**文章编号:**1000-2367(2019)02-0061-06

# 水分含量对异辛基乙二胺-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>型质子化 离子液体物理化学性质的影响

# 李晨光<sup>a</sup>,花儿<sup>a,b</sup>

(北方民族大学 a.化学与化学工程学院;b.国家民委化工技术基础重点实验室,银川 750021)

**摘 要:**通过对合成的异辛基乙二胺-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>[简称 HEtHex(TFS)]型质子化离子液体进行 FT-IR 红外谱 图、<sup>13</sup>C-NMR 谱图测定及 CHN 元素分析,鉴定了其结构特征和纯度.在常压下相同的温度范围 *T* = (303.15~ 353.15)K内,不同含水量(质量百分含量)(0.53%,4.78%,6.00%,6.92%,7.97%,10.05%,14.83%,25.54%及 54. 99%)的条件下,测定了 HEtHex(TFS)的密度、黏度及电导率,并用 Arrhenius 方程分别拟合了 HEtHex(TFS)的黏 度和电导率与温度之间的关系.通过 Walden 规则描述了其摩尔电导率和流动性之间的关系,结果显示,温度和水分 含量对于 HEtHex(TFS)的密度、黏度及电导率有着较大的影响.HEtHex(TFS)在相同的温度范围内,不同含水量条 件下,随着温度的升高,黏度呈现指数形式的下降趋势,电导率则呈现指数形式的升高趋势.

关键词:质子化离子液体;水分含量;密度;黏度;电导率 中图分类号:O611

#### 文献标志码:A

离子液体(Ionic Liquids, ILs)通常是由有机阳离子和无机或有机阴离子构成的<sup>[1]</sup>,在室温或 100 ℃以下呈液态的盐类,也被称为低温熔融盐<sup>[2-4]</sup>.离子液体具有不易挥发、熔点低(可低至约-100 ℃)、液态范围宽、电化学窗口宽、良好的导电性和导热性、较高的热稳定性等特点<sup>[5]</sup>.近年来,离子液体受到了国内外研究者们广泛关注,已应用于催化科学、材料科学、环境科学、电化学、分离技术、生物等领域<sup>[6]</sup>.离子液体可分为质子型离子液体(Protic Ionic Liquids, PILs)和非质子型离子液体(Aprotic Ionic Liquids, AILs).PILs 区别于 AILs 的一个重要特征是:PILs 是由 Brønsted 酸的质子转移至 Brønsted 碱,从而形成的一类特殊的离子液体,一般包含质子供给体和质子接受体<sup>[7]</sup>.1914 年 Walden 报道了熔点为 12.5 ℃的硝酸乙基铵(EAN)离子液体<sup>[8]</sup>,是真正意义上的室温质子型离子液体.PILs 的研究发展中,EAN 一直是研究热点,这是因为与其他离子液体和溶剂相比,EAN 具有与水相似的性质,可以形成三维氢键网络结构,并且具有相同数量的质子给体和空位<sup>[9-10]</sup>.

质子化离子液体比非质子化离子液体极性强,易于吸水,尤其本研究中 PILs 的极性部位是乙二胺,极性强,更易于吸水<sup>[11]</sup>.水分对 PILs 物理性能影响较大,而关于水分对 PILs 物理性能影响的研究较少<sup>[12-13]</sup>.因此本研究主要通过改变 HEtHex(TFS)质子化离子液体的温度和含水量,研究了其基本物理性质,如密度、黏度以及电导率的变化趋势,即在初始含水量为 0.53% 的条件下,配制了含水量分别为4.78%、6.00%、6.92%、7.97%、10.05%、14.83%、25.54%及 54.99%的 HEtHex(TFS),在 T = (303.15~353.15)K 的温度范围内测定了其密度、黏度以及电导率,并利用 Arrhenius 方程拟合了其黏度、电导率随温度的变化.采用Walden 规则拟合了 HEtHex(TFS)的摩尔电导率与流动性间的关系,分析了离子液体中水分含量的增加对离子液体的物理化学性质的影响.

收稿日期:2018-07-04;修回日期:2018-12-11.

基金项目:宁夏高等学校科学研究项目(NGY2017164)

**作者简介:**李晨光(1992-),女,河北迁安人,北方民族大学硕士研究生,研究方向为离子液体,E-mail:330928503@qq. com.

通信作者:花儿,女,E-mail:huaer0101@hotmail.com.

## 1 实验部分

#### 1.1 HEtHex(TFS)型质子化离子液体的合成与表征

通过异辛基乙二胺(2-ethylhexylethylenedimine)与三氟甲磺酸(trifluoromethanesulfonic acid)的酸碱 中和反应制备了异辛基乙二胺-CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>型质子化离子液体[HEtHex(TFS)].在-54 °C下真空冷冻干燥 24 h,得到了常温下液态淡黄色产物<sup>[14]</sup>.

通过 FT-IR 红外谱图,<sup>13</sup>C-NMR 核磁共振谱图以及 CHN 元素分析测定对所合成的 HEtHex(TFS)型 PIL 进行了结构和纯度的鉴定<sup>[14]</sup>.

#### 1.2 HEtHex(TFS)型质子化离子液体的物性测定

由于该 PIL 具有较强的极性,易于吸水,首先测定了干燥后 HEtHex(TFS)的含水量为 0.53%,然后分 别配制含水量为 4.78%、6.00%、6.92%、7.97%、10.05%、14.83%、25.54%及 54.99%的 HEtHex(TFS).在  $T = (303.15 \sim 353.15)$ K 范围内测定物性参数,测定温度间隔为 5 K,通过恒温油浴控制温度,当温度达到预设 值后保温 30 min,确保油浴温度的精度在±0.1 ℃.

用 Ostwald 比重瓶测定 HEtHex(TFS)的密度,每个温度点下的密度测 3 次取平均值,密度值的误差为  $\pm 0.000 \ 1 \ g \cdot cm^{-3}$ ;用 Lovis 2000M 微量黏度仪(Anton Paar,Austria)测试 HEtHex(TFS)的黏度值;用 DDS-11A 型电导率仪(上海雷磁)和 DJS-1C 型电导电极(上海雷磁)测定 HEtHex(TFS)的电导率值,电导 率值的相对误差为 $\pm 1\%$ .

### 2 结果与讨论

#### 2.1 密 度

测定的不同含水量的 HEtHex(TFS)的密度值如表 1 所示.密度与温度的关系用以下方程进行拟合  $\rho = A + BT$ ,式中, $\rho$  为密度(g·cm<sup>-3</sup>),T 为绝对温度(K),A 和 B 为拟合参数,密度与温度的拟合曲线如图 1 所示.从图 1 中可以看出,尽管含水量不同,但 HEtHex(TFS)的密度值均随温度升高而降低,且呈线性关系.这是因为,在一定含水量的条件下,随温度的升高,阴阳离子迁移活跃,离子之间空隙变大,故离子液体的密度减小.

表 1 不同含水量的 HEtHex (TFS)在 T=(303.15~353.15)K 范围内的密度值

Tab.1 Values of densities of HEtHex (TFS) at different water contents in the temperature range of

| T = (3) | 03.15 - 32 | 53.15)K |
|---------|------------|---------|
|---------|------------|---------|

| T/V    | $ ho/({ m g}\cdot{ m cm}^{-3})$ |         |         |         |         |         |         |         |         |
|--------|---------------------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 1 / K  | 0.53%                           | 4.78%   | 6.00%   | 6.92%   | 7.97%   | 10.05%  | 14.83%  | 25.54%  | 54.99%  |
| 303.15 | 1.114 2                         | 1.107 8 | 1.105 4 | 1.102 1 | 1.093 2 | 1.089 8 | 1.086 8 | 1.075 4 | 1.030 7 |
| 308.15 | 1.110 3                         | 1.105 0 | 1.102 1 | 1.097 5 | 1.089 0 | 1.084 9 | 1.082 0 | 1.071 0 | 1.026 6 |
| 313.15 | 1.108 2                         | 1.103 8 | 1.098 4 | 1.095 8 | 1.087 3 | 1.081 8 | 1.077 6 | 1.066 3 | 1.025 0 |
| 318.15 | 1.104 3                         | 1.100 7 | 1.093 7 | 1.090 2 | 1.082 3 | 1.078 3 | 1.075 4 | 1.062 7 | 1.021 8 |
| 323.15 | 1.100 1                         | 1.096 9 | 1.088 9 | 1.086 3 | 1.080 4 | 1.073 5 | 1.071 0 | 1.059 5 | 1.021 6 |
| 328.15 | 1.098 3                         | 1.092 8 | 1.084 3 | 1.082 1 | 1.076 9 | 1.070 8 | 1.066 5 | 1.056 9 | 1.017 6 |
| 333.15 | 1.096 1                         | 1.088 6 | 1.080 6 | 1.078 3 | 1.075 0 | 1.066 8 | 1.060 7 | 1.052 3 | 1.016 2 |
| 338.15 | 1.091 3                         | 1.085 2 | 1.079 3 | 1.073 2 | 1.069 8 | 1.061 6 | 1.057 9 | 1.047 0 | 1.012 0 |
| 343.15 | 1.087 1                         | 1.079 8 | 1.073 3 | 1.069 8 | 1.065 8 | 1.058 6 | 1.053 2 | 1.044 0 | 1.010 8 |
| 348.15 | 1.083 2                         | 1.076 6 | 1.068 9 | 1.065 6 | 1.063 0 | 1.054 8 | 1.048 2 | 1.040 1 | 1.007 7 |
| 353.15 | 1.077 3                         | 1.072 0 | 1.064 5 | 1.063 2 | 1.058 5 | 1.051 2 | 1.045 1 | 1.035 7 | 1.001 7 |

2.2 黏 度

Bonhôte 等[15]在 1996 年提出黏度主要由氢键和范德华引力所决定.不同含水量的 HEtHex(TFS)在

T=(303.15~353.15)K范围内的黏度值如表 2 所示,其随温度的变化关系如图 2 所示.从图 2 中可以看出, HEtHex(TFS)的黏度随温度升高呈指数型下降趋势,并且不论含水量的多少,当温度较高时,黏度均在 2~ 6 mPa•s的范围内,变化不大.在同一含水量条件下,随着温度的升高,离子液体黏度减小;增大离子液体的 含水量,黏度减小.

用 Arrhenius 方程拟合了 HEtHex(TFS)的黏度与温度间的关系: $\eta = \eta_{\infty} \exp(E_{\eta}/RT)$ ,式中, $\eta_{\infty}$  为温度达到无穷时的离子液体的黏度, $E_{\eta}$ 为活化能,R为气体常数,T为热力学温度.ln  $\eta$ 与1000/T之间的关系如图 3 所示.图中各条曲线均近似为直线,因此,在测量温度范围内,该离子液体的黏度符合 Arrhenius 方程.



图 1 不同含水量条件下, HEtHex(TFS)的密度ρ与 温度T的变化关系
 Fig.1 Plot of ρ vs T for HEtHex(TFS) at

different water contents



 图 2 不同含水量条件下, HEtHex(TFS)的黏度 η与 温度 T 的变化关系
 Fig. 2 Plot of η vs T for HEtHex(TFS) at different water contents

#### 表 2 不同含水量的 HEtHex(TFS)在 T=(303.15~353.15)K 的黏度值

Tab.2 Values of viscosity for HEtHex (TFS) at different water contents in the temperature range of T = (303.15 - 353.15) K

| T/V    | $\eta/(mPa \cdot s)$ |                      |                      |                  |                  |                  |                  |                  |        |
|--------|----------------------|----------------------|----------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|--------|
| 1 / K  | 0.53%                | 4.78%                | 6.00%                | 6.92%            | 7.97%            | 10.05%           | 14.83%           | 25.54%           | 54.99% |
| 303.15 | $5.07 \times 10^{2}$ | $1.73 \times 10^{2}$ | $1.53 \times 10^{2}$ | 9.74×10          | 8.43×10          | 6.33×10          | $3.14 \times 10$ | $1.67 \times 10$ | 6.77   |
| 308.15 | $3.60 	imes 10^{2}$  | $1.27 \times 10^{2}$ | $1.18 \times 10^{2}$ | $7.52 \times 10$ | 6.44×10          | 4.90×10          | $2.53 \times 10$ | $1.39 \times 10$ | 5.73   |
| 313.15 | $2.55 \times 10^{2}$ | $1.02 \times 10^{2}$ | 8.92×10              | 5.53 	imes 10    | $5.02 \times 10$ | 3.86×10          | $2.07 \times 10$ | $1.17 \times 10$ | 4.89   |
| 318.15 | $1.84 \times 10^{2}$ | $7.79 \times 10$     | 6.81×10              | 4.42×10          | 3.97×10          | $3.14 \times 10$ | $1.71 \times 10$ | 9.94             | 4.20   |
| 323.15 | $1.37 \times 10^{2}$ | 6.01×10              | $5.16 \times 10$     | $3.75 \times 10$ | 3.19×10          | $2.56 \times 10$ | $1.43 \times 10$ | 8.50             | 3.65   |
| 328.15 | $1.09 \times 10^{2}$ | 4.73×10              | 4.10×10              | $3.04 \times 10$ | $2.60 \times 10$ | $2.12 \times 10$ | $1.24 \times 10$ | 7.36             | 3.20   |
| 333.15 | 8.22×10              | $3.78 \times 10$     | $3.25 \times 10$     | $2.47 \times 10$ | $2.18 \times 10$ | $1.77 \times 10$ | $1.04 \times 10$ | 6.41             | 2.82   |
| 338.15 | 6.66×10              | 3.09×10              | $2.67 \times 10$     | $2.07 \times 10$ | $1.83 \times 10$ | $1.49 \times 10$ | 8.99             | 5.63             | 2.51   |
| 343.15 | $5.34 \times 10$     | $2.53 \times 10$     | $2.16 \times 10$     | $1.74 \times 10$ | $1.54 \times 10$ | $1.27 \times 10$ | 7.83             | 4.79             | 2.25   |
| 348.15 | 4.31×10              | $2.13 \times 10$     | $1.83 \times 10$     | $1.49 \times 10$ | $1.32 \times 10$ | $1.10 \times 10$ | 6.87             | 4.24             | 2.03   |
| 353.15 | $3.56 \times 10$     | $1.81 \times 10$     | $1.57 \times 10$     | $1.28 \times 10$ | $1.13 \times 10$ | 9.53             | 6.06             | 3.78             | 1.87   |

#### 2.3 电导率

离子液体的导电能力是研究离子液体在电化学应用中的基础,故研究不同含水量的离子液体的电导率 有着重要意义.HEtHex(TFS)在不同含水量及不同温度下的电导率值见表 3.在 T=(303.15~353.15)K 温 度范围内,HEtHex(TFS)的电导率随温度的变化如图 4 所示.从图 4 中可以看出,电导率随着温度的升高呈

2019 年

指数趋势上升,且随着含水量的增加而升高.这是因为含水量增加,阴阳离子迁移速度加快,导电能力增强. 随着温度升高,离子运动更加活跃,故电导率呈指数增加.由图 5 可知,通过电导率和温度的拟合参数,同时 根据 HEtHex(TFS)的电导率和密度以及方程 $\Lambda = \sigma \cdot M \cdot \rho^{-1}$ ,计算该离子液体的摩尔电导率,式中, $\Lambda$ 为摩 尔电导率(S·cm<sup>2</sup>·mol<sup>-1</sup>), $\sigma$ 为离子液体的电导率( $\mu$ S·cm<sup>-1</sup>),M为离子液体的摩尔质量(g·mol<sup>-1</sup>), $\rho$ 为离子液体的密度(g·cm<sup>-3</sup>).本实验测得 HEtHex(TFS)的摩尔电导率的值列于表 4 中.

表 3 不同含水量条件下, HEtHex (TFS)在 T = (301.15~353.15) K 范围内的电导率值

Tab.3 Values of Conductivity for HEtHex (TFS) at different water contents in the temperature range of T = (303.15 - 353.15) K

| T/V    | $\sigma \ / \ (\mu S \cdot cm^{-1})$ |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |                      |
|--------|--------------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| 1 / 1  | 0.53%                                | 4.78%                | 6.00%                | 6.92%                | 7.97%                | 10.05%               | 14.83%               | 25.54%               | 54.99%               |
| 303.15 | 9.90×10                              | $4.10 \times 10^{2}$ | $5.00 \times 10^{2}$ | $1.15 \times 10^{3}$ | $1.35 \times 10^{3}$ | $2.09 \times 10^{3}$ | $4.19 \times 10^{3}$ | $8.61 \times 10^{3}$ | $1.38 \times 10^{4}$ |
| 308.15 | $1.25 \times 10^{2}$                 | $5.20 	imes 10^{2}$  | $6.20 \times 10^{2}$ | $1.45 \times 10^{3}$ | $1.66 \times 10^{3}$ | $2.65 \times 10^{3}$ | $4.96 	imes 10^{3}$  | $9.80 \times 10^{3}$ | $1.57 	imes 10^4$    |
| 313.15 | $1.57 \times 10^{2}$                 | $7.00 \times 10^{2}$ | $7.80 \times 10^{2}$ | $1.65 \times 10^{3}$ | $2.00 \times 10^{3}$ | $3.18 \times 10^{3}$ | $5.49 \times 10^{3}$ | $1.14 \times 10^{4}$ | $1.71 \times 10^{4}$ |
| 318.15 | $2.27 \times 10^{2}$                 | $9.00 \times 10^{2}$ | $9.60 \times 10^{2}$ | $2.02 \times 10^{3}$ | $2.50 \times 10^{3}$ | $3.82 \times 10^{3}$ | $6.82 \times 10^{3}$ | $1.38 \times 10^{4}$ | $1.95 \times 10^{4}$ |
| 323.15 | $3.60 \times 10^{2}$                 | $1.17 \times 10^{3}$ | $1.25 \times 10^{3}$ | $2.40 \times 10^{3}$ | $3.00 \times 10^{3}$ | $4.56 \times 10^{3}$ | $8.12 \times 10^{3}$ | $1.53 \times 10^{4}$ | $2.08 \times 10^{4}$ |
| 328.15 | $4.56 	imes 10^{2}$                  | $1.41 \times 10^{3}$ | $1.54 \times 10^{3}$ | $2.90 \times 10^{3}$ | $3.70 \times 10^{3}$ | $5.34 \times 10^{3}$ | $9.17 \times 10^{3}$ | $1.73 \times 10^{4}$ | $2.25 \times 10^{4}$ |
| 333.15 | $6.13 \times 10^{2}$                 | $1.67 \times 10^{3}$ | $1.92 \times 10^{3}$ | $3.70 \times 10^{3}$ | $4.40 \times 10^{3}$ | $6.09 \times 10^{3}$ | $1.02 \times 10^{4}$ | $1.98 \times 10^{4}$ | $2.43 \times 10^{4}$ |
| 338.15 | $7.53 \times 10^{2}$                 | $2.10 \times 10^{3}$ | $2.27 \times 10^{3}$ | $4.30 \times 10^{3}$ | $5.20 \times 10^{3}$ | $7.05 \times 10^{3}$ | $1.18 \times 10^{4}$ | $2.20 \times 10^{4}$ | $2.60 \times 10^{4}$ |
| 343.15 | $9.50 \times 10^{2}$                 | $2.47 \times 10^{3}$ | $2.74 \times 10^{3}$ | $4.80 \times 10^{3}$ | $6.00 \times 10^{3}$ | $7.85 \times 10^{3}$ | $1.32 \times 10^{4}$ | $2.47 \times 10^{4}$ | $2.93 \times 10^{4}$ |
| 348.15 | $1.23 \times 10^{3}$                 | $2.90 \times 10^{3}$ | $3.30 \times 10^{3}$ | $5.60 	imes 10^{3}$  | $7.00 \times 10^{3}$ | $9.05 \times 10^{3}$ | $1.46 \times 10^{4}$ | $2.73 \times 10^{4}$ | $3.42 \times 10^{4}$ |
| 353.15 | $1.47 \times 10^{3}$                 | $3.70 	imes 10^{3}$  | $3.90 \times 10^{3}$ | $6.40 \times 10^{3}$ | $7.80 \times 10^{3}$ | $1.02 \times 10^{4}$ | $1.59 \times 10^{4}$ | $3.01 \times 10^{4}$ | $3.97 	imes 10^{4}$  |



 NPA A 里来任下, nettrex(IFS) in In n 值随 1 000/T 的变化关系图

 Fig. 3 Plot of ln n vs. 1 000/T for HEtHex (TFS) at different water contents



 图 4 不同含水量条件下, HE tHex (TFS) 的电导率 σ 与温度 T 的变化关系
 Fig. 4 Plot of σ vs. T for HE tHex (TFS) at different water contents

#### 2.4 Walden 规则

HEtHex(TFS)的摩尔电导率和黏度之间的关系可用 Walden 规则进行描述:  $\Lambda \eta = k$ , lg  $\Lambda = \log \eta^{-1} + \log k$ ,式中, $\Lambda$  为摩尔电导率(S・cm<sup>2</sup>・mol<sup>-1</sup>), $\eta$  为动力学黏度(P),k 为与温度相关的常数.用 Walden 规则 研究离子和离子之间的相互作用.其结果如图 6 所示.如果离子液体全部由独立的可自由移动的离子构成,则 Walden 图近似直线,理想情况下,也就是可忽略离子与离子间的相互作用,Walden 图斜率为 1.*T* = (303.15~353.15) K 温度范围内,该 HEtHex(TFS)的 lg  $\Lambda$  与 lg(1/ $\eta$ )从图中可看出,每个含水量的 PIL 的 Walden 规则图都呈直线趋势,表明该 PIL 的摩尔电导率和动力学黏度符合 Walden 规则.对于本实验研究的 含水量 HEtHex(TFS),在 lg (1/ $\eta$ )=1 与 Ideal Line 之间的垂直距离定义为 $\Delta$ W=1,并用来分析离子液体

中离子与离子间的作用力,即离子化能力<sup>[16-17]</sup>.HEtHex(TFS)的 Walden 线均在 $\triangle W = 0.5 \sim 1$  区域内,即 离子性较好.

表 4 不同含水量条件下, HEtHex(TFS)在 T= (303.15~353.15) K 范围内的摩尔电导率

Tab.4 Values of  $\Lambda$  for HEtHex (TFS) at different water contents in the temperature range of T = (303.15 - 353.15) K

| $T/\mathrm{K}$ | $10^2 \Lambda / (\mathrm{S} \cdot \mathrm{cm}^2 \cdot \mathrm{mol}^{-1})$ |       |       |       |       |        |        |        |        |  |
|----------------|---|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|--------|--|
|                | 0.53%   | 4.78% | 6.00% | 6.92% | 7.97% | 10.05% | 14.83% | 25.54% | 54.99% |  |
| 303.15         | 0.03  | 0.12  | 0.16  | 0.34  | 0.40  | 0.62   | 1.24   | 2.58   | 4.29   |  |
| 308.15         | 0.04  | 0.15  | 0.20  | 0.43  | 0.49  | 0.79   | 1.48   | 2.95   | 4.91   |  |
| 313.15         | 0.05  | 0.20  | 0.25  | 0.49  | 0.59  | 0.95   | 1.64   | 3.45   | 5.38   |  |
| 318.15         | 0.07  | 0.26  | 0.31  | 0.60  | 0.74  | 1.14   | 2.04   | 4.18   | 6.15   |  |
| 323.15         | 0.11  | 0.34  | 0.40  | 0.71  | 0.90  | 1.37   | 2.44   | 4.65   | 6.57   |  |
| 328.15         | 0.13  | 0.42  | 0.50  | 0.86  | 1.11  | 1.61   | 2.77   | 5.26   | 7.14   |  |
| 333.15         | 0.18  | 0.49  | 0.62  | 1.11  | 1.32  | 1.84   | 3.10   | 6.06   | 7.72   |  |
| 338.15         | 0.22  | 0.62  | 0.73  | 1.29  | 1.57  | 2.14   | 3.60   | 6.77   | 8.27   |  |
| 343.15         | 0.28  | 0.74  | 0.88  | 1.45  | 1.81  | 2.39   | 4.05   | 7.62   | 9.34   |  |
| 348.15         | 0.37  | 0.87  | 1.06  | 1.69  | 2.12  | 2.77   | 4.49   | 8.47   | 11.0   |  |
| 353.15         | 0.44  | 1.11  | 1.26  | 1.94  | 2.38  | 3.13   | 4.91   | 9.38   | 12.8   |  |





Fig.5 Plot of  $\ln\sigma$  vs. 1000/T for HEtHex(TFS) at different water contents



图 6 不同含水量条件下 HE tHex (TFS) 在 T= (303.15 ~ 353.15) K 温度范围内的 Walden 图

Fig. 6 Walden plots for HEtHex(TFS) at different water contents in the temperature range of T=(303, 15-353, 15)K

### 3 结 论

在常压下测定了不同含水量(0.53%、4.78%、6.00%、6.92%、7.97%、10.05%、14.83%、25.54%及 54.99%)的 HEtHex(TFS)型 PIL 在  $T = (303.15 \sim 353.15)$ K 范围内的密度、黏度及电导率.结果显示,随着 含水量的增加或温度的升高,HEtHex(TFS)的黏度均呈现指数下降的趋势,电导率均呈现指数上升的趋势,并且黏度、电导率与温度间的关系符合 Arrhenius 方程.由 Walden 图得知, $T = (303.15 \sim 353.15)$  K 温 度范围内,不同含水量 HEtHex(TFS)的 Walden 线均在 $\Delta W = 0.5 \sim 1$  区域内,离子性较好.

#### 参考文献

- [2] Wilkes S.Ashorthistoryofionicliquids-frommoltensaltstoneotericsolvents[J].Green Chem, 2002, 4(2):73-80.
- [3] Hua E, Xu Y, Zhao H. Properties of mono-protic ionic liquids composed of hexylammonium and hexylethylenediaminium cations with trifluoroacetate and bis (trifluoromethylsulfonyl) imideanions[J]. Journal of Molecular Liquids, 2019, 276: 379-384.
- [4] Iwasaki K,Yoshii K,Tsuda T, et al.Physicochemical properties of phenyltrifluoroborate-based room temperature ionic liquids[J].Journal of Molecular Liquids, 2017, 246: 236-243.
- [5] 邓友全.离子液体介质与材料研究进展[J].中国科学院院刊,2005,10(4):297-300.
- [6] 关淑霞,于海南,邰永娜.离子液体的应用进展[J].化学工业与工程技术,2011,6(32):32-36.
- [7] Greaves T L, Drummond C J.Protic Ionic Liquids: Properties and Applications[J]. Chemical Reviews, 2008, 108(1): 206-237.
- [8] Poole C F.Estimation of Physicochemical Properties by Chromatographic and Electrophoretic Techniques[J].Journal of Chromatography A.2004.1037(1/2):49-82.
- [9] Evans D F, Yamauchi A, Roman R, et al. Micelle formation in ethylammonium nitrate, a low-melting fused salt[J]. Colloid and Interface Science, 1982, 88(1): 89-96.
- [10] Shetty P H, Poole S K, Poole C F. Applications of ethylammonium and propylammonium nitrate solvents in liquid-liquid extraction and chromatography[J]. Analytica Chimica Acta, 1990, 236: 51-62.
- [11] Nakayama C, Harada M, Lida M. Properties of protic ionic liquids comprised of N-alkyldiethylenetriamine and their complexation of copper(II) ions[J]. Eurijic Journal of Investigator Chemistry. 2017. 2017(31): 3744-3754.
- [12] Seddon K R, Stark A, Torres M J.Influence of chloride, water, and organic solvents on the physical properties of ionic liquids[J]. Pureand Applied Chemistry, 2001, 72(12): 2275-2287.
- [13] Widegren J A, Laesecke A, Magee J W. The effect of dissolved water on the viscosities of hydrophobic room-temperature ionic liquids[J]. Chemical Communications, 2005, 51(12):1610-1612.
- [14] Hua E, Wang H.Properties of protic ionic liquids composed of N-alkyl (=hexyl,octyl and 2-ethylhexyl) ethylenediaminum cations with trifluoromethanesulfonate and trifluoroacetate anion[J].Journal of Molecular Liquids, 2016, 220:649-656.
- [15] 田鹏.离子液体的物理化学性质[J].沈阳师范大学学报,2011,29(2):130-138.
- [16] Song X D, Kanazaki R, Ishiguro S, et al. Physicochemical and Acid-base Properties of a Series of 2-Hydroxyethylammonium-based Protic Ionic Liquids[J]. Analytical Science, 2012, 28(5): 469-474.
- [17] Stoimenovski J, Izgorodina E I, Macfarlane D R. Ionicity and Proton Transfer in Protic Ionic Liquids [J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2010, 12(35):10341-10347.

# Effect of water content on the physicochemical properties of PIL composed of 2-ethylhexylethylenediaminium cation and CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> anion

Li Chenguang<sup>a</sup>, Hua Er<sup>a, b</sup>

(a.College of Chemistry and Chemical Engineering; b.Key Laboratory of Chemical Engineering and Technology, State Ethnic Affairs Commission, North Minzu University, Yinchuan 750021, China)

**Abstract**: The purity of PIL composed of 2-ethylhexylethylenediaminium cation and CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub> anion [HEtHex (TFS)] was measured using FT-IR,<sup>13</sup>C-NMR spectra and CHN elemental analysis. The effects of water at different mass concentration (0.53%, 4.78%, 6.00%, 6.92%, 7.97%, 10.05%, 14.83%, 25.54% & 54.99\%) on the physicochemical properties such as density, viscosity and electrical conductivity of HEtHex (TFS) were studied in the temperature range of T = (303.15 - 353.15) K. Temperature dependence of viscosity and conductivity was discussed on the basis of the Arrhenius equation, respectively. The relationship between molar conductivity and fluidity was described by the Walden rule. The results show that the effects of temperature and water content on the density, dynamic viscosity and electrical conductivity of HEtHex (TFS) are significant. The viscosity decreases and the conductivity increases with increasing water contents and temperature.

Keywords: Protic Ionic Liquid; water content; density; viscosity; conductivity

[责任编校 赵晓华]