

# 离子液体的前沿、进展及应用

张锁江\*, 刘晓敏, 姚晓倩, 董海峰, 张香平

中国科学院过程工程研究所, 多相复杂系统国家重点实验室, 北京 100190

\* 通讯作者, E-mail: [sjzhang@home.ipe.ac.cn](mailto:sjzhang@home.ipe.ac.cn)

收稿日期: 2009-08-11; 接受日期: 2009-08-20

**摘要** 离子液体作为一类新型绿色介质, 近年来获得了突飞猛进的发展. 离子液体的多项应用研究正在进行中试或工业性试验, 甚至已经进入产业化阶段. 推动离子液体研究迅速发展的直接动力来源于国际社会对清洁生产、环境保护、循环经济的强烈愿望, 以及离子液体本身的科学探索价值和巨大的应用潜力. 离子液体不仅可替代传统有机溶剂或酸碱成功用作化工反应和分离的新介质, 而且展示了作为新型磁性材料、纳微结构功能材料、润滑材料、航空航天推进剂等潜力, 甚至有望成为食品和医药.

## 关键词

离子液体  
前沿  
进展  
应用  
评述

## 1 引言

离子液体是国际科技前沿和热点, 展示了广阔的应用潜力和前景, 成为当今世界各国绿色高新技术竞争的战略高地. 近年来, 离子液体相关研究论文和报道 Nature 12 篇、Science 10 篇、Chem. Eng. News 34 篇, SCI 论文级数递增(图 1)、每年超过 >2000 篇, 与此同时, 离子液体合成和应用专利也呈现级数递增. 发达国家如: 美国、欧洲、日本等都将离子液体列入国家战略科技计划, 美国离子液体专家获美国绿色化学总统挑战奖, 许多跨国集团公司如: 德国 BASF、德国 Merck、美国 Shell、比利时 Bakert、日本三菱等致力于离子液体应用技术研发, 其中德国 BASF 制备烷氧基苯基膦的 BASIL (biphasic acid scavenging utilising ionic liquids) 脱酸技术极大地提高了效率, 引起国际社会广泛关注<sup>[1~8]</sup>. 我国的离子液体基础和应用研究也十分活跃, 应用基础和技术研发与国际几乎同步. 事实表明, 离子液体从 20 世纪 90 年代兴起到现在, 走过了一条与其他新技术培育、成长和发展极其相似的“S 曲线”(图 2), 正步入从“探索”向“应用”

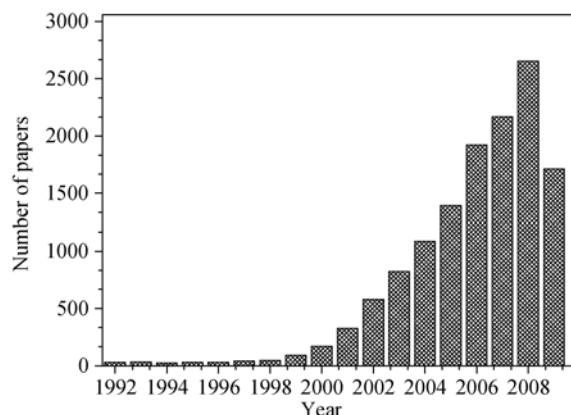


图 1 离子液体论文逐年级数递增

的转折阶段, 并正在孕育和迎来新的突破.

## 2 离子液体的研究进展

离子液体作为一类新型的绿色介质, 为创建全新的工艺提供了机遇, 引起全世界学术界和工业界的广泛重视. 然而, 要创建离子液体为介质的新工艺及新过程, 必须解决以下关键科学技术问题: 离子液

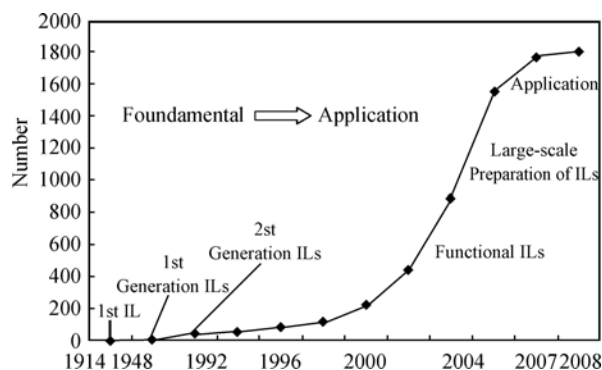


图2 离子液体数量增长呈 S 曲线

体的构效关系及分子设计、离子液体规模化制备技术、离子液体体系的工程放大规律,在此基础上,研究开发离子液体为介质的清洁工艺及过程.下面分别介绍离子液体在四个方面的研究进展.

### 2.1 离子液体的构效关系及分子设计

离子液体最大特点之一是可设计性,然而目前许多研究仍然沿袭传统的“try-and-errors”方法来寻找合适的离子液体,这必然是难以适用的,因为阴阳离子组合构成的离子液体种类无以计数,性质千差万别,没有科学理论和方法的指导,筛选合适的离子液体,几乎是不可能的.美国著名学者Wei指出“从分子结构出发预测产品性质是化学工程的第三个里程碑”<sup>[9]</sup>.因此认识离子液体多尺度构效关系具有十分重要的理论意义和应用价值.

建立离子液体数据库、构效关系及分子设计方法是其大规模应用的基础.国际离子液体领军人物Rogers教授在*Nature*上撰文指出<sup>[1]</sup>:“由于离子液体数目巨大,几乎没有规律可循(除经验规则外),选择合适的离子液体是困难和偶然的.所有离子液体应用研究人员都面对一个挑战,其危险就是竞争对手有机会做出更好的选择.现在只能寄希望于物性模型和预测方法.离子液体各种数据的积累,将促进其应用不仅限于溶剂范围,必须认识到离子液体将创造激动人心的基础科学突破.”张锁江等通过收集1984年以来文献报道的离子液体纯物质和混合物的物性数据,建立了离子液体的数据库<sup>[10]</sup>,共包含807阳离子,185阴离子,1886离子液体,9400条数据(图3).对这些原始实验数据进行了分类、分析和归纳,为离子

液体的理论和应用提供了一套系统的、可靠的基础数据.在离子液体数据库的基础上,通过深入系统的研究,提出了离子液体的周期性变化规律及导向图<sup>[11]</sup>.以 $\text{BF}_4^-$ 阴离子为例,其与不同结构的阳离子形成的离子液体性质(如凝固点)随分子量和结构呈现周期性变化规律(图4),为选择或设计新型离子液体提供了规律性的科学导向.

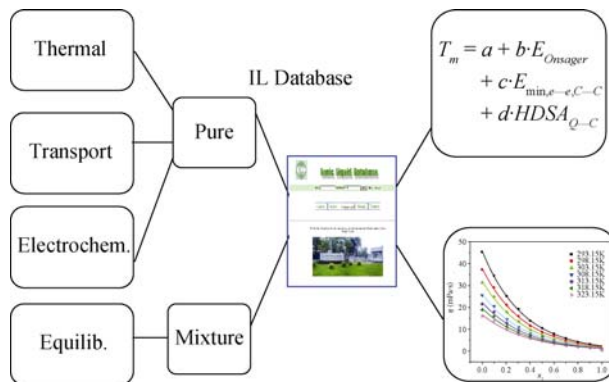


图3 离子液体物性数据库

通过对常规和功能化离子液体的量化计算研究,董坤等发现了离子液体中广泛存在的氢键网络结构(图5)<sup>[12]</sup>,并从分子水平上揭示了实验观测到的离子超结构单元的形成机理<sup>[13,14]</sup>.正是由于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的网络结构,呈现出“液体分子筛”的特性.离子液体中氢键网络结构的存在意味着不能简单地将离子液体看作完全电离的离子体系,也不能简单地将其视为缔合的分子或离子体系,从分子水平上阐明了离子液体不同于分子型介质(有机溶剂)或电解质溶液的微观本质,为发展离子液体的理论模型提供了科学依据.

离子液体分子模拟的基础是分子力学力场.目前刘晓敏等已经建立了多个系列新型离子液体如氨基咪唑类、胍类、季磷盐类的分子力场<sup>[15~18]</sup>,通过分析离子运动轨迹,研究了离子液体的液相结构包括阴阳离子作用位、作用能、氢键和烷基侧链的转动灵活性等,建立了离子液体的微观参数(如氢键、配位数等)与宏观性质(包括密度、相变焓、自扩散系数等)之间的定量关系.并结合半经验的QSPR方法,建立

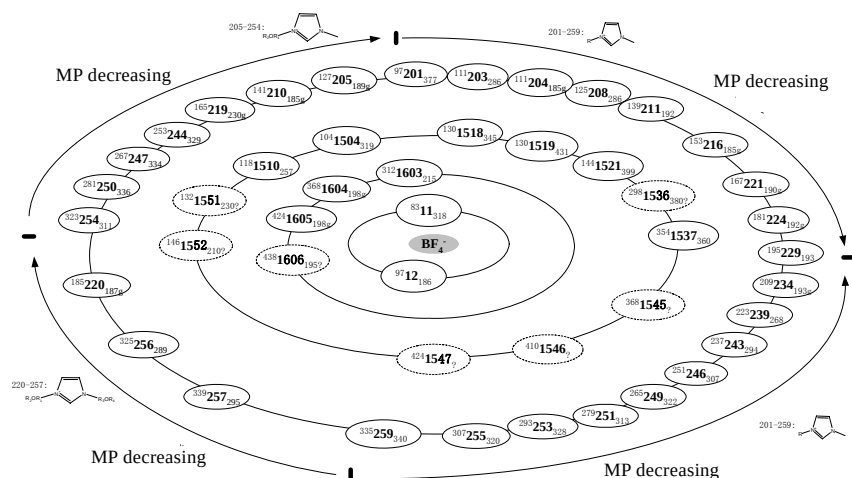


图4 离子液体的周期性变化规律(以 $[\text{BF}_4]^-$ 为例)

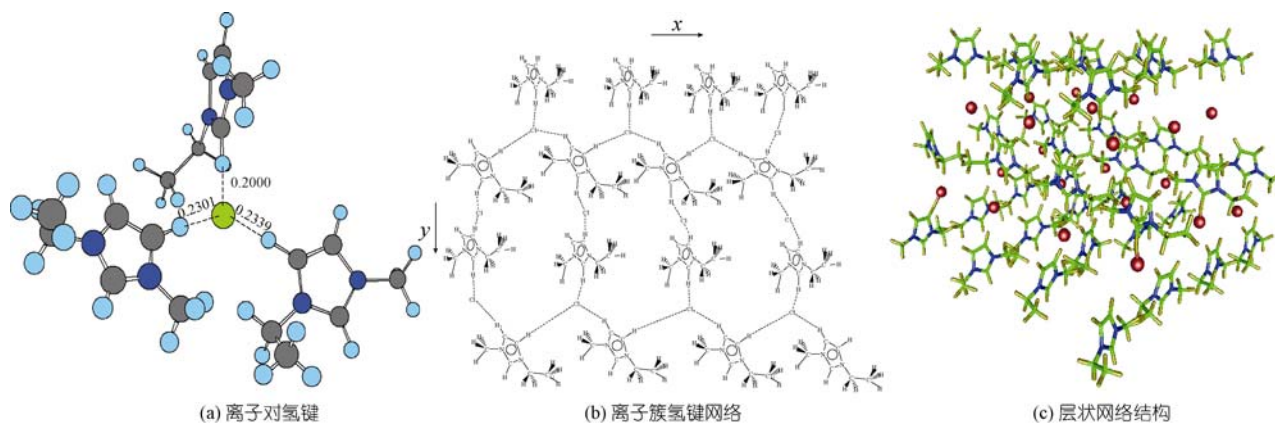


图5 离子液体体系中氢键网络结构(以 $[\text{Emim}]\text{Cl}$ 为例)

了多系列离子液体的物性预测方法<sup>[15~19]</sup>, 形成了对离子液体的多尺度构效关系的认识(图6)。

## 2.2 离子液体规模化制备技术

离子液体价格高, 成为其推广应用中最大的直接障碍之一, 也极大制约了离子液体为介质的新型反应/分离器的放大规律研究。实验室中离子液体的制备过程通常是非绿色的, 而且其分离纯化通常比较困难。由于离子液体不纯, 有些文献中, 本应在室温呈液态的离子液体而实际合成的却是固体, 反之亦然, 有些对水敏感的离子液体在合成过程中却导致水解。因此, 要大规模的应用离子液体, 必须解决离子液体规模化制备技术和成套装置的问题。

针对离子液体规模化制备的技术难题, 张锁江等提炼出多系列离子液体的通用制备过程<sup>[20]</sup>, 如图7所示。采用反应-反应耦合和过程强化原理, 研究开发了反应/分离强化装置。通过在一个反应器中集成不同的操作模式, 提高反应和分离的效率, 显著降低能耗和成本, 解决了离子液体规模化制备的关键设备问题。在此基础上, 建立了具有自主知识产权的离子液体规模化制备装置, 生产出离子液体系列产品, 被国内外100余家企业、高校及研究所使用。

## 2.3 离子液体体系的工程放大规律

离子液体构效关系的研究是为了解决功能化离子液体的设计问题, 但即使设计并合成了合适的离

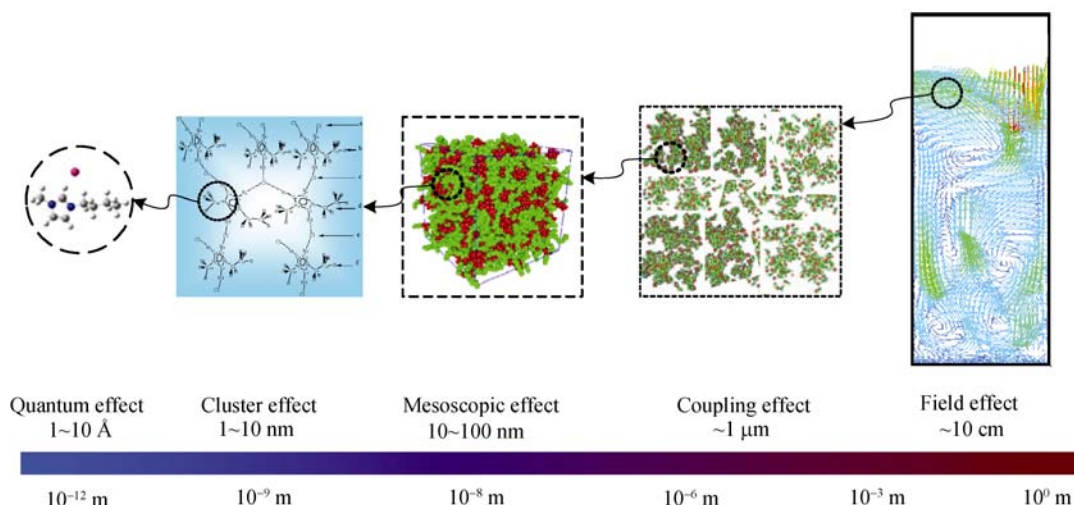


图 6 离子液体多尺度结构与效应关系

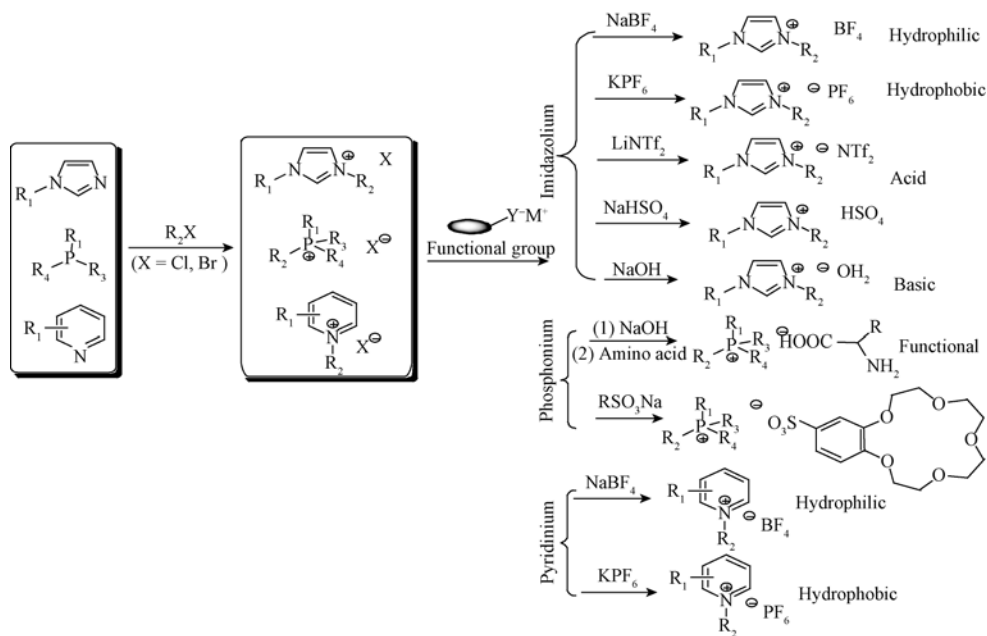


图 7 离子液体的通用制备过程

子液体, 获得了实验室良好的反应和分离效果, 但要真正获得大规模的工业应用, 必须解决工程放大的问题, 其核心就是要研究离子液体体系的反应/传递规律, 而目前这方面的研究几乎空白, 成为离子液体产业化应用的瓶颈之一。

张锁江等建立了离子液体介质中传递-转化多相耦合过程的原位研究装置系统, 对离子液体相互作用、传递和反应规律进行系统的研究, 测量了离子液

体介质中气泡的生成、运动和变形规律, 离子液体与水中气泡形状比较如图 8 所示, 为建立和发展离子液体工程放大理论提供了不可或缺的理论基础。传统的模型, 如 Kelbaliyev & Ceylan 开发的模型<sup>[21]</sup>, 对离子液体体系气泡的变形规律不适用, 产生了明显的误差, 如图 9(a)所示<sup>[22]</sup>。将离散相模型与 VOF 模型相结合, 考虑气泡间、气泡与离子液体之间存在的相间作用力, 以及离子液体介质中静电和缔合作用力, 建立



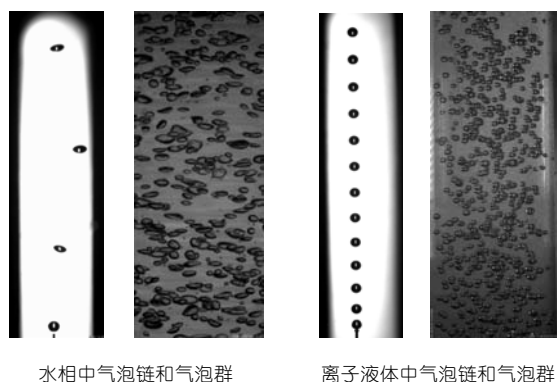


图8 离子液体相与水相中气泡相行比较

离子液体体系的气液两相流模型, 与实验结果吻合良好, 如图 9(b)所示. 研究表明, 离子液体体系的传递规律与常规介质体系(分子型介质)有显著的不同, 不仅仅是离子液体高黏度的原因, 而是氢键、静电、聚集体/团簇等协同作用的结果, 考虑这些协同作用的传递及反应模型才能为新型离子床反应器的优化设计提供科学基础.

## 2.4 离子液体为介质的清洁工艺及过程

人类社会可持续发展面临的重大挑战是能源和环境问题, 尤其是化石能源短缺及其使用带来的  $\text{CO}_2$  温室效应. 离子液体为解决  $\text{CO}_2$  捕集分离和转化利用问题提供了新途径. 另一方面, 我国化工行业普遍存在原料或介质污染及高能耗问题, 通过选择量大面广、具有行业带动性的典型化工过程, 如替代剧毒

HCN 的 MMA(甲基丙烯酸甲酯)清洁工艺、油品脱酸新技术、乙二醇节能新工艺等, 以离子液体替代传统溶剂或介质, 可望实现传统化工产业的升级换代和原始重大创新. 进而, 将离子液体应用于生物质以及作为电解液开发储能电池, 对缓解我国能源短缺问题具有重要意义.

### 2.4.1 离子液体在 $\text{CO}_2$ 捕集、分离及转化中的应用

$\text{CO}_2$  温室效应是人类面临的重大挑战, 解决的根本途径是将低浓度工业气体中的  $\text{CO}_2$  捕集分离, 获得高浓度  $\text{CO}_2$ , 然后进行储存或转化利用. 为此, 必须研究开发  $\text{CO}_2$  的捕集和分离技术. 目前  $\text{CO}_2$  捕集分离的主要技术是胺类或碳酸盐类化学吸收法<sup>[23]</sup>, 但普遍存在能耗高、腐蚀性大、溶剂易挥发等问题<sup>[23~26]</sup>, 尤其对低浓度的烟气和工业废气不适用, 因此研究开发新型的  $\text{CO}_2$  吸收介质和先进的吸收工艺是迫切需求. 近年来, 将离子液体用于  $\text{CO}_2$  吸收显示出良好的工业应用前景, 尤其对于一些功能化的离子液体<sup>[27]</sup>, 如氨基酸膦盐类离子液体<sup>[28]</sup>(如图 10(a)所示), 在常温常压条件下对  $\text{CO}_2$  的吸收可高达 8.5wt%(如图 10(b)所示); 双氨基类功能化离子液体, 吸收效率大于 15wt%<sup>[29]</sup>, 是常规离子液体的 10~40 倍, 而此前文献报道的最好的功能化离子液体对  $\text{CO}_2$  的吸收效率为 7.4 wt%<sup>[30]</sup>. 通过加热或减压即可实现  $\text{CO}_2$  的解吸, 离子液体循环利用. 最近美国 ION 公司报道, 以石化行业废气为原料, 已成功实现了应用离子液体

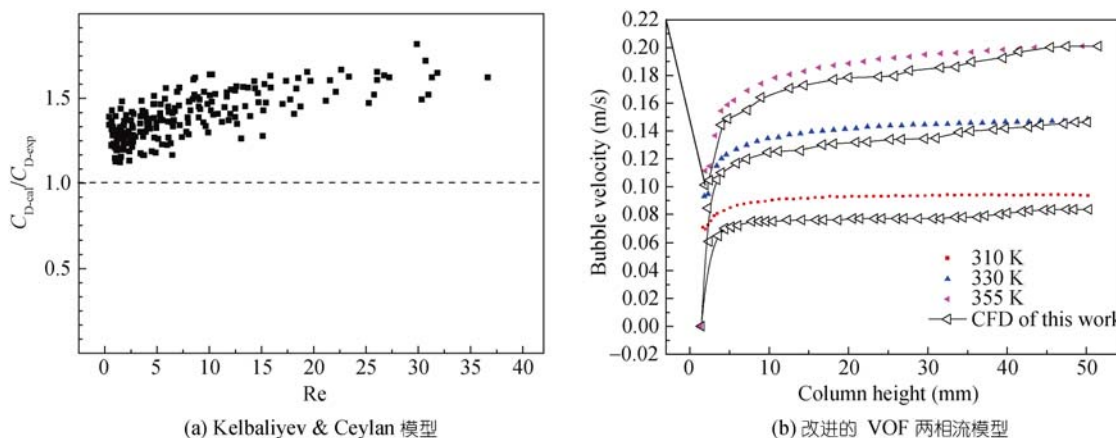
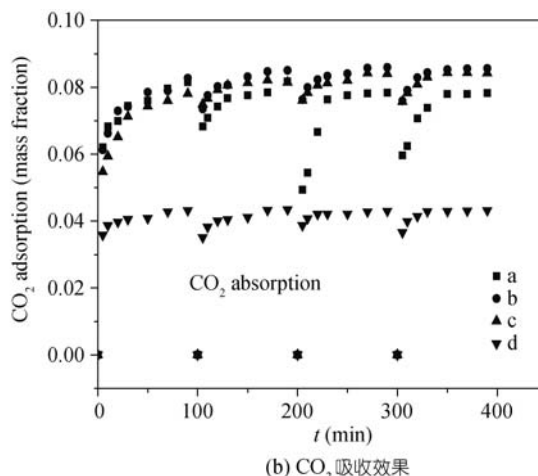


图9 离子液体[Bmim][BF<sub>4</sub>]中气泡运动行为预测值与实验值的对比



(a) 合成的氨基酸磷盐类离子液体

(b) CO<sub>2</sub> 吸收效果图 10 氨基酸磷盐类离子液体样品及其对 CO<sub>2</sub> 的吸收效果

捕集分离 CO<sub>2</sub> (<http://www.gizmag.com/ionic-liquid-co2-emissions-control/11105/>), 相对于传统的醇胺溶液捕集分离 CO<sub>2</sub> 的能耗降低 30% 以上. 据《ChemSusChem》<sup>[31]</sup>报道, 美国劳伦斯利弗莫尔国家实验室采用离子液体法吸收发电厂产生的 CO<sub>2</sub>, 较传统化学溶剂吸收法更加高效、清洁和廉价, 展示了离子液体捕集分离 CO<sub>2</sub> 的良好工业应用前景.

#### 2.4.2 离子液体在化工方面的应用

(1) 离子液体为介质的 MMA 清洁工艺. 替代有毒有害原料/介质是国际绿色化学化工的核心内容之一, 也是化工清洁生产的重大研究课题<sup>[32]</sup>. MMA(甲基丙烯酸甲酯)是一种十分重要的基本有机化工原料, 但是传统的 HCN 法 MMA 生产过程原子利用率低 (47%)、规模小、污染重、成本高, 面临淘汰. 张锁江等<sup>[33]</sup>采用新型的离子液体复合体系, 研究开发了异丁烯合成叔丁醇新工艺; 研究开发了以叔丁醇为原料催化氧化合成 MAL(甲基丙烯醛)及 MAL 氧化酯化生成 MMA 的新工艺; 研究开发了离子液体为介质吸收 MAL 的新过程, 解决了传统甲醇吸收工艺的挥发性污染及低温操作等问题. 形成了具有自主知识产权的 MMA 成套集成技术. 与传统的 HCN 法相比, 新工艺的原子利用率提高约 30%, 大幅度地减少废水和废渣排放, 为改变我国 MMA 的生产长期落后于世界水平, 主要依赖进口的局面, 促进 MMA 产业技术的升级换代具有重要意义.

(2) 离子液体油品脱酸新工艺. 目前我国含酸原油约 7600 万吨/年, 酸腐蚀约 4 亿元/年, 油品中环烷酸的存在对原油的炼制和下游加工造成了严重的影响; 另一方面, 我国原油中环烷酸约 20 万吨/年, 价值约 30 亿元/年, 未能有效的回收也造成了资源浪费. 图 11 为离子液体法脱酸新工艺的原理图, 通过加入的碱性脱酸剂与油品中环烷酸形成液态离子化合物—离子液体. 离子液体与油相快速分离, 离子液体相通过加热或酸化回收环烷酸, 碱性脱酸剂循环使用; 油品相经精制得到高质量的清洁油品. 与传统脱酸工艺相比, 新工艺具有操作条件温和、脱酸效率高、油品损失少、脱酸剂可循环利用、可回收高附加值环烷酸等优点.

(3) 离子液体为催化剂的乙二醇节能新工艺. 目前国内外大型乙二醇的工业化生产主要采用的环氧乙烷直接水合工艺, 流程长、能耗高、产品收率低等问题. Shell、UCC、Dow 等国际知名公司在环氧乙烷催化水合法制乙二醇方面进行了大量的研究工作, 但催化剂的活性和稳定性还不是很理想, 用水量仍然较高, H<sub>2</sub>O/EO(环氧乙烷)=6:1~8:1, 乙二醇的选择性也不够高 (<96%). 张锁江等研究开发以离子液体为催化介质的乙二醇催化水解新工艺意义重大<sup>[34]</sup>, 新工艺通过 EO 与 CO<sub>2</sub> 反应生成 EC(碳酸乙烯酯), 然后 EC 水解生成乙二醇. 如图 12, 优化了 H<sub>2</sub>O/EO 比, 提高了 EC 的转化率, 研究了 EC 水解反应的动力学<sup>[35]</sup>. 与传统环氧乙烷直接水合法相比, 水比从

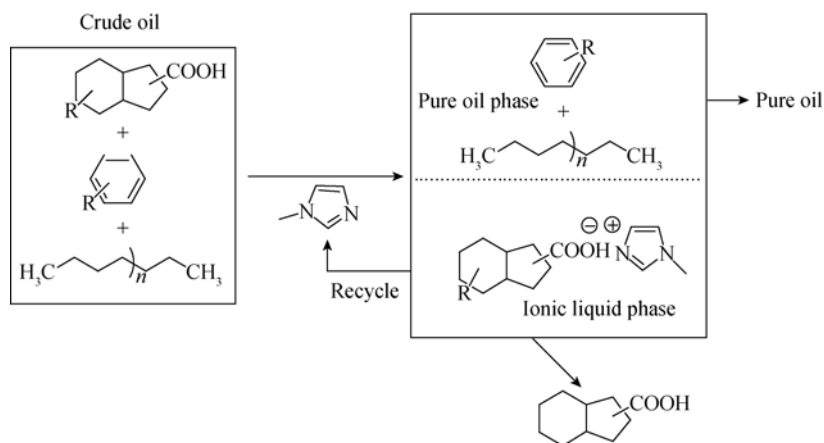


图 11 离子液体法油品脱酸新工艺

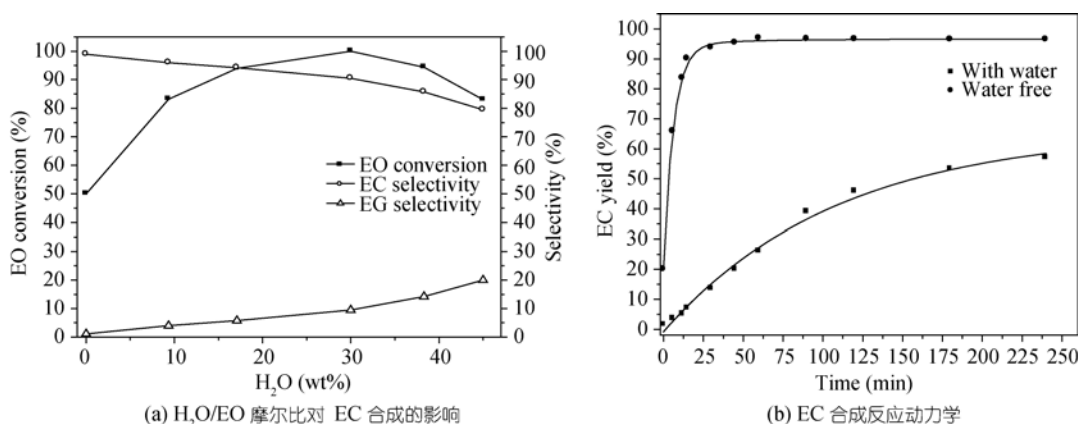


图 12 EC 合成条件优化及反应动力学

22 : 1 降低到 1.15 : 1, 能耗降低 30% 以上。

### 2.4.3 离子液体在生物质能源中的应用

我国生物质资源相当丰富, 每年产生的农作物秸秆总量就有 7.2 亿吨。生物质的清洁转化和综合利用是绿色化学的一项基础性、前瞻性课题, 是物理化学、结构化学、催化、酶生物学领域最基础的问题。在生物质利用过程中, 组分分离是生物质转化利用的关键技术之一。

早在 1934 年, 人们就发现 N-乙基吡啶氯盐可以溶解纤维素<sup>[36]</sup>, 并能用来制备一些纤维素衍生物, 但是由于离子液体的熔点高达 118℃, 没有引起人们的关注。2002 年, 美国离子液体专家 Rogers 首次报道离子液体对纤维素的高溶解性, 引起国际学术界和工

业界的高度关注, 掀起了离子液体在生物质研究中的热潮。Swatloski 等<sup>[37]</sup>通过比较系列离子液体, 发现 [Bmim]Cl 对纤维素具有较好的溶解能力; Heinze 等<sup>[38]</sup>比较了 3 种离子液体 ([Bmim]Cl, [Bmpy]Cl 和 BDTAC) 对纤维素的溶解性能。仁强及张军等<sup>[39]</sup>针对离子液体对纤维素的溶解能力进行了系统的研究, 发现 1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐 ([Amim]Cl) 离子液体具有优良的溶解能力。以离子液体替代传统的有机溶剂的纺丝技术可望带来巨大的经济和社会效应。

### 2.4.4 电解、电池及储能技术

近年来, 基于离子液体介质的新型储能材料<sup>[40]</sup>不断涌现。Macfadane 等<sup>[41]</sup>设计出离子液体为塑晶网格, 可将锂离子掺杂其中。由于这种晶格的旋转无序



性,且存在空位,锂离子可在其中快速移动,其导电性好,使离子液体在二次电池上的应用很有前景. Yasushi等<sup>[42]</sup>将[Emim]Cl-FeCl<sub>2</sub>-FeCl<sub>3</sub>体系应用于电池中,该体系具有低熔点及可逆的氧化还原反应的特征,有望在充电电池中得到进一步应用. Yasuhiko等<sup>[43]</sup>对特殊的电池电解液进行了系统地研究,采用离子液体用于双嵌式熔融盐电池中,可以代替有机溶剂及挥发物质. 袁华堂等<sup>[40]</sup>报道离子液体有望用于镁二次电池. 针对铝的电化学沉积问题,岳贵宽等研究了AlCl<sub>3</sub>/[Bmim]Cl体系的电导率随表观摩尔比变化,如图 13 所示<sup>[44]</sup>,采用离子液体为介质,系统地考察了电流密度、镀液温度、镀液配比、电镀时间、搅拌转速等条件对铝镀层质量的影响,讨论了温度和电流密度对镀层相结构、晶面择优取向的影响,并对电沉积机理进行了分析,图 14 为不同电流密度下铝镀层的SEM图<sup>[44,45]</sup>.

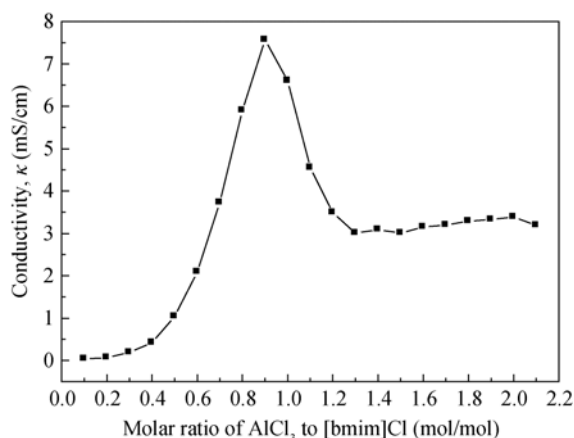


图 13 298.15 K 条件下 AlCl<sub>3</sub>/[Bmim]Cl 体系的电导率随表观摩尔比变化

可再生资源,如太阳能、风能及水能是世界上最丰富且最具潜力的清洁能源,但由于其不稳定性或分布性等特点,储能技术成为其大规模应用的瓶颈之一,其中决定性的因素包括热储存介质和热转化流体的研发. 采用传统的高温水的热传导效率很低,导热油适用范围窄. 为了适用温度变化范围大的需求,气体也被用于传热载体,但是其热传导效率远低于液体. 离子液体的液程宽、热容大、密度大,且热稳定性及化学稳定性好,是现有储能、储热材料的最

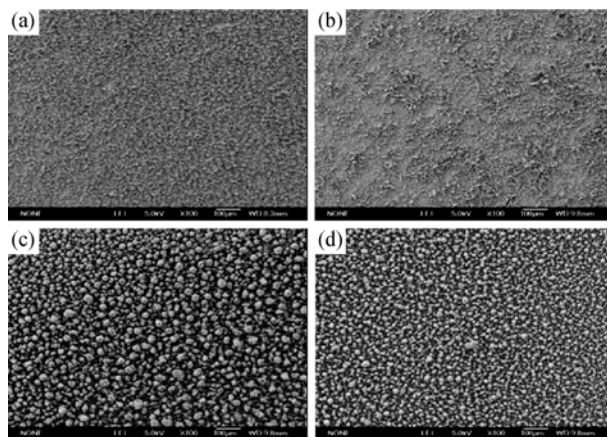


图 14 不同电流密度(mA/cm<sup>2</sup>)下镀层的 SEM 图

(a) 14; (b) 24; (c) 34; (d) 44

佳替代介质之一. 离子液体新型储能材料的设计开发及推广,将为太阳能的广泛利用开辟新途径.

### 3 展望

离子液体大规模产业化应用的“瓶颈”在哪里? 筛选难、价格高、成熟应用少、长期使用的稳定性和安全性不确定等等,但这些都是实际应用的表面问题,其真正的原因是离子液体毕竟是新体系,人们对其本质和应用规律的认识还不够深入,要推进离子液体产业化进程和持续发展,我们必须进一步深入思考的问题是:离子液体的前瞻、重大应用需求在哪里? 离子液体不仅可以作为终端产品直接应用,更重要的是作为生产或制造终端产品的介质(催化剂或溶剂),离子液体的研究必须与科学前沿、重大需求相结合,才具有可持续发展的动力.

为此,必须重视以下几方面的研究: (1) 离子液体的构效关系. 由于离子液体种类繁多,基础数据和理论研究较少,离子液体的构效关系尚未建立,许多研究只是根据经验选择几种离子液体进行尝试,缺乏系统的筛选和设计方法,这是离子液体的“瓶颈”之一. (2) 离子液体的工程放大规律. 离子液体体系的反应/传递规律和工程放大效应的科学基础尚未建立,目前文献上报道的基本上都是针对某一具体应用开展研究,只能提供实验室小试(100 mL 级)的反应或分离数据,很难提供系统的放大试验数据和理论,这样大规模应用只能搁浅. 没有大规模应用,许多厂



家在选择应用离子液体时就会观望和犹豫; 没有大规模应用, 离子液体生产成本就很难降下来, 这是连锁反应. (3) 离子液体的系统集成. 离子液体的长期稳定性、环境安全性和经济性问题, 如: 离子液体价格高, 可能通过系统循环利用来解决; 离子液体中杂质不断积累而性能下降, 可能通过系统内脱除杂质

来解决. 系统优化集成不能凭经验, 需要建立理论模型和优化方法, 而离子液体体系的系统集成理论、模型和方法研究显然还很欠缺.

综上所述, 离子液体的构效关系、工程放大及系统集成是其大规模工业化应用的关键科学技术问题. 这些问题的解决, 必将推动离子液体应用新的突破.

**致谢** 感谢国家杰出青年科学基金(批准号: 20625618)和国家重点基础研究发展计划(编号: 2009CB219900)的支持.

## 参考文献

- 1 Rogers R D. Materials science: Reflections on ionic liquids. *Nature*, 2007, 447: 917—918 [\[DOI\]](#)
- 2 Rogers R D, Seddon K R. Ionic liquids-solvents of the future. *Science*, 2003, 302: 792—793 [\[DOI\]](#)
- 3 Blanchard L A, Hancu D, Beckman E J, Brennecke J F. Green processing using ionic liquids and CO<sub>2</sub>. *Nature*, 1999, 399: 28—29 [\[DOI\]](#)
- 4 Brennecke J F, Maginn E J. Ionic liquids: innovative fluids for chemical processing. *AIChE J*, 2001, 47: 2384 [\[DOI\]](#)
- 5 Zhang S, Chen Y, Li F, Lu X, Dai W, Mori R. Fixation and conversion of CO<sub>2</sub> using ionic liquids. *Catal Today*, 2006, 115: 61—69 [\[DOI\]](#)
- 6 Yu G, Zhang S, Zhou G, Liu X, Chen X. Structure, interaction and property of amino-functionalized imidazolium ionic liquids by ab initio calculation and molecular dynamics simulation. *AIChE J*, 2007, 53: 3210—3221 [\[DOI\]](#)
- 7 Wu Z, Jiang B, Liu Y. Effect of transition metals addition on the catalyst of manganese/titania for low-temperature selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia. *Appl Catal, B Environ*, 2008, 79: 347—355 [\[DOI\]](#)
- 8 Dong F, Zhao W, Wu Z. Characterization and photocatalytic activities of C, N and S co-doped TiO<sub>2</sub> with 1D nanostructure prepared by nano-confinement effect. *Nanotechnol*, 2008, 19: 365607 [\[DOI\]](#)
- 9 Cussler E L, Wei J. Chemical product engineering. *AIChE J*, 2003, 49: 1072—1075 [\[DOI\]](#)
- 10 Zhang S, Sun N, He X, Lv X, Zhang X. Physical properties of ionic liquids: database and evaluation. *J Phys Chem Ref Data*, 2006, 35: 1475—1517 [\[DOI\]](#)
- 11 Zhang S, Sun N, Zhang X, Lu X. Periodicity and map for discovery of new ionic liquids. *Sci China Ser B*, 2006, 49: 103—115 [\[DOI\]](#)
- 12 Dong K, Zhang S, Wang D, Yao X. Hydrogen bonds in imidazolium ionic liquids. *J Phys Chem A*, 2006, 110: 9775—9782 [\[DOI\]](#)
- 13 Dupont J. On the solid, liquid and solution structural organization of imidazolium ionic liquids. *J Braz Chem Soc*, 2004, 15: 341—350
- 14 Talaty E R, Raja S, Storhaug V J, Dölle A, Carper W R. Raman and infrared spectra and ab initio calculations of C<sub>2,4</sub>MIM imidazolium hexafluorophosphate ionic liquids. *J Phys Chem B*, 2004, 108: 13177—13184 [\[DOI\]](#)
- 15 Liu X, Zhou G, Zhang S, Wu G, Yu G. Molecular simulation of guanidinium-based ionic liquids. *J Phys Chem B*, 2007, 11: 5658—5668 [\[DOI\]](#)
- 16 Liu X, Zhang S, Zhou G, Wu G, Yuan X, Yao X. New force field for molecular simulation of guanidinium-based ionic liquids. *J Phys Chem B*, 2006, 11: 12062—12071 [\[DOI\]](#)
- 17 Zhou G, Liu X, Zhang S, Yu G, He H. A force field for molecular simulation of tetrabutylphosphonium amino acid ionic liquids. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 7078—7084 [\[DOI\]](#)
- 18 Yu G, Zhang S, Yao X, Zhang J, Dong K, Dai W, Mori R. Design of task-specific ionic liquids for capturing CO<sub>2</sub>: a molecular orbital study. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45: 2875—2880 [\[DOI\]](#)
- 19 Sun N, He X, Dong K, Zhang X, Lu X, He H, Zhang S. Prediction of the melting points for two kinds of room temperature ionic liquids. *Fluid Phase Equilib*, 2006, 246: 137—142 [\[DOI\]](#)
- 20 张锁江, 张香平, 李春山. 绿色介质: 离子液体的合成及规模化制备新技术. 精细化工原料及中间体, 2000, 1: 3—4
- 21 Kelbaliyev G, Ceylan K. Development of new empirical equations for estimation of drag coefficient, shape deformation, and rising velocity of gas bubbles or liquid drops. *Chem Eng Comm*, 2007, 194: 1623—1637 [\[DOI\]](#)

- 22 Dong H, Wang X, Liu L, Zhang X, Zhang S. 1st Asia Pacific Conference on Ionic Liquids and Green Process, Beijing: Chemical Industry Press, 2008. 160—161
- 23 IPCC Special Report on Carbon Dioxide Capture and Storage. New York: Cambridge University Press, 2008. 10011—4211
- 24 Bolland O. Comparison of two CO<sub>2</sub> removal options in combined cycle power plants. Mathieu P. Energy Convers Manage, 1988, 39: 1653—1663 [\[DOI\]](#)
- 25 Bolland O, Undrum H. A novel methodology for comparing CO<sub>2</sub> capture options for natural gas-fired combined cycle plants. Adv Environ Res, 2003, 7: 901—911 [\[DOI\]](#)
- 26 Chiesa P, Consonni S. Natural gas fired combined cycles with low CO<sub>2</sub> emissions. J Eng Gas Turbines & Power-Trans. Asme, 2000, 122: 429—436 [\[DOI\]](#)
- 27 Yuan X, Zhang S, Liu J, Lu X. Solubilities of CO<sub>2</sub> in hydroxyl ammonium ionic liquids at elevated pressures. Fluid Phase Equilib, 2007, 257: 195—200 [\[DOI\]](#)
- 28 Zhang J, Zhang S, Dong K, Zhang Y, Shen Y, Lu X. Supported absorption of CO<sub>2</sub> by tetrabutylphosphonium amino acids ionic liquids. Chem Eur J, 2006, 12: 4021—4026 [\[DOI\]](#)
- 29 Zhang Y, Zhang S, Lu X, Zhou Q, Fan W, Zhang X. Dual amino-functionalised phosphonium ionic liquids for CO<sub>2</sub> capture. Chem Eur J, 2009, 15: 3003—3011 [\[DOI\]](#)
- 30 Bates E, Mayton R, Ntai I, Davis J. CO<sub>2</sub> capture by a task-specific ionic liquid. J Am Chem Soc, 2002, 124: 926—927
- 31 Maiti A. Theoretical screening of ionic liquid solvents for carbon capture. ChemSusChem, 2009, 2(7): 628—631 [\[DOI\]](#)
- 32 Earle M J, Esperanca J M, Gilea M A, Lopes J N C, Rebelo L P N, Magee J W, Seddon K R, Widegren J A. The distillation and volatility of ionic liquids. Nature, 2006, 439: 831—834 [\[DOI\]](#)
- 33 Zhang S, Chen Q, Yan R, Wang L, Chen Y, Yuan X. PCT/CN2008/000479
- 34 Sun J, Ren J, Zhang S, Cheng W. Water as an efficient medium for the synthesis of cyclic carbonate. Tetrahedron Lett, 2009, 50: 423—426 [\[DOI\]](#)
- 35 Sun J, Zhang S, Cheng W, Ren J. Hydroxyl-functionalized ionic liquid: a novel efficient catalyst for chemical fixation of CO<sub>2</sub> to cyclic carbonate. Tetrahedron Lett, 2008, 49: 3588—3591 [\[DOI\]](#)
- 36 Graenacher C. U S Patent, 1943176
- 37 Swatoski R P, Spear S K, Holbrey J D, Rogers R D. Dissolution of cellulose with ionic liquids. J Am Chem Soc, 2002, 124: 4974—4975 [\[DOI\]](#)
- 38 Heinze T, Schwikal K, Barthel S. Ionic liquids as reaction medium in cellulose functionalization. Macromol Biosci, 2005, 5: 520—525 [\[DOI\]](#)
- 39 仁强, 武进, 张军. 1-烯丙基-3-甲基咪唑室温离子液体的合成及其对纤维素溶解性能的初步研究. 高分子学报, 2003, 3: 448—451
- 40 袁华堂, 焦丽芳, 曹建胜, 刘秀生, 赵明, 王永梅. 离子液体在电池中的应用进展. 电池, 2005, 35: 144—145
- 41 Macfarlane D R, Huang J, Forsyth M. Lithium-doped plastic crystal electrolytes exhibiting fast ion conduction for secondary batteries. Nature, 1999, 402: 792—794 [\[DOI\]](#)
- 42 Yasushi K, Isamu K, Takashi M, Tomiya K. Redox reaction in 1-ethyl-3-methylimidazolium-iron chlorides molten salt system for battery application. J. Power Sources, 2002, 109: 327—332 [\[DOI\]](#)
- 43 Yasuhiko I, Toshiyuki N. Non-conventional electrolytes for electrochemical applications. Electrochimica Acta, 2000, 45: 2611—2622 [\[DOI\]](#)
- 44 Yue G, Zhang S, Zhu Y, Lu X, Li S, Li Z. A promising method for electrodeposition of aluminium on stainless steel in ionic liquid. AIChE J, 2009, 15: 783—796 [\[DOI\]](#)
- 45 Yue G, Lu X, Zhu Y, Zhang X, Zhang S. Surface morphology, crystal structure and orientation of aluminium coatings electrodeposited on mild steel in ionic liquid. Chem Eng J, 2009, 147: 79—86 [\[DOI\]](#)

## Frontiers, progresses and applications of ionic liquids

ZHANG SuoJiang<sup>\*</sup>, LIU XiaoMin, YAO XiaoQian, DONG HaiFeng & ZHANG XiangPing

State Key Laboratory of Multiphase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, 100190, Beijing, China

**Abstract:** This article reviews the researches of ionic liquids (ILs) from fundamental to application. ILs, as a new kind of green solvents, have witnessed the rapid growth period, and are entering a new phase of application. In this paper, the multi-scale structures, physical properties, transport phenomena in large-scale ILs bed, and system integration are introduced. A number of typical applications of ILs at lab, pilot or industrial scale are illustrated. Some new applications of ILs are also discussed, such as CO<sub>2</sub> absorption, dissolution of cellulose, energy storage material and so on. Moreover, ILs may be used as food and medicine.

**Keywords:** ionic liquids, frontier, progress, application, review