

离子液体在无机合成中的应用

郑文君*

南开大学化学学院, 天津 300071

摘要: 本文介绍了离子液体在无机合成中的应用。简要讨论了离子液体作为模板剂、溶剂和前驱体在合成中的主要作用, 还简要介绍了离子液体与目标产物表面的相互作用类型及在“几何匹配原理”指导下离子液体的选择性吸附。

关键词: 离子液体的作用; 离子液体选择性吸附; 纳米材料; 控制合成

中图分类号: G64; O6

Application in Inorganic Synthesis of Ionic Liquids

Wenjun Zheng *

College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China.

Abstract: This paper presents a review of the applications of ionic liquids (ILs) in inorganic synthesis. The main functions of ILs used in inorganic synthesis are discussed briefly, such as the template agents, solvents, and precursors. Moreover, the interaction type between ILs and the surface of targets, and the adsorption selectivity of ILs guided by “geometric matching principle” are both briefly described.

Key Words: Functions of ILs; Adsorption selectivity of ILs; Nano materials; Controlled synthesis

离子液体是指近室温下呈液态的全部由离子构成的物质。离子液体研究可追溯至1914年, 直至20世纪90年代中期, 水稳定的1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(BMIM[BF₄])被合成以来, 离子液体研究才步入正轨^[1]。目前, 已知离子液体的阳离子主要有季铵盐、季磷盐、烷基吡啶和烷基咪唑等, 而与其匹配的阴离子可为无机阴离子、有机阴离子和金属配合物阴离子等。离子液体具有独特的物理化学性质, 如低熔点、低蒸气压、宽电化学窗口, 结构及性质的可设计性和高度可调变性等, 已在催化、气体吸附、电化学、新能源和生物材料等领域中呈现出广阔的应用前景^[2]。

无机合成化学作为无机化学的重要分支, 因对无机材料日益增长的需求, 特殊合成技术和新合成路线研究受到了高度关注^[3]。离子液体作为新型溶剂体系已被应用于无机合成, 并已发挥出重要作用^[4]。本文以一些典型实例简要说明离子液体在无机合成化学中的应用。

1 离子液体在无机合成中的主要作用

与传统的分子溶剂相比, 离子液体具有许多优势: 不完全遵循相似相溶原理, 对无机物和有机物均可能表现出良好的溶解能力、低的蒸汽压和良好的稳定性, 为无机合成提供了更多的选择性和灵活性。离子液体在无机合成中的主要作用可归结为: 模板剂、反应溶剂和前驱体。

1.1 离子液体的模板作用

离子液体中，静电、 π - π 堆积、氢键和范德华力共存，液态下可形成有序的自组装纳米结构。这种有序的纳米结构可作为无机纳米材料合成的模板剂，为纳米结构设计及构筑提供了新途径。我们采用离子液体辅助的水热法合成出Ni/Ni₃C核/壳结构的多级纳米结构，1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐[BMIM]Ac在多级结构形成中的作用可归结为：在离子液体辅助下，Ni²⁺离子被还原为单质镍；在单质镍的催化作用下，[BMIM]Ac被部分碳化成为活性炭；在[BMIM]Ac模板作用下，新生成的活性碳扩散至Ni纳米球中，进而生成了Ni₃C纳米片，最终形成了多级结构的Ni/Ni₃C核/壳结构^[5]。

1.2 离子液体的溶剂作用

离子液体作为新型反应介质在合成中的主要作用有：离子热合成、离子液体辅助合成和“一体化”(all-in-one)介质。

1.2.1 离子热合成

Cooper等于2004年报道了一种新合成方法——离子热合成：特指利用离子液体蒸汽压较低的特点，在常压下用离子液体作为溶剂的合成方法^[6]。离子热合成不仅规避了水热/溶剂热合成的压力风险，且合成过程中的原位表征也相对容易实现，为无机合成化学的机理研究开辟了一条可能的途径。此外，离子液体具有较强的极性和导电性，与微波等电磁波技术相结合，可赋予离子热合成更宽的适应性。我们采用1-丁基-3-甲基咪唑氯化物([BMIM]Cl)为溶剂^[7]，实现了Ni₃Se₂三维介孔纳米片网络的离子热合成。这一特殊形貌的产物用于不对称超级电容器电极，表现出优异的比电容(3 A·g⁻¹时，801 F·g⁻¹)、良好的倍率能力和循环稳定性。在20 A·g⁻¹下仍有53.3%的电容保持率，在10 A·g⁻¹下10000次循环后仍保持初始比电容的80.2%。

1.2.2 离子液体辅助合成

离子液体辅助合成是指离子液体与水或其他溶剂混合，在溶剂热/水热或回流条件下的合成方法。因离子液体独特的物理化学性质，离子液体辅助合成成为无机合成提供了广阔平台，如，离子液体低的表面张力，可实现高的成核率和重结晶效率；离子液体的亲水性和疏水性片段可产生特殊的微相分离，可对于材料粒度和形貌产生调控作用等。我们采用1-丁基-3-甲基咪唑氯化物([BMIM]Cl)离子液体辅助水热合成，合成出厚度为2.1 nm的Cu₇Te₄纳米页^[8]。反应初始阶段，单质碲纳米棒的表面Te原子被还原为Te²⁻，因反应体系中存在着单质铜和较高浓度的[Cl⁻]，可将Cu²⁺浓度控制在较低的水平，确保了Cu²⁺与Te²⁻缓慢反应转化为Cu₇Te₄。在重结晶过程中，离子液体可起到辅助Cu₇Te₄纳米页剥离和分散的作用。

1.2.3 离子液体作为“一体化介质”

离子液体作为“一体化介质”(all-in-one)的概念最先由Taubert提出^[9]，特指离子液体在反应中同时起到溶剂-反应物和模板剂的作用。离子液体作为“一体化介质”可最大限度地简化反应体系，并更好地实现产物物相和形貌控制。我们利用含铜离子液体1-丁基-3-甲基咪唑盐([BMIM]₂[Cu₂Cl₆])，合成出三维多级纳米结构的CuS微球^[10]。离子液体作为“一体化介质”，在起到溶剂作用同时，咪唑阳离子也作为模板剂，通过在CuS(001)晶面的吸附限制了其在[001]方向上的生长。此外，咪唑阳离子碳链长度对纳米片的调控亦有一定影响。

1.3 离子液体前驱体

离子液体作为可设计溶剂，依据目的产物的晶体结构、组成和生长习性等设计离子液体前驱体，可更好地实现材料的控制合成。金属硒化物纳米材料在诸多领域中有着广阔的应用前景，其纳米材料合成、形貌和物相控制一直为人们所关注。Na₂SeO₃因具有高反应活性和良好的水溶性，已被广泛应用于金属硒化物的水热/溶剂热合成。因Na₂SeO₃溶液呈碱性，为实现反应体系的均匀性和抑制氧化物/氢氧化物等杂相生成，需加入络合剂将金属离子转化为稳定配合物。为此，我们设计合成了1-正丁基-3-甲基咪唑甲基亚硒酸盐([BMIM][SeO₂(OCH₃)])离子液体作为硒源，其反应与SeO₃²⁻类似： $2M^{2+} + 2[SeO_2(OCH_3)]^- + 3N_2H_4 + 2OH^- \rightarrow 2MSe \downarrow + 3N_2 \uparrow + 2CH_3OH + 6H_2O$ 。SeO₃²⁻的一个氧被甲

氧基取代后,其极化能力减弱使其反应活性适中,不仅可使反应更为温和,且反应体系也得以简化。我们采用[BMIM][SeO₂(OCH₃)]为硒源,先后合成了ZnSe空心球^[11]、CdSe枝晶、Cu_{2-x}Se纳米晶体和CuSe纳米片^[12]等多种硒化物。

离子液体亦可作为反应物用于前驱体的合成,以实现目的产物的控制合成。我们以离子液体1-正丁基-3-甲基咪唑硫氰酸盐([BMIM]SCN)为硫源,因[BMIM]⁺与钼源(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O在反应条件下可生成[BMIM]₂Mo₄O₁₃前驱体,且前驱体在反应条件下呈现出一维生长习性。此外,NH₄SCN的酸性水溶液加热至110℃以上时,可自发分解为硫脲并连续水解生成H₂S。我们采用离子液体辅助水热合成,一锅法合成了高质量的MoS₂纳米管^[13]。反应初期,生成[BMIM]₂Mo₄O₁₃前驱体纳米棒,前驱体纳米棒与H₂S反应在其表面生成MoS₂纳米页,随着前驱体纳米棒的不断溶解逐步转化为MoS₂纳米页,最终形成由MoS₂纳米页构成的MoS₂纳米管。

2 离子液体在无机合成中的作用机制

文献工作表明,离子液体中的阳离子与产物的相互作用,对纳米材料具有稳定化作用,如离子液体作为模板剂,其吸附作用有助于金纳米粒子的稳定化及各向异性生长^[14]。离子液体在无机合成中的作用机制是该领域的核心科学问题,对充分发挥离子液体的多样性和可设计性具有重要意义。

2.1 阳离子优先吸附模式

咪唑类离子液体中,咪唑环的2位碳上的H原子(C(2)-H)具有一定的路易斯酸性,1-乙基-3-甲基咪唑溴化物[EMIM]Br的咪唑环与金红石表面的桥氧之间,可通过O(金红石表面桥氧)-H-C(2)([EMIM]⁺)方式形成氢键。依据金红石和锐钛矿TiO₂主要晶面的吸附模式^[15],[EMIM]⁺垂直吸附在金红石的(110)晶面(图1)时,沿[001]、[1 $\bar{1}$ 0]和[1 $\bar{1}$ 1]方向的距离分别为0.592、0.650和0.714 nm^[16],与咪唑环之间的 π - π 堆积距离基本一致^[17]。因此,[EMIM]⁺在金红石(110)晶面上形成了相对紧密的吸附层而有利于金红相TiO₂的形成。

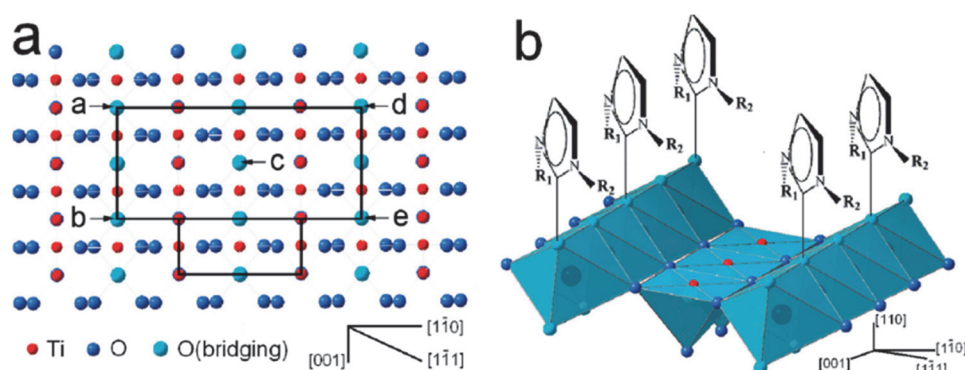


图1 (a) 金红石(110)晶面的表面结构和[EMIM]⁺阳离子吸附位点示意图(a-e),为了清楚起见,省略了[EMIM]⁺,小矩形表示金红石晶胞。(b) 锚定在金红石(110)晶面上的[EMIM]⁺离子形成紧密吸附层的示意图^[16]

2.2 离子液体选择性吸附的“几何匹配”原则

我们采用密度泛函理论计算(Density Functional Theory, DFT)进一步验证了咪唑阳离子吸附模式。在此基础上,选择1-氨基乙基-3-甲基咪唑溴化物([C₂NH₂MIM]Br)为离子液体,按照阳离子优先吸附模式,该离子液体在ZnO的[10 $\bar{1}$ 0]和[000 $\bar{1}$]晶面上的吸附模式存在差异。计算结果表明,[10 $\bar{1}$ 0]晶面的吸附能更大。ZnO在近中性条件下主要表现为二维生长习性,将[C₂NH₂MIM]Br引入到反应体系中,可将ZnO的生长习性调节为一维生长,产物为直径约20–30纳米,长度数百微米的纳米线^[18]。离子液体在{10 $\bar{1}$ 0}晶簇的吸附作用限制了沿a轴和b轴方向的生长,从而呈现出沿c轴方向的一维生长习性。由此可见,理论计算与实验结果相吻合。在此基础上,我们提出了离子液体选择性吸附的“几

何匹配”原则：产物晶面结构在满足离子液体的静电和氢键相互作用前提下，应最大限度地满足离子液体芳香环 π - π 堆积所需的几何需求。这一原则为在合成中充分发挥离子液体多样性和可设计性提供了重要的选择性原则^[18]。

离子液体选择性吸附的“几何匹配”原则已在很多工作中得到了证实，如Cu₂O晶体的(111)晶面和(100)晶面分别为Cu原子和O原子封端，即(111)晶面带正电，而(100)晶面则带负电。通过[EMIM]⁺阳离子对Cu₂O的(100)晶面的保护作用，而形成阶梯形截角八面体；当不存在[EMIM]⁺时，因氧对(111)晶面的腐蚀作用，导致[100]方向的快速生长而更多地暴露出(111)晶面^[19]。

2.3 阴离子优先吸附模式

我们以1-丁基-2,3-二甲基咪唑氯化物([BDMIM]Cl)为离子液体，采用离子液体辅助水热合成，合成出形貌可控的片钠铝石(NH₄Al(OH)₂CO₃)和 γ -AlOOH纳米结构^[20]。高温(≥ 180 °C)下，产物为 γ -AlOOH纳米结构，而低温(≤ 150 °C)下，产物则为NH₄Al(OH)₂CO₃纳米结构。两种产物的形貌均主要取决于离子液体的浓度。因目的产物的表面结构不同，离子液体可表现为阳离子吸附或阴离子吸附模式。[BDMIM]⁺阳离子优势的吸附模式下(图2a)，离子液体对NH₄Al(OH)₂CO₃的主要作用表现为分散剂和模板剂；阴离子优势的吸附模式下(图2b)，主要表现为诱导 γ -AlOOH纳米结构自组装形成多级结构。离子液体与目的产物之间的选择性吸附作用模式，有助于理解和设计具有特定官能团的离子液体，进而开展特定形貌无机纳米材料的定向合成研究。

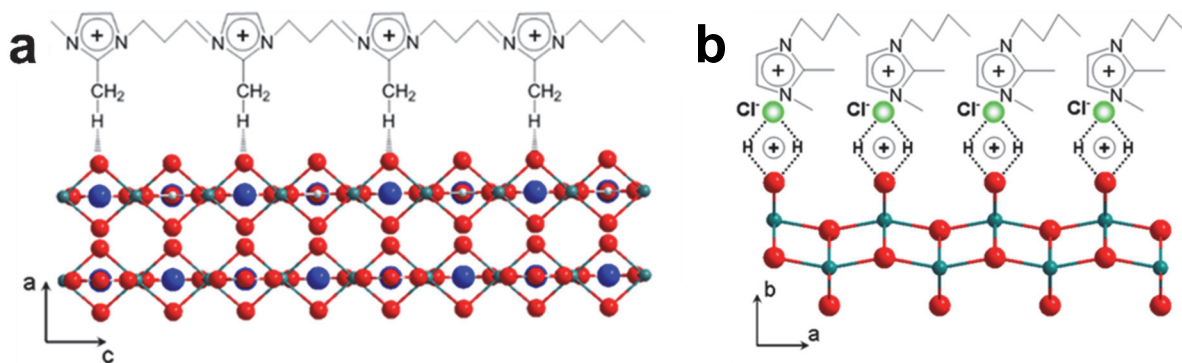


图2 (a) [BDMIM]⁺阳离子在NH₄Al(OH)₂CO₃表面吸附模式示意图；
(b) Cl⁻主导的 γ -AlOOH表面阴离子优先吸附模式示意图^[20]

绿色球：Al，蓝色球：Na，白色球：C，红色球：O

2.4 离子液体阳离子多中心吸附模式

二维层状材料独特的物理化学性质和广泛的应用前景，已成为无机合成和材料化学的研究热点之一。MoS₂是最典型的二维层状材料，层内以Mo-S共价键键合，而层间则由范德华力相连接。因原子排列方式不同，MoS₂可有1T相、2H相和3R相三种晶型，其中，2H相为热力学稳定相。1T相MoS₂为金属性而具有优异的电化学性能。因1T相为亚稳相，且合成条件相对较苛刻，因此，简单、安全和易于规模化的合成技术是该领域亟待解决的问题之一。

我们采用与文献^[12]相近的方法，通过离子液体辅助的水热合成在碳布上合成了1T-MoS₂、MoSe₂、WS₂和WSe₂纳米结构。[BMIM]SCN离子液体的空间位阻、 π - π 堆积、静电和氢键的协同作用，共同促成了1T MoS₂相的形成^[21]。为进一步理解离子液体的作用，对[BMIM]SCN在MoS₂ (002)晶面的吸附作用进行了DFT计算。结果表明，[BMIM]⁺均可与1T-MoS₂和2H-MoS₂表面的三个S原子形成三叉的氢键(如图3a, b所示)，且1T-MoS₂-IL的吸附能为-3.13 eV，而2H-MoS₂-IL的吸附能仅为-1.14 eV，即前者的氢键强于后者。电荷密度差分图(图3c, d)表明，有0.33个电子通过三叉氢键从离子液体转移到1T-MoS₂，而2H-MoS₂的相应电子转移数仅为0.08。

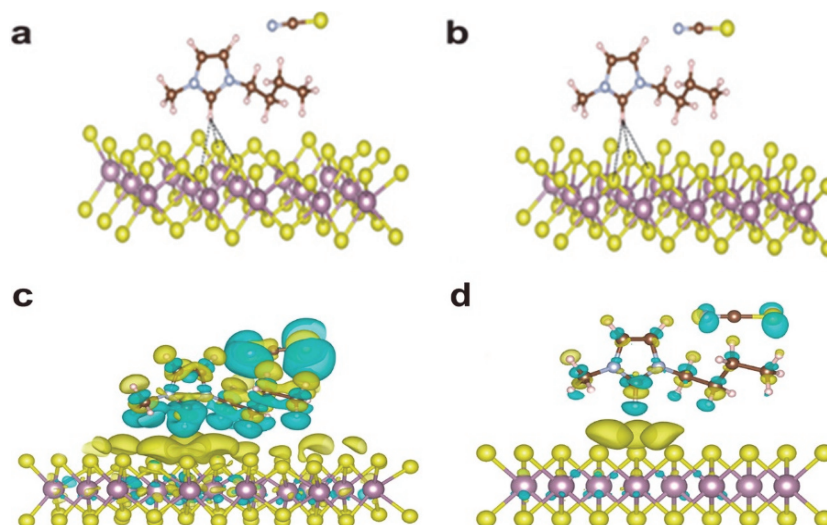


图3 (a, b) 分别为1T MoS₂-IL和2H MoS₂-IL的结构;
(c, d) 分别为1T MoS₂-IL和2H MoS₂-IL的电荷差分图像^[21]

3 结语

本文简要介绍了离子液体在无机合成中的应用。离子液体不仅被誉为三大绿色溶剂之一，且其独特的物理化学性质可为无机材料的可控合成提供广阔的平台。特别是离子液体作为可设计溶剂，其阴离子和阳离子组合的无限灵活性，可根据产物晶体结构、组成和结晶习性，选择和设计合适的离子液体，为在分子水平上理解和设计新颖纳米结构和优异性能的无机材料的可控合成提供了可能。目前，新型无机材料合成与离子液体作用、无机材料形貌与离子液体分子结构之间的既定规则和相关性的研究尚十分有限，随着相关知识的积累及人工智能和机械学习等的引入，该领域必将迎来蓬勃发展。总之，我们希望本文不仅能展示离子液体在无机合成中应用的最新进展，还能给予学生一些启发，以探索更有效的控制合成路线和特殊形貌的无机新材料。

参 考 文 献

- [1] 赵东滨, 寇元. *大学化学*, **2002**, 17 (2), 42.
- [2] MacFarlane, D. R.; Forsyth, M.; Howlett, P. C.; Kar, M.; Passerini, S.; Pringle, J. M.; Ohno, H.; Watanabe, M.; Yan, F.; Zheng, W. J.; *et al. Nat. Rev. Mater.* **2016**, 1 (2), 15005.
- [3] 蔡苹, 赵苹苹, 胡轸, 程功臻. *大学化学*, **2023**, 38 (6), 46.
- [4] Li, D.; Zheng, W. J. Application of Inorganic Liquids in Inorganic Synthesis. In *Developments in Inorganic Chemistry, Synthetic Inorganic Chemistry*; Hamilton, E. J. M. Ed.; Elsevier, Amsterdam, the Netherlands, 2021; pp. 105–128.
- [5] Qin, Q.; Hao, J.; Zheng, W. J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, 10 (21), 17827.
- [6] Cooper, E. R.; Andrews, C. D.; Wheatley, P. S.; Webb, P. B.; Wormald, P.; Morris, R. E. *Nature* **2004**, 430, 1012.
- [7] Liu, Y. X.; Xu, Q. C.; Wang, R.; Zheng, Y. T.; Zhu, L. J.; Wang, Z.; Zheng, W. J. *J. Mater. Chem. A* **2020**, 8 (2), 797.
- [8] Qin, Q.; Zhang, G. F.; Chai, Z. Z.; Zhang, J.; Cui, Y. X.; Li, T. Y.; Zheng, W. J. *Nano Energy* **2017**, 41, 780.
- [9] Taubert, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43 (40), 5380.
- [10] Zhang, J.; Feng, H. J.; Yang, J. Q.; Qin, Q.; Fan, H. M.; Wei, C. Y.; Zheng, W. J. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7 (39), 21735.
- [11] Liu, X. D.; Ma, J. M.; Peng, P.; Zheng, W. J. *Langmuir* **2010**, 26 (12), 9968.
- [12] Liu, X. D.; Duan, X. C.; Peng, P.; Zheng, W. J. *Nanoscale* **2011**, 3 (12), 5090.

- [13] Zhang, G. F.; Feng, H. J.; Ma, C. X.; Chen, J. B.; Wang, Z.; Zheng, W. J. *ACS Appl. Nano Mater.* **2021**, *4* (4), 3397.
- [14] Bouvy, C.; Baker, G. A.; Yin, H.; Dai, S. *Cryst. Growth Des.* **2010**, *10*, 1319.
- [15] Diebold, U. *Surf. Sci. Rep.* **2003**, *48* (5–8), 229.
- [16] Yaghi, O. M.; Li, G. M.; Li, H. L. *Nature* **1995**, *378*, 703.
- [17] Zheng, W. J.; Liu, X. D.; Yan, Z. Y.; Zhu, L. J. *ACS Nano* **2009**, *3* (1), 115.
- [18] Qi, K. Z.; Qin, Q.; Duan, X. C.; Wang, G. C.; Wu, L. Y.; Zheng, W. J. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20* (29), 9012.
- [19] Qi, K. Z.; Qi, H. S.; Yang, J. Q.; Wang, G. C.; Selvaraj, R.; Zheng, W. J. *Chem. Eng. J.* **2017**, *324*, 347.
- [20] Duan, X. C.; Kim, T. I.; Li, D.; Ma, J. M.; Zheng, W. J. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19* (19), 5924.
- [21] Yang, J. N.; Xu, Q. C.; Zheng, Y. T.; Tian, Z. M.; Shi, Y. Y.; Ma, C. X.; Liu, G. Y.; Peng, B.; Wang, Z.; Zheng, W. J. *ACS Nano* **2022**, *16* (9), 15215.