液体的特殊性质, 达不到真正的按需设计、合成离子液体的程度. 所以, 在以后的工作中有必要通过大量的理论计算和分析测试工

作来积累离子液体的基础数据, 为离子液体结构设计提供依据. (2) 对于功能化离子液体在相变储能材料中的应用研究尚处于初步探索阶段, 还存在许多不足. 例如, 对离子液体的相变过程和相变机理仍没有系统深入的研究, 所以今后通过实验表征和理论分析来探讨离子液体相变储能机理, 筛选影响相变潜热的关键因素, 以期制备出性质更加优越的离子液体相变储能材料. (3) 目前, 对离子液体的研究大多集中在咪唑、吡啶、季铵盐等阳离子离子液体, 对其他类型分子结构的离子液体的研究相对较少, 所以开发具有低成本、高活性的新型功能化离子液体将是今后合成与应用领域的主要方向. (4) 虽然离子液体被称为“绿色”溶剂, 但是大量挥发性有机溶剂在离子液体合成和应用中被使用, 并且一些离子液体本身是有毒性的, 而且难以生物降解. 所以, 从环境友好的原料出发, 设计合理的合成路径, 制备安全低毒、可生物降解的功能化离子液体, 也是今后研究的重要方向.

参考文献

1 张仁元. 相变材料与相变储能技术. 北京: 科学出版社, 2009. 1-5
2 San A. *Energ Convers Manage*, 2004, 45: 2033-2042
3 Alkan C, Sari A, Karaipekli A, Uzun O. *Sol Energ Mat Sol C*, 2009, 93: 143-147
4 Wuttig M, Luesebrink D, Wamwangi D, Welnic W, Gillissen M, Dronskowski R. *Nat Mater*, 2007, 6: 122-127
5 Karthikeyan M, Ramachandran T. *Mater Res Innov*, 2014, 18: 541-554
6 陈爱英, 汪学英, 曹学增. 材料导报, 2003, 17: 42-44
7 Kenisarin MM. *Renew Sust Energ Rev*, 2010, 14: 955-970

- 8 Ryu HW, Woo SW, Shin BC, Kim SD. *Sol Energ Mat Sol C*, 1992, 27: 161–172
- 9 Garcia-Romero A, Diarce G, Ibarretxe J, Urresti A, Sala JM. *Sol Energ Mat Sol C*, 2012, 102: 189–195
- 10 Zalba B, Marin JM, Cabeza LF. *Appl Therm Eng*, 2003, 23: 251–283
- 11 Cabeza LF, Castell A, Barreneche C, de Gracia A, Fernandez AI. *Renew Sust Energ Rev*, 2011, 15: 1675–1695
- 12 Sharma A, Tyagi VV, Chen CR, Buddhi D. *Renew Sust Energ Rev*, 2009, 13: 318–345
- 13 Sari A, Kaygusuz K. *Sol Energy*, 2001, 71: 365–376
- 14 Khudhair AM, Farid MM. *Energ Convers Manage*, 2004, 45: 263–275
- 15 San A, Bicer A, Karaipekli A. *Mater Lett*, 2009, 63: 1213–1216
- 16 Haillot D, Bauer T, Kroener U. *Thermochim Acta*, 2011, 513: 49–59
- 17 Zang Y, Ding E. *Chin Chem Lett*, 2005, 16: 1375–1378
- 18 Sarier N, Onder E. *Thermochim Acta*, 2007, 452: 149–160
- 19 Mondal S. *Appl Therm Eng*, 2008, 28: 1536–1550
- 20 Zhang HZ, Wang XD. *Sol Energ Mat Sol C*, 2009, 93: 1366–1376
- 21 Rogers RD, Seddon KR. *Science*, 2003, 302: 792–793
- 22 Wilkes JS. *Green Chem*, 2002, 4: 73–80
- 23 张锁江, 吕兴梅. 离子液体: 从基础研究到工业应用. 北京: 科学出版社, 2006. 1–9
- 24 Greaves TL, Drummond CJ. *Chem Rev*, 2008, 108: 206–237
- 25 Walden P. *Bull Acad Imper Sci (St.petersburg)*, 1914, 8: 405–422
- 26 Hurley FH. Electrodeposition of aluminum. US Patent, 2446331, 1948-08-03
- 27 Hurley FH, Wier TP. *J Electro Chem Soc*, 1951, 98: 207–212
- 28 Chum HL, Koch VR, Miller LL, Osteryoung RA. *J Am Chem Soc*, 1975, 97: 3264–3265
- 29 Wilkins JS, Michael JZ. *J Chem Soc Chem Commun*, 1992, 13: 965–967
- 30 杨雅立, 王晓化, 寇元, 闵恩泽. 化学进展, 2003: 471–476
- 31 贾永忠. 类离子液体. 北京: 化学工业出版社, 2015. 2–3
- 32 Gu ZY, Brennecke JF. *J Chem Eng Data*, 2002, 47: 339–345
- 33 王军. 离子液体的性能及应用. 北京: 中国纺织出版社, 2007. 11–15
- 34 寇元, 何玲. 化学进展, 2008: 5–10
- 35 Lv YQ, Guo Y, Luo XY, Li HR. *Sci China Chem*, 2012, 55: 1688–1694
- 36 Li J, Zhang J, Han B, Peng L, Yang G. *Chem Commun*, 2012, 48: 10562–10564
- 37 Anderson JL, Ding RF, Ellern A, Armstrong DW. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 593–604
- 38 Huddleston JG, Visser AE, Reichert WM, Willauer HD, Broker GA, Rogers RD. *Green Chem*, 2001, 3: 156–164
- 39 Perry RL, Jones KM, Scott WD, Liao Q, Hussey CL. *J Chem Eng Data*, 1995, 40: 615–619
- 40 Bonhote P, Dias A P, Papageorgiou N, Kalyanasundaram K, Gratzel M. *Inorg Chem*, 1996, 35: 1168–1178
- 41 Dzyuba SY, Bartsch RA. *Chem Phys Chem*, 2002, 3: 161–166
- 42 张锁江, 刘晓敏, 姚晓倩, 董海峰, 张香平. 中国科学: 化学, 2009: 1134–1144
- 43 满亚辉. 相变潜热机理及其应用技术研究. 博士学位论文. 长沙: 国防科学技术大学, 2010
- 44 Macfarlane DR, Tachikawa N, Forsyth M, Pringle JM, Howlett PC, Elliott GD, Davis JH Jr, Watanabe M, Simon P, Angell CA. *Energ Environ Sci*, 2014, 7: 232–250
- 45 Saikrishnan V, Jagadeesh PS, Jayasuriya KR. *Appl Mech Mater*, 2015, 766–767: 451–456
- 46 Ozturk HH. *Energ Convers Manage*, 2005, 46: 1523–1542
- 47 Paul TC, Morshed AKMM, Fox EB, Visser AE, Bridges NJ, Khan JA. *Exp Therm Fluid Sci*, 2014, 59: 88–95
- 48 Van Valkenburg ME, Vaughn RL, Williams M, Wilkes JS. *Thermochim Acta*, 2005, 425: 181–188
- 49 Wu BQ, Reddy RG, Rogers RD. Novel ionic liquid thermal storage for solar thermal electric power systems. In: *Solar Engineering-2001*, Washington, 2001. 445–451
- 50 Bai LG, Zhu JQ, Chen BH. *Fluid Phase Equilib*, 2011, 312: 7–13
- 51 Zhu JQ, Bai LG, Chen BH, Fei WY. *Chem Eng J*, 2009, 147: 58–62
- 52 张秋香, 陈建华, 陆洪彬, 唐伟, 陆玉, 高扬之. 高等学校化学学报, 2014: 2258–2264
- 53 Kuznik F, Virgone J. *Appl Energ*, 2009, 86: 2038–2046
- 54 薛平, 孙国林, 丁筠, 姜南, 何继敏, 于瑞华. 相变储能材料的制备方法, 中国专利, CN1754937, 2006-04-05
- 55 Kuznik F, Virgone J, Noel J. *Appl Therm Eng*, 2008, 28: 1291–1298

- 56 朱吉钦, 白立光, 吴狄. 一种离子液体基复合相变储能材料及其制备方法. 中国专利, CN101805592A, 2010-08-18
- 57 Urszula DS, Zawadzki M, Zwolin M. *J Chem Thermodyn*, 2011: 775–781
- 58 Yang J, Zhang QH, Zhu LY, Zhang SG, Li J, Zhang XP, Deng YQ. *Chem Mater*, 2007, 19: 2544–2550
- 59 诸平. 北京工业大学学报, 2003, 29: 202–206
- 60 杨益, 李晓军, 王昱衡. 材料导报, 2011: 118–121
- 61 Inaba H, Kim MJ, Horibe A. *J Heat Trans-T ASME*, 2004, 126: 558–565
- 62 Jin Z, Wang Y, Liu J, Yang Z. *Polymer*, 2008, 49: 2903–2910
- 63 Jiang L, Bai LG, Zhu JQ. *Chinese J Chem Eng*, 2013: 766–769
- 64 Kang XC, Sun XF, Han BX. *Adv Mater*, 2016, 28: 1011–1030
- 65 Zhang P, Wu TB, Han BX. *Adv Mater*, 2014, 26: 6810–6827
- 66 李雪辉, 赵东滨, 费兆福, 王乐夫. 中国科学: 化学, 2006: 181–196
- 67 Ma J, Li J, Fan D, Peng C, Liu H, Hu Y. *Chinese J Chem Eng*, 2011, 19: 1009–1016
- 68 Rogers RD. *Nature*, 2007, 447: 917–918
- 69 张锁江, 姚晓倩, 刘晓敏, 王金泉. 化学进展, 2009, 49: 2465–2473
- 70 Zhang S, Sun N, Zhang X, Lu X. *Sci China Ser B: Chem*, 2006, 49: 103–115
- 71 Velarde MV, Gallo M, Alonso PA, Miranda AD, Dominguez JM. *J Phys Chem B*, 2015, 119: 5002–5009
- 72 Katsyuba SA, Vener MV, Zvereva EE, Fei Z, Scopelliti R, Laurenczy G, Yan N, Paunescu E, Dyson PJ. *J Phys Chem B*, 2013, 117: 9094–9105
- 73 Dong K, Zhang S, Wang D, Yao X. *J Phys Chem A*, 2006, 110: 9775–9782
- 74 Dong K, Zhang S. *Chem-Eur J*, 2012, 18: 2748–2761
- 75 Vijayraghavan R, Rana UA, Elliott GD, Macfarlane DR. *Energ Technol*, 2013, 1: 609–612
- 76 Liu X, Zhou G, Zhang S, Wu G, Yu G. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 5658–5668
- 77 Zhang Z, Alsamani AM, Li MT, Yang BL. *Energ Fuel*, 2014, 28: 2802–2810
- 78 Endo T, Imanari M, Seki H, Nishikawa K. *J Phys Chem A*, 2011, 115: 2999–3005
- 79 Skarmoutsos I, Dellis D, Matthews RP, Welton T, Hunt PA. *J Phys Chem B*, 2012, 116: 4921–4933
- 80 Hunt PA. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 4844–4853
- 81 乔云香, 邓天松, 华丽, Theyssen N, 侯震山. 中国科技论文, 2012: 707–711

Applications of ionic liquids for phase-change energy storage

Hang Zhang, Bolun Yang*

School of Chemical Engineering and Technology, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

*Corresponding author (email: blunyang@mail.xjtu.edu.cn)

Abstract: Phase-change energy storage is an important branch of energy science and technology due to its high latent heat of phase change, stable temperature and heat flux during heat storage and release process. This review analyzed the drawback for traditional phase-change materials (PCMs) at first, such as super cooling, phase separation, low energy density and strong corrosiveness. Then, it is pointed out that functional ionic liquids were regarded as the new high-efficiency energy storage material to substitute the traditional PCMs, because of their unusual thermodynamic properties. Recent progress of ionic liquids being used as phase change materials in the solar thermal storage, building energy conservation, industrial waste heat recovery and infrared camouflage are reviewed. Based on above discussion, a fundamental strategy to construct new functional ionic liquids via controlling and modifying in molecular volume, hydrogen bonding energy, substituent group, H- π bond, anionic electronegativity is proposed and a new way for scientific design and synthesis of PCMs is provided.

Keywords: phase-change materials, functional ionic liquids, density functional theory

doi: 10.1360/N032016-00119