

功能化聚离子液体的设计合成及应用研究

钱文静, 郭江娜, 严 锋*

(苏州大学材料与化学化工学部, 苏州 215123)

摘要:聚离子液体(Poly(ionic liquid)s)是指由离子液体单体聚合生成的,在重复单元上具有阴、阳离子基团的一类离子聚合物。功能化聚离子液体是由功能化离子液体发展而来,兼具离子液体和高分子聚合物的性质。该类研究着眼于结构可控性质,设计合成具有特殊性能的、稳定的、功能化材料。近年来已经在高分子化学、电化学、材料科学及能源科学等领域得到初步应用。本论文综述聚离子液体在固态电解质和聚电解质膜、智能响应性功能材料,以及聚离子液体基碳材料、聚离子液体/碳纳米杂化材料、催化等相关领域的研究与应用。

关键词:聚离子液体; 准固态电解质; 改性; 碳材料; 智能响应

引言

离子液体(Ionic Liquids, ILs)是指在室温或接近室温条件下呈现液体状态的有机熔融盐。离子液体完全由阴、阳离子组成的,具有不挥发(蒸汽压接近于零)、宽液程、电导率高、电化学窗口宽、不易燃、热稳定性好等独特的物理化学性质^[1, 2, 3]。功能化离子液体是指经结构设计后可以满足特定功能的一类离子液体。对物理性质如传导能力、溶解性、流动性等方面的功能化和化学性质如极性、手性、酸性及基团功能化,在电化学、有机合成、催化、分离、高分子及纳米材料等领域具有广泛的应用前景^[4, 5]。

聚离子液体(Poly(ionic liquid)s)是指由离子液体单体聚合生成的,在重复单元上具有阴、阳离子基团的一类离子聚合物,兼具离子液体和高分子聚合物的优良性能^[6]。按照化学结构,聚离子液体通常可以分成以下几类:(1)聚阳离子型离子液体,即阳离子以共价键与聚合物主链相连,如咪唑阳离子、吡啶阳离子、季铵阳离子和季磷阳离子聚离子液体;(2)聚阴离子型离子液体,即阴离子以共价键与聚合物主链相连,如磺酸根阴离子、磷酸根阴离子、亚胺阴离子聚离子液体;(3)两性型聚离子液体,即是聚合物骨架中同时具有阴、阳离子基团的聚离子液体,阳离子和阴离子都通过共价键与聚合物主链相连^[5]。由于聚离子液体同时具备离子液体与聚合物的优点,并且克服了离子液体的流动性,因而近年来成为高分子科学领域研究的热点之一^[7~10]。常见研究有,通过对聚合物主链或者侧链上阴阳离子的设计和改变,来合成适合的聚合物电解质;通过在聚离子液体主链或侧链上引入具有催化活性的官能团或聚离子液体改性方法制备高性能催化剂,也可作为载体材料负载反应物、催化剂或者底物;利用聚离子液体具有特定官能团时与气体具有选择性的溶解气体类似的相互作用,作为吸收剂和膜来分离目标气体。此外,聚离子液体还可应用于智能响应材料、抗菌材料、抗静电材料等领域。

1 聚离子液体的合成途径

聚离子液体的合成通常通过自由基引发聚合离子液体单体的方法实现。该方法适用单体种类多,聚

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.10.011

收稿:2015-06-08;修回:2015-06-17;

基金项目:国家杰出青年基金(No. 21425417)及国家自然科学基金(No. 21274101)资助;

作者简介:严锋,男,博士生导师,国家杰出青年基金获得者,主要从事离子液体与离子聚合及其在能源器件、功能高分子材料等领域的研究工作;

* 通讯联系人, E-mail: fyan@suda.edu.cn.

合反应温和易控。当然,随着研究深入发展,其它更为新颖的聚合方法也被初步引入用于合成聚离子液体,如可逆加成-断裂链转移聚合、开环易位聚合、原位聚合、环化聚合、脱氢偶联聚合等^[6, 8, 11, 12]。与离子液体合成方法类似,人们可以通过对聚离子液体的阴阳离子的组合及整体分子结构的设计,合成结构各异、功能多样的聚离子液体。

1.1 聚阳离子型离子液体的合成

聚阳离子型离子液体是目前研究较多的聚离子液体类别,通常是由含可聚合官能团的阳离子基团以共价键形式与分子主链相连而成。以咪唑盐聚离子液体为例,其合成主要有两条路径,在聚合前(单体)进行阴离子交换或者在聚合后(聚合物)实现阴离子交换(见图 1)。例如,Texter 课题组使用微乳液聚合方法合成了聚离子液体凝胶。进而通过阴离子交换,制备了具有溶剂响应性的多孔聚合物材料^[13]。Mecerreyes 等制备并聚合了 1-乙基-3-丁基咪唑溴化物和氯化物,并与 PF_6^- 、 BF_4^- 、 CF_3SO_3^- 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$ 等阴离子进行交换,以此调节聚合物的亲疏水性的目的^[14]。

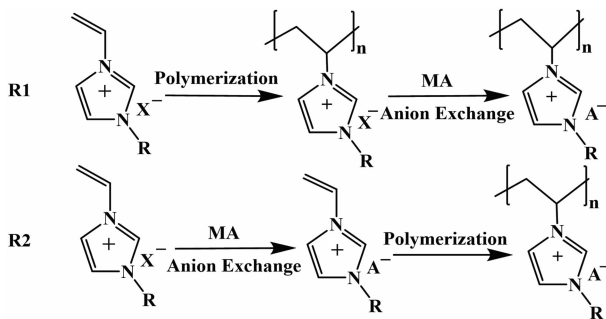


图 1 咪唑盐聚离子液体的常规合成路径

Figure 1 General synthetic routes of poly(ionic liquid)s

1.2 聚阴离子型离子液体的合成

聚阴离子型离子液体是聚合物骨架中阴离子部分以共价键形式与分子链相连,阳离子部分以离子键形式与阴离子相连的聚离子液体。严锋课题组将 1-甲基咪唑与丙烯酸胺-2-甲基丙烷磺酸以摩尔比 1:1 冰浴条件下反应,制备得淡黄色液体,即丙烯酸胺-2-甲基丙烷磺酸-甲基咪唑离子液体(AMPS-IL)。继而与苯乙烯、丙烯腈光引发共聚成膜,得到聚离子液体态的质子交换膜。再将其在 1M HCl 溶液中浸泡 24h 后,得到酸态的质子交换聚合物膜(见图 2)^[15]。

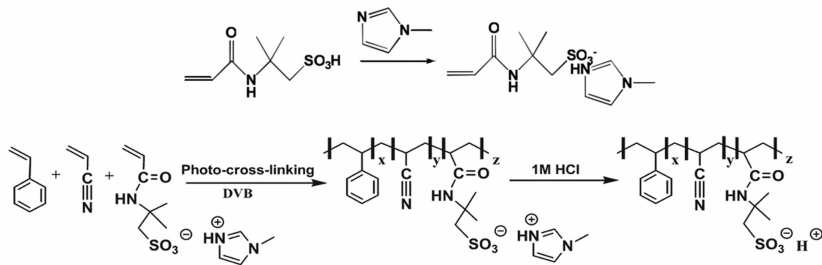


图 2 聚阴离子型离子液体的合成示意图^[15]

Figure 2 Schematic Reaction Route for the Preparation of PAMPS-Based Membranes^[15]

1.3 聚两性型离子液体的合成

聚两性型离子液体是聚合物骨架中同时具有阴阳离子基团的聚离子液体,阳离子和阴离子均共价键形式与分子链相连。相较于聚阳离子型离子液体和聚阴离子型离子液体而言,聚两性型离子液体研究较少。较为经典的合成路径有 Ohno 课题组的相关报道^[16]。Ohno 等首先以咪唑盐与有机硼熔盐、有机锂试剂反应合成了硼酸盐型两性离子型化合物 BZ/LiTFSI(见图 3a),得到的 BZ/LiTFSI 在 50℃下离子电

导率达 $3 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 且室温下锂离子迁移数为 0.69。进一步工作将 1,3-二羟基乙基咪唑溴化物与 9-硼双环[3.3.1]壬烷氢化锂脱氢偶联反应, 继而与双三氟甲烷磺酰亚胺锂进行阴离子交换, 得到聚两性型离子液体(见图 3b)。该聚两性型离子液体具有良好的离子导电性能和较强的机械性能。

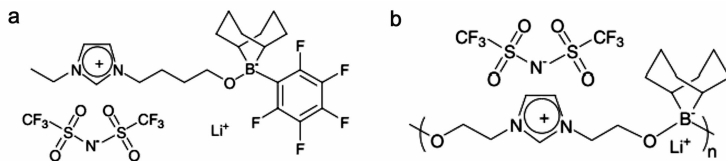


图 3 两性离子型化合物(左)与聚两性型离子液体(右)的结构^[16]

Figure 3 Structure of borate-type zwitterion (BZ/LiTFSI) and Polymerized zwitterion containing LiTFSI^[16]

2 聚离子液体的性质与应用

随着组成结构的变化, 聚离子液体可以以固体、液体或凝胶状软物质形式存在, 多数情况下以固态为常见, 可加工, 且耐久, 具有良好的化学相容性。与非离子型聚合物相比, 聚离子液体突显了优异的离子导电性、化学稳定性、不易燃烧等特性。但由于离子基团被固定在聚合物链上后, 离子流动性降低, 玻璃化转变温度升高, 导致其粘度增大、电导率相应有所下降^[8]。实际应用中, 可以通过增加载体离子浓度或者改变电解液结构来增加离子流动性等方法来提高聚离子液体电导率^[17]。

聚离子液体材料的亲水/疏水性质的灵活可变调控, 突显其在功能高分子材料领域的重要地位。研究人员可以通过基团的交换嫁接, 调控材料这一性质, 以满足不同功能需要。通常, 交换 TFSI⁻、PF₆⁻、SCN⁻ 等憎水性阴离子和增加侧链烷基链的长度可以制备疏水性的聚离子液体; 反之, 引入卤素、羟基、羧基和聚氧乙烯等极性基团则有助于提高聚离子液体的亲水性。亲疏水性的控制, 在聚离子液体自组装、表界面及智能相应材料应用方面显得尤为重要。

聚离子液体上述特性使其在固态电解质、聚电解质膜、智能响应材料、碳材料及纳米杂化材料、电化学储能和催化等领域得到初步的研究应用, 并展示了广泛的应用前景。

2.1 (准)固态电解质及阴离子交换膜材料

聚离子液体特定的结构决定其在染料敏化太阳能电池及燃料电池等方面具有潜在应用前景。通过在分子结构设计时选择不同的阴阳离子, 合成具有较高离子电导率的聚合物电解质。Ohno 首次合成了聚环氧乙烷离子液体, 研究发现阴离子为 TFSI⁻ 时的聚合物在 30℃ 时电导率可达到 $1.2 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ^[18]。继而, Ohno 等^[19] 又合成了一系列聚离子液体, 研究了咪唑阳离子位置, 空间构型和阴离子种类对电导率的影响, 以此发现聚离子液体作为固态电解质应用于电化学领域的巨大潜力。聚合物可在液体电解质中形成三维网络结构, 进而固化、控制宏观流动性。较之于传统液态电解质, 固态电解质式电化学器件具有不易泄漏、安全性好的优势, 且聚合物(准)固态电解质可配合电极材料加工成所需形状, 利于器件向小型化、柔性化、薄型化趋势发展, 更接近实际应用。聚离子液体型的(准)固态电解质由于具备聚合物的机械性能与可加工性, 以及高电导率的优势, 是应用于(准)固态电解质的理想材料。

Manca 课题组合成了四种乙基咪唑类离子导电聚合物, 得到的最高光电转换效率有 5.73%, 相当于液态电解质的 85%, 存放了 500 天后, 仍然具有较好的效率, 体现出了良好的稳定性^[20]。严锋课题组通过合成光化学稳定的聚离子液体聚(1-丁基-3-乙基咪唑溴化盐[PBVIm][Br])和聚(1-丁基-3-乙基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐[PBVIm][TFSI]), 并溶解于室温离子液体制备了完全不含传统有机溶剂的离子液体/聚离子液体准固态电解质^[21], 应用于染料敏化太阳能电池。研究发现, [PBVIm][TFSI]基凝胶电解质的电池光电转换效率达到 4.4%, 并呈现出优良的电池稳定性。将 1-甲基-3-(三乙氧基硅丙烷)咪唑氯(TMICl)离子液体表面修饰的 TiO₂ 纳米粒子引入离子液体/聚离子液体准固态电解质中, 通过高斯

机理来改善电解质的电导率和 I_3^- 的扩散系数,来提高电池的短路电流、开路电压,电池光电转换效率可以被进一步提升到 5.26%。此后,严锋课题组又设计合成了双咪唑盐阳离子聚离子液体 Poly[BVIm][HIm][TFSI]和单咪唑盐阳离子聚离子液体 Poly[BVIm][TFSI](见图 4)。实验发现,双咪唑盐阳离子聚离子液体比单咪唑盐阳离子聚离子液体具有更高的热分解温度。这种热稳定性的差异主要是由于双阳离子聚离子液体比单阳离子聚离子液体具有更高的电荷密度。这种离子小的位移振动可以抑制聚离子液体的分解。Poly[BVIm][HIm][TFSI]具备的更高的热稳定性更有利于该种聚电解质在高温 DSSC 中的应用。因此进一步将聚离子液体加入到离子液体液态电解质中,形成不含有有机溶剂的凝胶电解质。对电解质的电导率和 I_3^-/I^- 扩散系数进行了测定,双咪唑盐阳离子聚离子液体比单咪唑盐阳离子液体的电导率和扩散系数要高,接近于离子液体液态电解质。双咪唑盐阳离子聚离子液体较高的扩散速率有利于染料分子再生和电荷的传输,使得 Poly[BVIm][HIm][TFSI]基电解质具有更高的短路电流。另外,咪唑环阳离子上的大 π - π 结构也有利于电池中电荷的传输。双咪唑盐阳离子聚离子液体可以在液态离子液体中形成一种聚离子液体纳米通道,有利于 I_3^-/I^- 在电解质中扩散移动,提高 DSSC 的性能。电池的稳定性测试显示, Poly[BVIm][HIm][TFSI]的凝胶电解质电池能更好地抑制离子液体电解质的泄露,从而呈现出优良的稳定性^[22]。

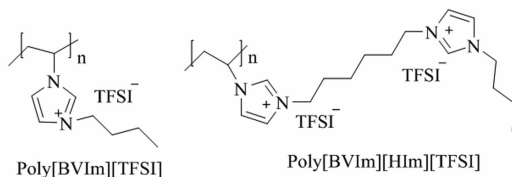
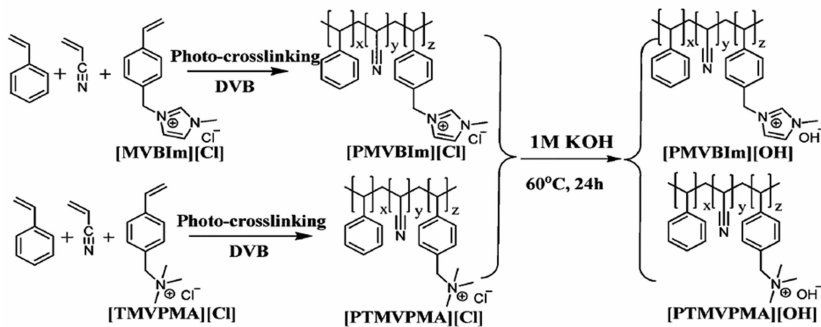


图 4 基于单咪唑阳离子(左)与双咪唑阳离子(右)的聚离子液体结构^[22]

Figure 4 Structure of the mono-and bis-imidazolium based PILs^[22]

严锋课题组将咪唑盐离子液体单体与丙烯腈、苯乙烯通过原位聚合的方法制备了基于咪唑盐离子液体的碱性阴离子交换聚合物膜,避免了传统季铵盐类阴离子交换膜制备中的氯甲基化过程^[23]。该阴离子交换聚合物膜显示良好的电导率和热稳定性,并且化学交联剂的引入极大地提高了聚合物膜的抗张强度和弹性模量,从而增强了碱性阴离子交换膜的尺寸稳定性。严锋课题组通过原位光引发聚合、离子交换合成了基于咪唑盐阳离子和季铵盐阳离子的碱性阴离子交换膜(见图 5),控制单体的质量比使两种膜具有相同的理论离子交换容量(IEC),系统地比较了两种碱性阴离子交换膜的性能。[PMVBIm][OH]和[PTMVPMA][OH]膜的热稳定性相似,均具有较好的稳定性,且导电性良好,在 30℃ 下能够达到 $10^{-2} S \cdot cm^{-1}$,这些性能都能满足燃料电池的基本要求。但是[PTMVPMA][OH]在 60℃ 下,1M KOH 溶液中浸泡一段时间后,电导率有较大下降,而[PMVBIm][OH]电导率下降值较小。这是因为咪唑具有 π 共轭结构降低了其电子云密度,弱化了与 OH^- 的反应能力,从而改善了咪唑的化学稳定性^[24]。

严锋等合成了基于双咪唑盐离子液体的碱性阴离子交换聚合物膜。当离子液体单体含量为 40% (wt)时,膜的电导率能够达到 $10^{-2} S/cm$ (90℃ 下),在 1M KOH 溶液中(60℃)浸泡 30 天后,其电导率没有明显下降,显示了良好的耐碱稳定性^[25]。然而,咪唑盐阳离子上的取代基团对其耐碱性影响很大。在对一系列 C2-位上含有取代基团(甲基、异丙基和苯基)咪唑盐单体及其均聚物的耐碱性研究时,发现取代基的空间位阻效应,供电子效应以及 σ - π 超共轭效应都能够提高咪唑阳离子的耐碱性。其中, σ - π 超共轭效应对其耐碱性的影响最为明显^[26]。进一步的研究工作合成了一系列 N3-位含有不同取代基的咪唑盐和季铵盐聚合物并测试了其耐碱性,结果表明,异丙基取代的咪唑盐阳离子比季铵盐具有更优异的耐碱稳定性,归因于异丙基产生的供电子效应^[27]。将研究思路转移到基于吡咯烷阳离子的离子聚合物的稳定性研究上,实验发现,基于[EMPy]⁺的阴离子交换膜的电导率的下降小于同等测试条件下[PDMPy][OH],[PBenMPy][OH]和[PVTMA][OH]阴离子交换膜的电导率下降,证明了[PEMPy][OH]阴离子交换膜比[PVTMA][OH]阴离子交换膜更加耐碱^[28]。

图 5 碱性阴离子交换膜制备示意图^[24]Figure 5 Reaction scheme for the preparation of anion-exchange membranes^[24]

2.2 智能响应型高分子材料

智能响应型高分子材料是智能材料的重要组成部分。通过分子设计和有机合成过程,赋予材料生物体的高级功能。该类材料在外界环境因素(如温度、pH、光、溶剂、离子强度等)的刺激下,导致自身物理或化学性质(如形状、相态、表面能、反应速率、渗透速率、自修复或识别性能等)的变化。有些材料可同时两种或两种以上的刺激做出响应。这类环境敏感型的高分子材料在生物医学、药物控制释放、基因载体、纳米粒子以及纳米反应器等众多领域具有广阔的应用前景。

2.2.1 温度响应型高分子材料 温度响应型高分子材料的化学结构特点在于一定比例的亲水性基团和疏水性基团保持适当的平衡,温度的变化影响这些基团与溶剂的分子内、分子间的相互作用,从而导致材料在溶剂中的溶解度变化。双亲性聚离子液体能够通过自组装形成形态各异的聚集体(如凝胶、胶束、囊泡等),从而制备温度响应性材料。Yuan 等以 ATRP 方法成功将 *N*-异丙基丙烯酸酰胺接枝到聚离子液体纳米粒子表面,得到了具有温度响应性和离子强度响应性的粒子 NP-*g*-PNIPAM^[11]。在高离子强度的溶液中, NP-*g*-PNIPAM 粒子具有较高的胶束稳定性。Xiong 等通过一步法交联共聚制备了基于咪唑离子液体的纳米凝胶(CLPN),在未添加表面活性剂或其它稳定剂的条件下,该纳米粒子可以在选择性溶剂中稳定的存在,且不发生沉淀。CLPN 纳米粒子在甲醇中具有温敏性,通过改变温度可以实现纳米凝胶和宏观凝胶间的可逆相转变^[29]。Ritter 课题组研究了聚离子液体和 β -CD 的包合作用,发现[PVBIm][TFSI]和 β -CD 的包合物在水溶液中具有下限共溶温度(LCST)效应(见图 6),当加热温度至 45℃时,溶液突变浑浊,而冷却至室温,浊液则恢复为澄清透明。该过程因加热, TFSI⁻ 从 β -CD 空腔中脱出, [PVBIm][TFSI]不溶于水而沉淀出来形成浊液;冷却后, [PVBIm][TFSI]重新形成主客体包合物,从而提高了在水中的溶解度^[30]。

2.2.2 pH 响应型高分子材料 在 pH 条件发生变化的情况下, pH 响应型高分子材料能够发生尺寸、形状、颜色等性质变化。基于聚离子液体的改性聚合物亦可用于制备 pH 响应型材料。Zhao 等将咪唑盐聚离子液体和聚丙烯酸的混合物浇筑成膜,经与氨水或 NaOH 溶液反应得到纳米多孔聚离子液体薄膜。该薄膜材料在水溶液或有机溶液中能稳定存在,具有快响应和高灵敏度等特点^[31]。严锋等将离子液体单体 3-丁基-乙基咪唑溴与丙烯酸酯引发聚合成膜,并将所得薄膜分别与甲酚红(CR)、溴甲酚绿(BG)、溴百里酚蓝(TB)、甲基橙(MO)有机染料进行阴离子交换,制备了具有 pH 指示功能的响应性薄膜(见图 7)^[32]。实验研究表明,聚离子液体薄膜在水溶液和有机溶液中均具有良好的 pH 响应性,并可多次重复利用。

2.2.3 光响应型高分子材料 偶氮化合物中的偶氮基团具有特殊的光学活性,将偶氮基团与离子液体结合,可以通过光致变色基团的光响应来可逆地调变离子液体的物理化学性质,从而拓宽离子液体的应用范围。He 等在 1-乙基咪唑上修饰偶氮苯基团,通过自由基聚合得到具有光响应性的聚离子液体。聚合物热稳定性、溶解性良好,具有优良的光致变色(异构)性能,在光作用下能够实现聚离子液体的物理化

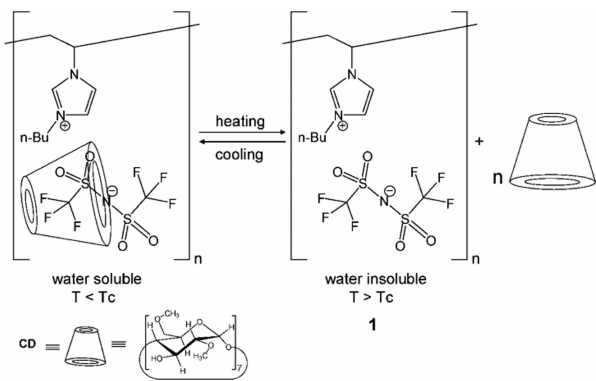


图 6 [PVBIIm][TFSI]在水溶液中的 LCST 效应
Figure 6 Pseudo-LCST behavior of [PVBIIm][TFSI]

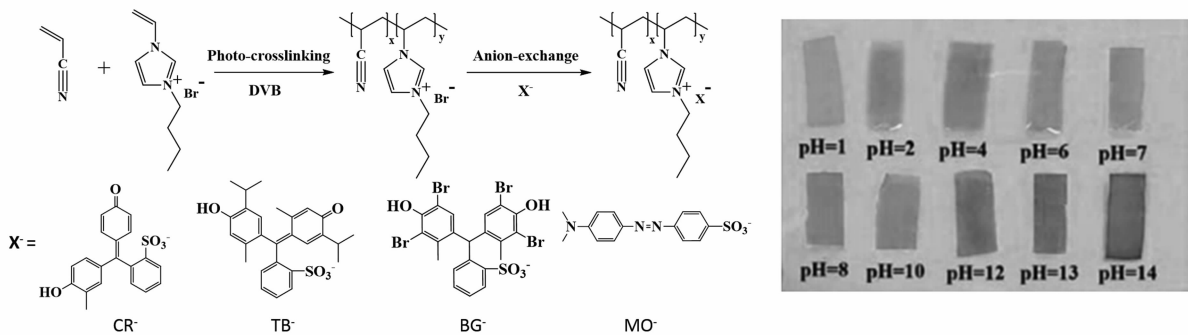


图 7 PH 响应膜的制备及聚离子液体-甲酚红聚合物膜的 pH 响应性图^[32]
Figure 7 Preparation of plastic pH-responsive membranes and indicating pictures of PIL-CR membranes at varied pH values^[32]

学性质如紫外可见吸收光谱和电导率的可逆变化,为光存储材料和光电材料的开发提供了理论基础。

聚离子液体的一个特性是可以通过离子交换法改变聚合物的性质,制备功能高分子材料。例如,通过离子交换法将偶氮苯阴离子基团与聚离子液体相结合,得到的聚离子液体不仅具有良好的导电性还具有偶氮苯基团的光敏性能,从而拓宽了离子液体的应用范围。Lu 等使用离子自组装聚合离子液体和偶氮染料甲基橙,合成了聚(1-乙基-4-乙烯吡啶溴)/甲基橙(MO)光敏超分子材料(见图 8)^[33]。该材料长程有序,呈现周期为 2.7nm 的纳米层状有序结构。且光响应迅速,双折射数值达 0.067,光诱导各向异性稳定性好。该项工作证实离子键合材料具有优良的光敏性能,有望用于光学和液晶显示材料领域^[33]。

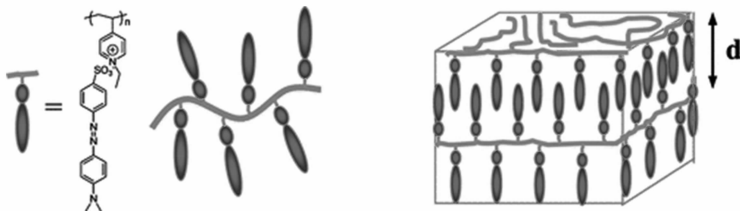


图 8 聚离子液体/甲基橙液晶聚合物结构图^[33]
Figure 8 Schematic representation of the layered architecture obtained from PILMO complexes^[33]

2.2.4 溶剂响应型高分子材料 近年来,基于环糊精(CDs)等大环主体的超分子聚合物因其具有独特的分子结构和物理化学性质得到了广泛而深入的研究。具有选择性的主客体包合作用可以用来制备非传统型智能软材料。严锋等将离子液体单体(含疏水性阴离子 TFSI⁻)与丙烯酸共聚得到聚离子液体凝

胶(PDVA),通过在相同实验条件下研究 PDVA 凝胶在水溶液和 β -CD 溶液中的溶胀行为考察了具有疏水内腔和亲水外壁的环状低聚糖分子 β -CD 和疏水性阴离子 TFSI⁻ 的包合作用。实验结果发现,随着疏水性单元[VBIM][TFSI]的摩尔分数从 11mol% 增至 20mol%,吸水率从 51% 下降到 33%。然而,[PVBIM][TFSI]的疏水作用可以成功地被 β -CD 溶液抑制。PDVA 凝胶在 β -CD 溶液中的吸水率高于在水中的吸水率。由于 β -CD/TFSI⁻ 包合物诱导的疏水-亲水的转变导致了聚合物凝胶中的 PIL 疏水性链段转变为亲水性的,因此它可以吸收更多的水进入 PDVA 凝胶。PDVA 凝胶的溶胀实验结果为实现 β -CD/TFSI⁻ 主客体作用驱动的形状记忆效应提供了可能。进一步实验将样品在 85℃ ($>T_g$:78℃) 下加热并使其机械形变(见图 9),冷却凝胶至 T_g 以下,聚合物链被固定导致样品拥有了一个固定的临时形状。然后将 PDVA 凝胶分别浸入水溶液和 β -CD 溶液中,PDVA 凝胶在水溶液中显示不透明的外观特征。此外,该凝胶只发生轻微的溶胀,在水中 24h 基本保持了原有的扭曲形态。相反,PDVA 凝胶在 β -CD 溶液中快速溶胀。凝胶最初的直线形状可以在 6h 内得以完全恢复(长度从 1cm 还原为 3.5cm),显示出形状记忆效应。由于 TFSI⁻ 和环糊精发生主客体作用形成了亲水性的包合物,聚离子液体由疏水聚合物变为亲水性聚合物凝胶,形变后的凝胶通过吸收水分使凝胶的网络结构松弛而快速恢复其初始形态^[34]。

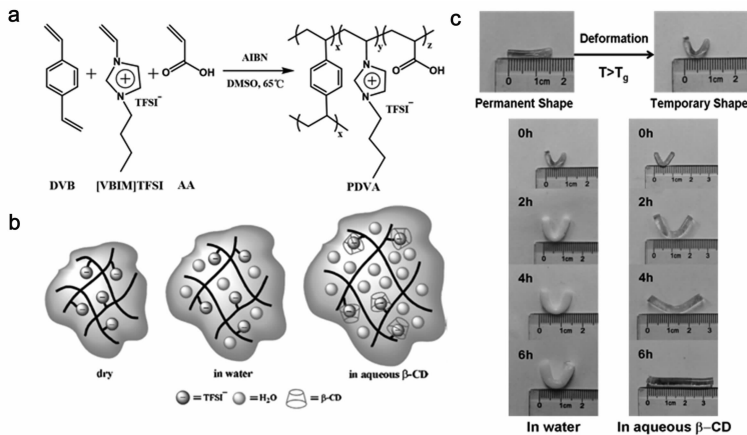


图 9 a. 聚离子液体凝胶 PDVA 的合成路径;b. β -CD 诱导的主客体作用导致疏水-亲水的转变;
c. 在 85℃ 加热变形及其形状记忆行为^[34]

Figure 9 a. General synthetic route for PDVA gels; b. Schematic illustration of PDVA gels immersed in water and aqueous β -CD solution, respectively. A hydrophobic-to-hydrophilic transition of PDVA gel took place induced by hostguest interactions with β -CD; c. PIL rod gels be heated and twisted at 85℃ and their therelaxation progresses in water and aqueous β -CD, respectively^[34]

2.2.5 氧化还原刺激-响应型高分子材料 在主客体体系中,主体有选择性地识别客体并以微观结构的作用力与客体配位形成化合物。要实现其在宏观结构的表现则需在设计材料时考虑其宏观表现。严锋等将离子液体单体与丙烯腈、丙烯酸共聚得到聚离子液体薄膜载体,继而分别在薄膜表面接枝主体分子(β -CD)和客体分子(二茂铁)。所合成聚离子液体膜在机械外力作用下可实现“搭扣”式的紧密结合。二茂铁和环糊精分子间的主客体作用可通过化学氧化还原加以调控。离子液体官能团的引入使得该薄膜“搭扣”还可通过电化学氧化还原进行调控^[35]。

2.3 聚离子液体基碳材料及聚离子液体改性碳材料

纳米碳材料在电子传导能力和吸附能力等方面都具备常规材料无法比拟的优势,而多孔碳材料因具有高比表面积、高孔隙率、良好的导电性和导热性、可调控的孔径和表面性能,在催化剂、催化剂载体、超级电容器、吸附剂和气体储存等领域有广泛应用^[36~39]。目前基于聚离子液体在碳材料方面的应用主要有以下两大途径:(1) 利用聚离子液体的分子可设计性,引入氮、硫、磷、硼、钼、铁等杂元素,制备单掺杂或者多掺杂的纳米碳材料,丰富碳材料的活性位点种类或增加电化学有效活性面积;(2) 将具有良好的

热稳定性,较高的离子导电性,出色的离子交换能力的聚离子液体,与纳米碳材料结合制备高性能的纳米杂化材料,具有改性互补的作用。

研究人员对高温碳化含氰基离子液体时发现,离子液体在 300℃ 时呈现液-固中间态,400℃ 则完全以固态形式存在。咪唑环和氰基之间以环化缩合反应形成具有吡啶类网状结构的碳材料,该项工作很好地提供了高温碳化氰基离子液体的机理解释^[40]。严锋等以离子液体 1-甲基-3-丁基咪唑二氰胺盐为前驱体制备氮掺杂多孔碳材料,组装超级电容器电极。该超级电容器具有良好的电化学性能^[41]。Yuan 等采用聚离子液体为前驱体,以 FeCl_2 为催化剂,900℃ 高温碳化制备高导电性、石墨化介孔碳材料^[42]。金属盐 FeCl_2 的介入,催化生长厚度在 5~20nm 石墨化片层状纳米结构碳材料,避免了模板剂的使用。由于聚合物骨架的非流动性级二氰胺阴离子的作用,该聚离子液体碳产率可达 29.7%,而聚离子液体中含有的杂原子,使得碳材料本身具有杂原子基团,在催化、超级电容器、锂离子电池等电化学领域具有较好的应用前景。

严锋课题组通过一步法无模板热解 1-丁基-3-乙基咪唑溴离子液体与丙烯腈的共聚物(PBA)。将合成的共聚物与氯铂酸($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)通过阴离子交换生成 $[\text{PBA}][\text{PtCl}_6]$,高温碳化制备相应氮掺杂 C/Pt 纳米杂化材料。研究发现,Pt 纳米粒子高度分散在氮掺杂的碳材料表面和电化学表面较高的电子转移速率等因素,使得 C/Pt 纳米杂化材料在甲醇催化氧化反应过程中具有较高的活性和稳定性。此外,氮掺杂的碳材料增加了碳材料的碱性度,氮元素位点上提供了孤对电子,同时增加了吡啶类官能团对 Pt 的电子授予能,对该材料的甲醇催化氧化反应活性和稳定性的提高起到了重要作用^[43]。Guo 等以 SiO_2 纳米粒子为模板剂,表面原位聚合接枝聚离子液体。经高温碳化后去除模板剂,制得纳米空心碳球体(见图 10)。该空心碳球展示了良好的导电性,高比表面积和孔隙率^[44]。Balach 等使用类似的方法制备氮元素掺杂的空心碳球。并将 Fe_2O_3 纳米颗粒负载于该碳材料上,应用于锂离子电池电极材料。在 0.1A/g 的充放电速率下,碳基复合材料具有较高的可逆容量(1120mAh/g)^[45]。

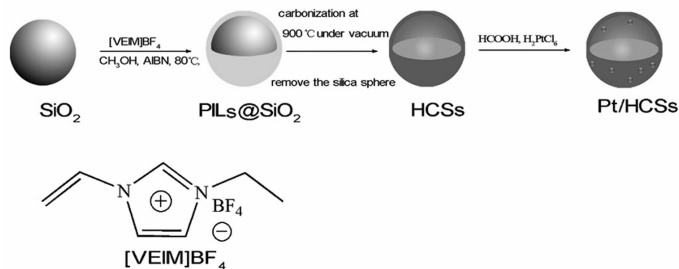


图 10 模板法制备碳纳米空心球及负载 Pt 纳米粒子示意图^[45]

Figure 10 Preparation pathway of the HCSs and Pt/HCSs nanocomposites^[45]

聚离子液体已被用来做催化剂载体,将其与相关碳纳米材料相结合,制备出具有较高活性的碳纳米杂化催化材料。Cheng 等利用热引发聚合 1-乙基-3-乙基咪唑四氟硼酸盐 $[\text{VEIMI}][\text{BF}_4]$ 离子液体,将聚合化的 $[\text{VEIM}][\text{BF}_4]$ 包覆在碳纳米管(CNTs)表面,通过阴离子交换将 $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ 引入,还原后得到 Pt/CNTs-PIL 纳米杂化材料(见图 11)。 $[\text{VEIM}][\text{BF}_4]$ 在碳纳米管表面引入了大量分布均匀的咪唑官能团,由于这些官能团和 PtCl_6^{2-} 间存在静电和配位作用,因此溶液中的 Pt 纳米粒子前驱体被均匀的吸附在 CNTs-PIL 表面对比实验发现,PIL 的引入明显减小了 Pt 纳米粒子的粒径及粒径分布,提高了粒子的均匀分散程度,并且比单纯的 Pt/CNTs 具有更高的电化学有效活性面积,在电化学催化甲醇过程中具有更大的峰电流、更负的正扫峰电位和起峰电位,展示了出色的电催化活性及稳定性^[46]。类似的,聚离子液体改性修饰的 PtSn/CNTs-PIL 催化剂对乙醇电催化氧化具有高的电化学活性面积和长期运行稳定性。

离子液体充当超级电容器的电解液具有很高的电化学窗口,从而能够获得较高的能量密度。然而,

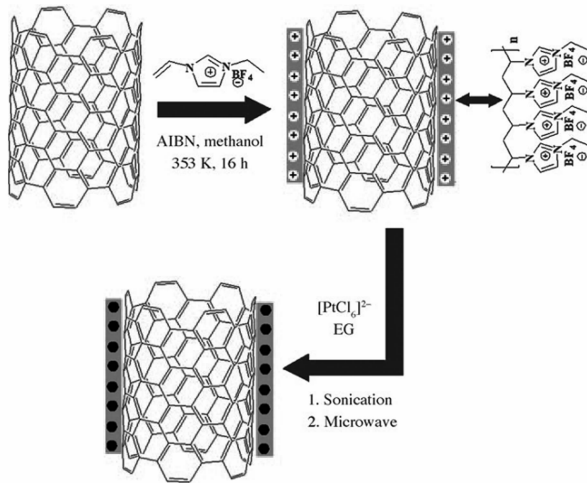


图 11 聚离子液体改性的 CNTs 和 CNTs/Pt 纳米复合材料的制备^[46]

Figure 11 Schematic diagram of the modification of CNTs with PIL and the preparation of Pt/CNTs-PIL nanohybrids^[46]

由于离子液体相对水系电解液而言,缺少与活性物质表面的浸润性,大大减小了超级电容器的比容量。为了解决这一问题,Suh 等研究使用聚离子液体对石墨烯表面进行改性(见图 12),增加与离子液体电解液的润湿性,电化学测试比容量达到 $187\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$,最大能量密度为 $6.5\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[47]。

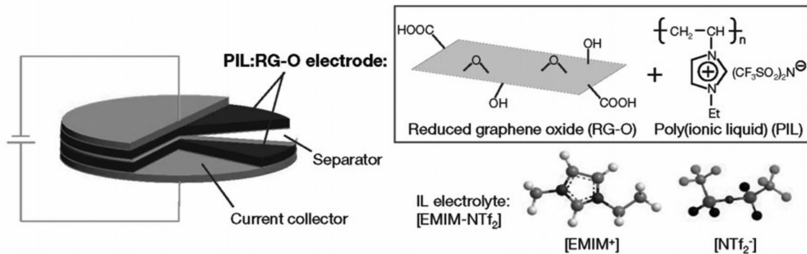


图 12 基于聚离子液体改性石墨烯活性材料及离子液体电解液的超级电容器制备示意图^[47]

Figure 12 Schematic diagram of the supercapacitor based on the PIL:RG-O electrodes and ionic liquid electrolyte (EMIM-NTf2)^[47]

2.4 其它方面的应用

聚离子液体在电化学、刺激响应性材料、碳材料等领域得到了较为充分的研究,近年来在其它方面聚离子液体也具有较为显著的研究成效,如气体吸附、抗菌材料等方面。申有青等合成了一系列咪唑盐离子液体单体和相应的聚合物,并进行 CO_2 气体的吸附研究,发现聚离子液体比相应的单体具有更高的 CO_2 吸收能力。且聚离子液体的吸收速率快,可通过改变压力进行可逆的吸收/解吸收过程。此外,聚离子液体对气体吸收具有很高选择性。深入研究发现,改变阴离子和阳离子上的取代基以及主链结构,能够改变聚离子液体的 CO_2 吸收容量。季铵盐类聚离子液体比咪唑盐类聚离子液体的 CO_2 吸收容量大很多,且季铵盐类聚离子液体与咪唑盐类聚离子液体具有同样快的 CO_2 吸收速率和可逆吸收/解吸收过程。但交联则会导致聚离子液体 CO_2 溶解度的下降。聚离子液体颗粒大小几乎不影响 CO_2 在聚离子液体中的吸收量,然而对 CO_2 在聚离子液体中的吸收速度存在影响^[48, 49]。Yu 等通过表面引发开环易位聚合在二氧化钛基底表面接枝聚离子液体刷,该材料在水溶液中能够稳定存在,比传统的氨基聚合物具有更显著的抗菌效果,且不论在光照或黑暗条件下,对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均表现出良好的抗菌性^[50]。

3 结 论

聚离子液体与离子液体一样可以通过阳离子和阴离子的设计组合,形成不同种类的聚离子液体,从而得到不同的结构,拥有各异的功能和用途。并且聚离子液体兼具聚合物的优良特性,近年来成为国内外研究的热点。其研究范围已从最早的导电聚合物到延伸拓展至电化学储能、催化、吸附、光学和与生物相关的领域。目前,研究热点主要集中在分子设计、组成-结构-性能关系,以及功能化应用。随着离子液体与聚离子液体理论研究的深入及应用技术的发展,需要按照离子液体与聚离子液体产品的结构和性能的需求进行精细设计,合成更多性能优异的新型功能离子液体与聚离子液体材料,丰富其基础化学理论,建立完整的研究体系,开发其潜在的应用前景。

参考文献:

- [1] Welton T. *Chem Rev*, 1999, 99:2071~2084.
- [2] Ohno H, Ito K. *Chem Lett*, 1998, 27:751~752.
- [3] Plechkova N V, Seddon K R. *Chem Soc Rev*, 2008, 37:123~150.
- [4] Smiglak M, Pringle J M, Lu X, Han L, Zhang S, Gao H, MacFarlane D R, Rogers R D. *Chem Commun*, 2014, 50:9228~9250.
- [5] Mecerreyes D. *Prog Polym Sci*, 2011, 36:1629~1648.
- [6] Green O, Grubjesic S, Lee S, Firestone M A. *Polym Rev*, 2009, 49:339~360.
- [7] Nishimura N, Ohno H. *Polymer*, 2014, 55:3289~3297.
- [8] Lu J, Yan F, Texter J. *Prog Polym Sci*, 2009, 34:431~448.
- [9] Yuan J, Antonietti M. *Polymer*, 2011, 52:1469~1482.
- [10] Fellinger T P, Thomas A, Yuan J, Antonietti M. *Adv Mater*, 2013, 25:5838~5855.
- [11] Men Y, Drechsler M, Yuan J. *Macromol Rapid Commun*, 2013, 34:1721~1727.
- [12] Yuan J, Mecerreyes D, Antonietti M. *Prog Polym Sci*, 2013, 38:1009~1036.
- [13] Yan F, Texter J. *Angew Chem Int Ed*, 2007, 46:2440~2443.
- [14] Marcilla R, Alberto Blazquez J, Rodriguez J, Pomposo J A, Mecerreyes D. *J Polym Sci Polym Chem*, 2004, 42:208~212.
- [15] Diao H, Yan F, Qiu L, Lu J, Lu X, Lin B, Li Q, Shang S, Liu W, Liu J. *Macromolecules*, 2010, 43:6398~6405.
- [16] Narita A, Shibayama W, Matsumi N, Ohno H. *Polym Bull*, 2006, 57:109~114.
- [17] Pohako-Esko K, Timusk M, Saal K, Lohmus R, Kink I, Mäeorg U. *J Mater Res*, 2013, 28:3086~3093.
- [18] Yoshizawa M, Ohno H. *Chem Lett*, 1999:889~890.
- [19] Hirao M, Ito K, Ohno H. *Electrochim Acta*, 2000, 45:1291~1294.
- [20] DeáGregorio G L, DeáMarco L. *Chem Commun*, 2012, 48:3109~3111.
- [21] Zhao J, Shen X, Yan F, Qiu L, Lee S, Sun B. *J Mater Chem*, 2011, 21:7326~7330.
- [22] Chen X, Zhao J, Zhang J, Qiu L, Xu D, Zhang H, Han X, Sun B, Fu G, Zhang Y. *J Mater Chem*, 2012, 22:18018~18024.
- [23] Lin B, Qiu L, Lu J, Yan F. *Chem Mater*, 2010, 22:6718~6725.
- [24] Qiu B, Lin B, Qiu L, Yan F. *J Mater Chem*, 2012, 22:1040~1045.
- [25] Qiu B, Lin B, Si Z, Qiu L, Chu F, Zhao J, Yan F. *J Power Sources*, 2012, 217:329~335.
- [26] Lin B, Dong H, Li Y, Si Z, Gu F, Yan F. *Chem Mater*, 2013, 25:1858~1867.
- [27] Gu F, Dong H, Li Y, Si Z, Yan F. *Macromolecules*, 2013, 47:208~216.
- [28] Gu F, Dong H, Li Y, Sun Z, Yan F. *Macromolecules*, 2014, 47:6740~6747.
- [29] Xiong Y, Liu J, Wang Y, Wang H, Wang R. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51:9114~9118.
- [30] Amajjahe S, Ritter H. *Macromolecules*, 2008, 41:3250~3253.
- [31] Zhao Q, Yin M, Zhang A P, Prescher S, Antonietti M, Yuan J. *J Am Chem Soc*, 2013, 135:5549~5552.
- [32] Guo J, Qiu L, Deng Z, Yan F. *Polym Chem*, 2013, 4:1309~1312.
- [33] Xiao S, Lu X, Lu Q. *Macromolecules*, 2007, 40:7944~7950.
- [34] Yuan C, Guo J, Yan F. *Polymer*, 2014, 55:3431~3435.
- [35] Guo J, Yuan C, Guo M, Wang L, Yan F. *Chem Sci*, 2014, 5:3261~3266.
- [36] Qian W, Sun F, Xu Y, Qiu L, Liu C, Wang S, Yan F. *Energy Environ Sci*, 2014, 7:379~386.

- [37] Stein A, Wang Z, Fierke M A. *Adv Mater*, 2009, 21:265~293.
- [38] Dai L, Chang D W, Baek J B, Lu W. *Small*, 2012, 8:1130~1166.
- [39] Ghosh A, Lee Y H. *Chem Sus Chem*, 2012, 5:480~499.
- [40] Lee J S, Wang X, Luo H, Dai S. *Adv Mater*, 2010, 22:1004~1007.
- [41] Qiu B, Pan C, Qian W, Peng Y, Qiu L, Yan F. *J Mater Chem A*, 2013, 1:6373~6378.
- [42] Yuan J, Giordano C, Antonietti M. *Chem Mater*, 2010, 22:5003~5012.
- [43] Pan C, Qiu L, Peng Y, Yan F. *J Mater Chem*, 2012, 22:13578~13584.
- [44] Bo X, Bai J, Ju J, Guo L. *J Power Sources*, 2011, 196:8360~8365.
- [45] Balach J, Wu H, Polzer F, Kirmse H, Zhao Q, Wei Z, Yuan J. *RSC Adv*, 2013, 3:7979~7986.
- [46] Wu B, Hu D, Kuang Y, Liu B, Zhang X, Chen J. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48:4751~4754.
- [47] Kim T Y, Lee H W, Stoller M, Dreyer D R, Bielawski C W, Ruoff R S, Suh K S. *ACS Nano*, 2011, 5:436~442.
- [48] Tang J, Tang H, Sun W, Plancher H, Radosz M, Shen Y. *Chem Commun*, 2005:3325~3327.
- [49] Tang J, Sun W, Tang H, Radosz M, Shen Y. *Macromolecules*, 2005, 38:2037~2039.
- [50] Ye Q, Gao T, Wan F, Yu B, Pei X, Zhou F, Xue Q. *J Mater Chem*, 2012, 22:13123~13131.

Design, Synthesis and Application of Poly(ionic liquid)-Based Functional Materials

QIAN Wen-jing, GUO Jiang-na, YAN Feng*

(Department of Polymer Science and Engineering, College of Chemistry, Chemical Engineering and Materials Science, Soochow University, Suzhou 215123, China)

Abstract: Poly(ionic liquid)s (or polymerized ionic liquids, PILs) are defined by the polyelectrolytes generated from ionic liquid monomers, with cations and anions in the repeating units. PILs combines the advantages of both ionic liquids and polymers. Researches work on designing and synthesizing the new and stable materials with specific functions based on the designability of PILs molecules. The functional PIL materials have been preliminarily applied in the fields of polymer chemistry, electrochemistry, energy and material science recently. This review introduces and discusses the new applications of poly(ionic liquid)s, including solid-state electrolyte, polyelectrolyte membrane, smart responsive materials, PILs/carbon hybrid materials, carbonaceous material derived from poly(ionic liquid)s and catalysis.

Key words: Poly(ionic liquid)s; Solid-state electrolytes; Modification; Carbon materials; Smart responsive