

文章编号:1008-1542(2012)04-0300-05

# 咪唑类离子液体的微波水浴合成及性能研究

李昌家<sup>1</sup>, 李景印<sup>2</sup>, 李娜<sup>2</sup>, 郭玉凤<sup>3</sup>, 刘方方<sup>1</sup>

(1. 河北科技大学化学与制药工程学院, 河北石家庄 050018; 2. 河北科技大学理学院, 河北石家庄 050018; 3. 河北科技大学环境科学与工程学院, 河北石家庄 050018)

**摘要:**以 *N*-甲基咪唑、氯代正丁烷、KPF<sub>6</sub> 及 NaBF<sub>4</sub> 等为原料, 分别在微波和水浴 2 种加热条件下利用二步法合成出 2 种咪唑类离子液体 [BMIM]PF<sub>6</sub> 和 [BMIM]BF<sub>4</sub>。比较了 2 种方法在中间体合成及阴离子置换中的优势和劣势, 并利用 IR, TGA 和 LSV 等方法表征了所得离子液体的结构特征及电化学性能。结果表明, 2 种方法所合成的离子液体在物化性质上无明显差异。微波法在合成中间体时可显著缩短反应时间, 产率可达 90% 以上; 水浴加热法则更有利于阴离子置换。故采用微波法与水浴加热法相结合的方式合成离子液体可收到良好的效果。

**关键词:**咪唑离子液体; 微波合成; 性能表征

中图分类号: O642 文献标志码: A

## Study on microwave-assisted synthesis and performance of imidazole ionic liquids

LI Chang-jia<sup>1</sup>, LI Jing-yin<sup>2</sup>, LI Na<sup>2</sup>, GUO Yu-feng<sup>3</sup>, LIU Fang-fang<sup>1</sup>

(1. College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China; 2. College of Sciences, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China; 3. College of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China)

**Abstract:** Two kinds of imidazole ionic liquids ([BMIM]PF<sub>6</sub> and [BMIM]BF<sub>4</sub>) are synthesized from *N*-methyl-midazolium, chlorobutane, KPF<sub>6</sub> and NaBF<sub>4</sub> under microwave irradiation and water bath heating respectively by two-step method. The advantage and disadvantage in the synthesis of intermediate and anion exchange are compared, and the structure characteristics and electrochemical performance are characterized. The result shows that the ionic liquids synthesized by two different methods have no evident discrepancy. The reaction time can be cut down markedly under the microwave, and the productivity can exceed 90%, while the water bath heating is propitious to anion exchange. So combining the two methods will get a favorable result.

**Key words:** imidazole ionic liquid; microwave irradiation synthesis; performance characterization

离子液体是指完全由阴、阳离子组成的一类液态物质, 为了与高温熔融盐相区别, 一般认为其呈现液态时所需温度在室温附近, 故又称之为室温离子液体。离子液体因具有化学性质稳定、几乎无蒸气压、溶解性能好、电导率高、电势窗口宽等诸多优良性质而被广泛应用在有机合成、电化学等各个领域, 因而有人又将其称之为绿色溶剂<sup>[1]</sup>。组成离子液体的阳离子主要有吡啶类、咪唑类、吡啶类、季铵类、季磷类等, 其中吡啶

收稿日期: 2012-02-17; 修回日期: 2012-05-01; 责任编辑: 张士莹

基金项目: 河北省科技支撑计划项目(11215114D); 河北科技大学校立科研基金资助项目(XL200908)

作者简介: 李昌家(1986-), 男, 河北隆尧人, 硕士研究生, 主要从事化学电源及相关材料方面的研究。

通讯作者: 李景印教授。E-mail: lijingyin@hebust.edu.cn

类离子液体黏度最小、电导率最高,其次为咪唑类,但因吡唑价格昂贵而难以实现商品化,人们便将目光集中在咪唑类离子液体上<sup>[2]</sup>。最早应用于咪唑类离子液体的阴离子为  $\text{AlCl}_4^-$ ,但因其对水较为敏感而无法利用。为了弥补这一不足,1992年,WILKES等在1,3-二烷基咪唑盐离子液体的基础上,把对水和空气敏感的卤铝酸根( $\text{AlCl}_4^-$ )换为四氟硼酸阴离子( $\text{BF}_4^-$ ),制备出了1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸离子液体<sup>[3]</sup>。由于1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸离子液体对空气和水均很稳定,因而使得对此类离子液体的应用研究迅猛发展,尤其是在取代锂离子电池电解质中的有机溶剂方面的探索性研究更为深入和广泛。离子液体的合成主要有直接法和两步法<sup>[4]</sup>。笔者分别在微波和水浴2种加热条件下,利用两步法合成出2种咪唑类离子液体,同时比较了2种方法在中间体合成及阴离子置换中的优劣势,并考察了其黏度、热稳定性、电导率以及电势窗口等物理化学性能。

## 1 实验部分

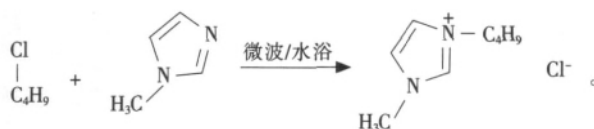
### 1.1 主要仪器与试剂

MAS-II型常压微波合成/萃取反应仪(上海新仪微波化学科技有限公司提供); Nicolet Nexus 470 FT-IR红外光谱仪(KBr压片);电化学工作站(上海辰华仪器公司提供);SDTQ600差热-热重联用热分析仪(美国TA公司提供)。

N-甲基咪唑(分析纯,上海成捷化学品有限公司提供);氯代正丁烷(分析纯,上海成捷化学品有限公司提供);四氟硼酸钠(分析纯,上海成捷化学品有限公司提供);六氟磷酸钾(分析纯,上海成捷化学品有限公司提供);丙酮(分析纯,天津红岩试剂公司提供);溴乙烷(分析纯,天津红岩试剂公司提供);乙酸乙酯(分析纯,天津红岩试剂公司提供)。

### 1.2 中间体氯化1-丁基-3-甲基咪唑的合成

合成反应方程式为



取2支相同容量的烧瓶,分别向其中加入0.5 mol的N-甲基咪唑。将其中一支放入水浴锅内,另一支放入微波反应器中。使用恒压滴液漏斗,向2支烧瓶中缓慢滴入氯代正丁烷。设置水浴温度为80℃,磁力搅拌。微波反应器功率为300 W,于80℃进行磁力搅拌,反应3 h,观察现象。

### 1.3 [BMIM]BF<sub>4</sub>的合成

取2支相同容量的烧瓶,分别放入相同物质的量的氯化1-丁基-3-甲基咪唑和 $\text{NaBF}_4$ ,并均匀加入70 mL的丙酮。将其中一支放入微波反应器中,于300 W,50℃下进行阴离子置换;将另一支于水浴锅中于50℃下同时进行。9 h后,使用0.01 mol/L的 $\text{AgNO}_3$ 溶液检测2支烧瓶内上清液中氯离子含量。

### 1.4 [BMIM]PF<sub>6</sub>的合成

取相同物质的量的氯化1-丁基-3-甲基咪唑和 $\text{KPF}_6$ ,分别溶解于去离子水中。在室温下对 $\text{KPF}_6$ 的水溶液进行搅拌,同时将氯化1-丁基-3-甲基咪唑的水溶液缓慢滴入,滴入后继续反应6 h,使用分液漏斗将离子液体层与水层分开,并反复用去离子水清洗,直至上层水溶液检测不到氯离子为止。将产物放入真空干燥箱中干燥12 h。

### 1.5 [BMIM]PF<sub>6</sub>与[BMIM]BF<sub>4</sub>物化性能表征

利用Nicolet Nexus 470 FTIR红外光谱仪进行红外光谱测试;在20℃下,利用NDJ-8SN数显黏度计测试其黏度;利用差热分析仪,以10℃/min的速度升至600℃测试TGA曲线;利用DDS-II A型电导率仪在18℃下对2种离子液体电导率进行测量;以玻碳电极为工作电极,铂丝为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,以2种离子液体作为电解质进行线性伏安扫描,以测试其电化学窗口,电压范围为-4~5 V,扫描速率为0.1 V/s,为避免向离子液体中引入水分,应在离子液体和饱和甘汞电极之间使用盐桥。

## 2 结果与讨论

### 2.1 离子液体合成条件选择

当[BMIM]Cl的合成反应进行3 h,微波反应器内烧瓶中液体已呈金黄色,未见分层现象,表明反应已接近完全,水浴锅内烧瓶中液体明显分为上、下2层。采用0.01 mol/L的AgNO<sub>3</sub>溶液进行检测,确定上层为反应物,下层为产物,说明反应尚未进行完全,仍存留大量的未反应物质。分液并使用乙酸乙酯对产品进行洗涤,得到产物量0.46 mol,产率为92%。对水浴锅烧瓶内的产物进行处理得到0.15 mol,产率仅为30%。可见,使用微波法制备氯化中间体的效率要远高于水浴加热法,3 h即可结束反应。在加料时,应先将一种反应物全部加入,搅拌一段时间,再缓慢滴加另一反应物,同时快速搅拌。若滴加速度较快,则在溶液中会产生局部过热,使得阳离子分解,反应液变得异常黏稠,以致无法进行搅拌,故应严格控制好反应物滴加速度,加料时可使用恒压滴液漏斗。在阴离子置换步骤,对2种条件下烧瓶内上清液中氯离子含量进行半定量检测后发现,微波反应器烧瓶内上清液中尚存大量未被置换的氯离子,继续反应3 h氯离子含量仍未见显著下降。而水浴锅烧瓶内上清液中氯离子含量却很少,说明氯离子置换基本完成,抽滤除去NaCl固体,而后再将丙酮蒸出,总产率可达45%。可见,利用微波法进行阴离子置换效率要远低于水浴加热法。因此,离子液体的合成可采用微波法和水浴加热法相结合的方式,控制反应物的滴加速度,可以提高合成效率和产率。

### 2.2 离子液体物化性能测试

#### 2.2.1 产物 FTIR 分析

自制离子液体与纯度为99.9%离子液体标准样品的红外图谱见图1和图2,其中a为标准样品,b为利用微波法自制产品。图1中3 119 cm<sup>-1</sup>和3 170 cm<sup>-1</sup>与图2中3 163 cm<sup>-1</sup>和3 126 cm<sup>-1</sup>是咪唑环上的C—H伸缩振动峰;图1中2 966 cm<sup>-1</sup>和2 878 cm<sup>-1</sup>与图2中2 966 cm<sup>-1</sup>和2 878 cm<sup>-1</sup>是咪唑侧链上—CH<sub>3</sub>和—CH<sub>2</sub>—的伸缩振动峰;图1中1 569 cm<sup>-1</sup>和1 468 cm<sup>-1</sup>与图2中1 569 cm<sup>-1</sup>和1 465 cm<sup>-1</sup>是咪唑环的骨架振动;图1中1 169 cm<sup>-1</sup>与图2中1 172 cm<sup>-1</sup>是咪唑环C—H面内弯曲振动峰;图1中1 064 cm<sup>-1</sup>是P—F的伸缩振动峰;图2中849 cm<sup>-1</sup>是B—F的伸缩振动峰。微波法制得的产物图谱显示特征峰位置与标准物图谱一致。

#### 2.2.2 离子液体黏度测试

在20℃下测定2种离子液体[BMIM]PF<sub>6</sub>和[BMIM]BF<sub>4</sub>的黏度分别为289×10<sup>-3</sup> Pa·s和75×10<sup>-3</sup> Pa·s。其中[BMIM]PF<sub>6</sub>黏度值与文献报道值261×10<sup>-3</sup> Pa·s相符<sup>[5]</sup>;而[BMIM]BF<sub>4</sub>的黏度值却明显偏小,这与其易于吸水的性质有关,吸水后使得离子液体黏度降低。所以对于亲水性离子液体的保存要注意防止水气的进入,在使用前可使用4 Å的分子筛进行除水处理。

#### 2.2.3 离子液体热稳定性测试

两种离子液体 TGA 曲

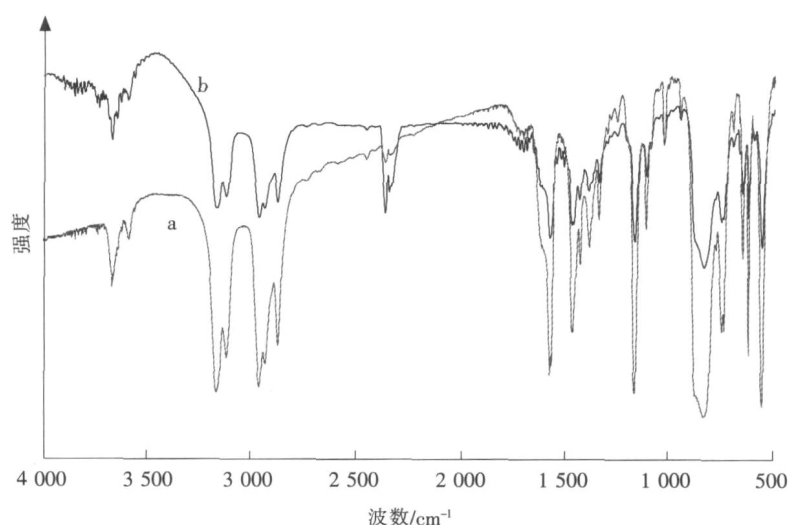


图1 微波法合成的[BMIM]PF<sub>6</sub>与纯度为99.9%的标准物红外图谱对比

Fig. 1 Comparison of [BMIM]PF<sub>6</sub> synthesized under microwave and the 99.9% standard substance by IR spectra

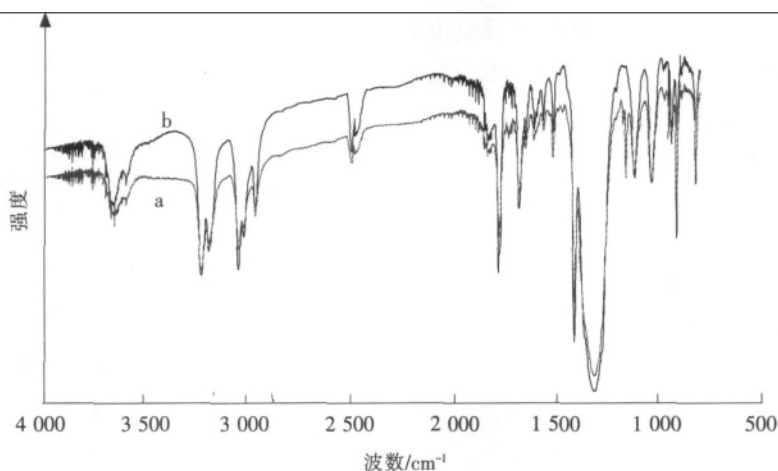


图2 微波法合成的 $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ 与纯度为99.9%的标准物红外图谱对比

Fig. 2 Comparison of  $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$  synthesized under microwave and the 99.9% standard substance by IR spectra

线见图3。

由图3的TGA曲线可以看出, $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ 的热分解温度大约在 $400\text{ }^\circ\text{C}$ ,而 $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ 的热分解温度大约为 $350\text{ }^\circ\text{C}$ ,说明 $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ 的热稳定性要好于 $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ ,这与文献中所报道的相同<sup>[6-7]</sup>。 $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ 在室温至 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内较为稳定,但当温度高于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 后便开始出现缓慢分解直至到达分解温度。 $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ 样品在室温至 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内出现分解倾向,而后其质量不再改变,直至到达分解温度。 $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ 在室温至 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 范围内质量的损失应为所吸收的水分被蒸出所致。根据曲线以及纵坐标可大致估算含水量为3%(质量分数),这与前面对黏度所作的分析结论一致。

#### 2.2.4 离子液体电导率测试

在 $18\text{ }^\circ\text{C}$ 下分别测定2种离子液体的电导率,得到 $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ 的电导率为 $1.57\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ , $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ 的电导率为 $4.3\text{ mS}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,与文献报道相近<sup>[8]</sup>。在测定离子液体电导率时会出现电导率异常偏高的现象,这种现象尤其发生在 $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ 上。其主要原因是在阴离子置换时会产生大量的 $\text{NaCl}$ 晶体沉淀,当过滤不完全时便会残留在 $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ 中,加之 $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ 的亲水性,一方面水分会溶解一部分 $\text{NaCl}$ 晶体,使得电导率升高,另一方面水分还会使得离子液体黏度降低。上面所做的黏度测试已经证实,其有利于电导率的升高。所以应在过滤前先对溶液进行降温,使 $\text{NaCl}$ 晶体充分析出,并在过滤时使用双层滤纸过滤2遍,以便减少 $\text{NaCl}$ 晶体的残留,而且使用前必须进行除水。

#### 2.2.5 离子液体线性伏安曲线分析

$[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ 和 $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ 离子液体线性伏安扫描曲线见图4。

从图4可以看出, $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ 的氧化极限电位是 $2.8\text{ V}$ ,还原极限电位为 $-1.6\text{ V}$ ,电势窗口可达到 $4.4\text{ V}$ 。 $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ 的氧化极限电位是 $2.6\text{ V}$ ,还原极限电位是 $-2.1\text{ V}$ ,电势窗口可达 $4.7\text{ V}$ 。可见,在玻碳电极上, $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ 的电势窗口较 $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ 略大,这与在其余电极材料上的趋势相同,如铂电极和锂金属电极。但在铂电极与锂金属电极上,2种离子液体的电势窗口的差异要稍大一些。在铂电极上, $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ 的电势窗口为 $4.6\text{ V}$ ,而 $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ 为 $5.7\text{ V}$ ,相差 $1.1\text{ V}$ ,较玻碳电极差异明显。在铂电极上 $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ 和 $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ 的极限电势分别为 $-2.3, 3.4\text{ V}$ ;  $-1.6, 3.0\text{ V}$ <sup>[9]</sup>,说明在铂电极上 $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ 的抗氧化性更强,而 $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ 的抗氧化性和抗还原性均要优于在玻碳电极上。可以看出,对于不同的电

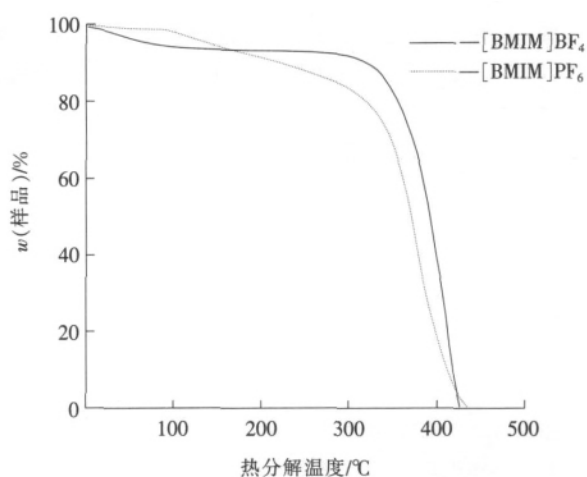


图3 2种离子液体TGA曲线

Fig. 3 TGA curves of two kinds of ionic

极材料,同一种离子液体的氧化还原极限电位是不同的,电势窗口也差异较大,这主要是由于不同电极材料上超电势不同所致。所以,电势窗口只对于特定电极材料而言才具有实际意义,而其他电极材料的测试结果只起到参考作用,给出不同离子液体电势窗口的变化趋势。当超过分解电压后,伏安曲线变成一条直线,从图4可以看出 $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ 所代表的直线无论是在氧化分解电势部分还是还原分解电势部分,都较 $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ 曲线陡峭,说明 $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ 溶液电阻要小于 $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ ,这与所测得2种离子液体的电导率相吻合。

### 3 结论

利用微波法合成离子液体中间体具有速度快、产率高、易于纯化等优点,将水浴加热法所需的12 h缩短为3 h,大大提高了中间体的合成效率,产率可达90%以上。以此中间体为原料合成的离子液体,其物化性能的各项数据如红外图谱、电导率、电化学窗口等均与文献报道相符,说明利用微波法合成的中间体与传统方法所得产品的物化性能无明显差异。比较而言,微波法在合成中间体时可显著缩短反应时间,提高合成效率,而水浴加热法更有利于第2步合成反应中的阴离子置换。故采用微波法与水浴加热法相结合的方式合成咪唑离子液体会收到良好的效果。

#### 参考文献:

- [1] 赵地顺, 鲍晓磊, 闪俊杰, 等. 微波合成配位离子液体[J]. 河北科技大学学报(Journal of Hebei University of Science and Technology), 2010, 31(2): 128-132.
- [2] 王凤彦, 邵光杰. 离子液体应用研究进展[J]. 化学试剂(Chemical Reagents), 2009, 31(1): 25-30.
- [3] WILKES J S, ZAWOROTKO M J. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids[J]. J Chem Soc, 1992, 17: 965-967.
- [4] 王娜, 赵地顺, 陈凤平. 绿色环保型离子液体的性质及其应用研究进展[J]. 河北工业科技(Hebei Journal of Industrial Science and Technology), 2007, 24(3): 178-181.
- [5] 王毅, 高德淑, 李朝辉, 等. 离子液体在多孔碳电极上的电化学性能[J]. 化学研究(Chemical Research), 2005, 16(2): 38-41.
- [6] NISHIDA T, TASHIRO Y, YAMAMOTO M. Physical and electrochemical properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate for electrolyte[J]. J Fluorine Chem, 2003, 120(2): 135-141.
- [7] HUDDLESTON J G, VISSER A E, REICHERT W M, et al. Characterization and comparison of hydrophilic and hydrophobic room temperature ionic liquids incorporating the imidazolium cation[J]. Green Chem, 2001, 3(4): 156-164.
- [8] TOKUDA H, HAYAMIZU K, ISHII K, et al. Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids (I): Variation of anionic species[J]. J Phys Chem B, 2004, 108(42): 16 593-16 600.
- [9] 许金强, 杨军, 努丽燕娜, 等. 二次锂电池用离子液体电解质研究[J]. 化学学报(Journal of Chinese Chemical Society), 2005, 63(18): 1 733-1 738.

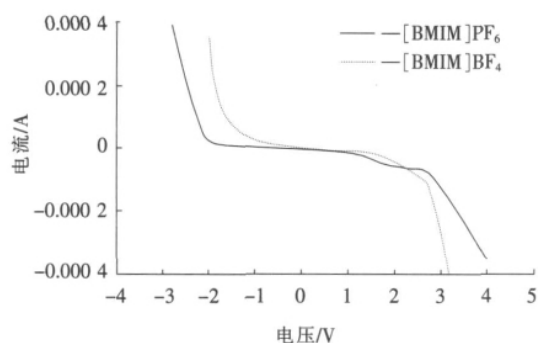


图4  $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$ 和 $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ 离子液体线性伏安扫描曲线

Fig. 4 LSV curves of  $[\text{BMIM}]\text{BF}_4$  and  $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$

#### (上接第293页)

- [3] ŠKREKOVSKI R. List improper colorings of planar graphs[J]. Comb Prob Comp, 1999, 8: 293-299.
- [4] EATON N, HULL T. Defective list colorings of planar graphs[J]. Bull of the ICA, 1999, 25: 79-87.
- [5] LIH K. A note on list improper coloring planar graphs[J]. Appl Math Letters, 2001, 14: 269-273.
- [6] ŠKREKOVSKI R. A grötzsch-type theorem for list colorings with impropriety one[J]. Comb Prob Comp, 1999, 8: 493-507.
- [7] ŠKREKOVSKI R. List improper colorings of planar graphs with prescribed girth[J]. Discrete Math, 2000, 214: 221-233.
- [8] THOMASSEN C. 3-list coloring planar graphs of girth 5[J]. J Combin Theory Ser B, 1995, 64: 101-107.
- [9] VOIGT M. A not 3-choosable planar graph without 3-cycles[J]. Discrete Math, 1995, 146: 325-328.
- [10] ZHAO Y, HE W. The use of Euler's formula in  $(3,1)^*$ -list coloring[J]. Discuss Math Graph Theory, 2006, 26: 91-101.