

3 种氯铝酸离子液体的密度、黏度和电导率的研究

郑勇, 郑永军, 田大勇, 王振, 侯绍刚

(安阳工学院 化学与环境工程学院, 河南 安阳 455000)

摘要:合成了 3 种典型的氯铝酸离子液体,通过高精度振动管密度计、自动落球式微量黏度计、电导率仪对体系的密度、黏度和电导率进行了系统测定.所有实验值与经验公式吻合,并获得了相应的拟合参数.在此基础上,采用理论计算方法进一步研究了离子液体的构效关系.结果证明,氯铝酸离子液体具有较大的密度、较低的黏度和较高的电导率.阳离子上碳链的增长降低了分子的对称性,不利于离子的紧密堆积,从而使密度减小.另一方面,当阴阳离子间相互作用和氢键增强时,离子液体的黏度随之升高,电导率降低.

关键词:离子液体;氯铝酸;密度;黏度;电导率

中图分类号:O645.4;O642.5

文献标志码:A

离子液体是一类新型的低温介质,一般由有机型阳离子和常规阴离子构成,属于离子晶体.离子液体普遍具有较低的熔点,许多甚至低于室温,因此也被称为室温熔盐.归功于特殊的结构和出色的物理化学性质,离子液体已被广泛应用于电化学、催化、萃取和有机合成等方面^[1-2].第一代离子液体诞生在 20 世纪 50 年代,主要源自于有机型氯盐和氯化铝之间的混合反应^[3].研究表明,该体系是一种新型低温熔盐,即氯铝酸离子液体.当氯化铝的摩尔分数在 0.50~0.66 的范围内增大时,体系中可生成大量的 Lewis 酸性氯铝酸型阴离子^[4].当摩尔分数达到 0.66 时,氯铝酸阴离子的主要存在形式为 $[Al_2Cl_7]^-$.由于较强的 Lewis 酸性和结构可调节性,氯铝酸离子液体经常作为催化剂和电解质用于化学反应中.目前,国内外使用的此类离子液体普遍含有咪唑型阳离子,其稳定性较强,反应性能较为优越.虽然氯铝酸离子液体已得到了广泛应用,但人们对于该体系的密度、黏度、电导率等物化性质及其构效关系的认识仍然较为有限,不利于有关研究的进一步发展.本文从上述背景出发,合成了 3 种典型的咪唑类氯铝酸离子液体:1-丁基-3-甲基咪唑氯铝酸盐($[Bmin][Al_2Cl_7]$)、1-丁基-2,3-二甲基咪唑氯铝酸盐($[Bdmin][Al_2Cl_7]$)和 1-己基-3-甲基咪唑氯铝酸盐($[Hmin][Al_2Cl_7]$).在此基础上,精确测定了体系在不同温度下的密度、黏度和电导率,系统分析了其变化规律.同时,结合理论计算结果,深入讨论了氯铝酸离子液体构效关系.

1 实验部分

1.1 实验材料与仪器

实验材料:N-甲基咪唑、1,2-二甲基咪唑、氯代正丁烷、氯代正己烷、乙酸乙酯和无水氯化铝均购于国药集团化学试剂有限公司,分析纯,所有试剂的质量纯度大于 99.00%.高纯铝,由北京有色金属与稀土应用研究所提供,质量纯度高于 99.99%.**实验仪器:**真空手套箱(Mikrouna, Universal),电化学工作站(辰华, CHI660D),元素分析仪(Elementar, Vario El cube),核磁共振波谱仪(Bruker, av-400 MHz),水份测定仪(Metrohm, 751 GPD Titrimo),高精度振动管密度计(Anton Paar, DMA 5 000),自动落球式微量黏度计(Anton Paar, AMVn),数字电导率仪(Mettler Toledo, FE30).

收稿日期:2018-12-23;**修回日期:**2019-01-21.

基金项目:国家自然科学基金(21406002);河南省科技攻关计划项目(182102210199);河南省高等学校青年骨干教师培养计划(2017GGJS175).

作者简介(通信作者):郑勇(1983-),男,河南安阳人,安阳工学院副教授,博士,研究方向为化学工程, E-mail: yzheng@ayit.edu.cn.

1.2 离子液体的制备

咪唑氯盐的制备:1-丁基-3-甲基咪唑氯盐([Bmin]Cl)、1-丁基-2,3-二甲基咪唑氯盐([Bdmin]Cl)和1-己基-3-甲基咪唑氯盐([Hmin]Cl)均由N-甲基咪唑或1,2-二甲基咪唑和相应的氯代烃反应制备^[5-7].在此基础上,获得的粗产物经乙酸乙酯反复萃取后减压蒸馏,最后置于真空干燥箱中干燥.

氯铝酸离子液体的制备:高纯氩气保护的手套箱中,将干燥的咪唑氯盐与无水氯化铝以物质的量之比1:2缓慢混合,在室温下搅拌2 h.然后将获得的溶液通过砂芯漏斗过滤,并采用电解方法去除其中的杂质.电解过程通过电化学工作站进行操作,阴阳极均为自制的铝电极,槽电压为1 V.

1.3 离子液体的表征

制备得到的氯铝酸离子液体通过核磁共振波谱仪(NMR)、元素分析仪和水份测定仪进行了表征.在NMR测试时,以氘代丙酮作为外标溶剂,表征结果如下:[Bmin][Al₂Cl₇].¹H NMR($\delta \times 10^6$):7.931(s,1H),6.997(d,1H),6.969(d,1H),3.858(t,2H),3.610(s,3H),1.599(m,2H),1.118(m,2H),0.697(m,3H).元素质量分数:C(21.72%),N(6.33%),H(3.39%),Cl(56.13%).水份的质量含量约为85 mg·kg⁻¹,该离子液体的质量纯度约为99.69%;[Bdmin][Al₂Cl₇].¹H NMR($\delta \times 10^6$):7.762(d,1H),7.749(d,1H),4.154(t,2H),3.792(s,3H),2.620(s,3H),1.692(m,2H),1.285(m,2H),0.906(t,3H).元素质量分数:C(23.62%),N(6.11%),H(3.70%),Cl(54.41%).水份含量约为73 mg·kg⁻¹,该离子液体的质量纯度约为99.72%;[Hmin][Al₂Cl₇].¹H NMR($\delta \times 10^6$):7.680(s,1H),6.731(d,1H),6.705(d,1H),3.564(t,2H),3.322(s,3H),1.294(m,2H),0.703(m,6H),0.241(t,3H).元素质量分数:C(25.39%),N(5.91%),H(4.02%),Cl(52.75%).水份含量约为68 mg·kg⁻¹,该离子液体的质量纯度约为99.75%.

上述测试结果验证了离子液体的结构,说明产物具有较低的水份含量和较高的纯度,可以满足后续实验测试的需要.

1.4 性质的测试

氯铝酸离子液体的密度通过高精度振动管密度计测定,密度的准确度为 5×10^{-6} g·cm⁻³,温度的准确度为 ± 0.01 K.黏度测试采用自动落球式微量黏度计进行,黏度的准确度为0.20%,温度的准确度为 ± 0.01 K.电导率通过电导率仪测定,准确度为 ± 0.50 %,温度的准确度为 ± 0.05 K.上述实验均在293.15~343.15 K的范围内进行.

1.5 理论计算

在密度泛函理论的基础上,离子液体的理论计算全部通过Gaussian 09软件包完成.所有离子对结构采用6-31++G(d,p)的基本设置,使用Becke-three-parameter-Lee-Yang-Parr(B3LYP)方法进行优化.经过相应层次的频率计算,得到的每个离子对优化构型都具有最稳定的结构和能量.在计算离子间相互作用能时,通过均衡校正方法对基组重叠误差进行了校正.

2 结果与讨论

2.1 氯铝酸离子液体的密度

如表1所示,氯铝酸离子液体在不同温度 T 下的密度 ρ 均位于1.253 400~1.340 883 g·cm⁻³的范围内.与其他常见的离子液体相比,此类体系具有相对较高的密度.在广泛调研文献的基础上,为了进一步检验结果的准确性,根据经验公式(1)^[8]对密度数据进行了拟合,并获得了拟合曲线,见图1.该公式为二次多项方程,常用于离子液体的黏度和温度之间关联性的研究,具有较强的可信性和适用性.

$$\rho = A + BT + CT^2, \quad (1)$$

在(1)式中, ρ (g·cm⁻³)和 T (K)分别为密度和温度, A (g·cm⁻³), B (g·cm⁻³·K⁻¹)和 C (g·cm⁻³·K⁻²)均为经验常数,其值及其对应的相关性系数 R^2 和标准差 S 列于表2.从上述图表中可以看出,所有数据与经验公式吻合较好,具有较高的拟合优度和较低的标准差.随着温度的升高,上述离子液体的密度均有序降低.这表明温度的升高加剧了分子的热运动,增大了离子的体积,导致单位体积内离子数量和质量的减少^[9].另一方面,氯铝酸离子液体的阳离子结构对体系的密度影响显著.在相同的温度下,不同离子液体之间

的密度由大到小顺序为:[Bmin][Al₂Cl₇],[Bdmin][Al₂Cl₇],[Hmin][Al₂Cl₇].可见,在阴离子相同时,咪唑阳离子上碳链的增长降低了离子液体的密度,使离子在空间内的分布变得更加松散.

表 1 氯铝酸离子液体在不同温度下的密度

Tab.1 The density ρ of chloroaluminate ionic liquids at different temperaturesg · cm⁻³

离子液体	293.15 K	303.15 K	313.15 K	323.15 K	333.15 K	343.15 K
[Bmin][Al ₂ Cl ₇]	1.340 883	1.331 806	1.322 868	1.314 007	1.305 206	1.296 477
[Bdmin][Al ₂ Cl ₇]	1.323 338	1.314 557	1.305 822	1.297 070	1.288 321	1.279 415
[Hmin][Al ₂ Cl ₇]	1.295 968	1.287 449	1.278 885	1.270 324	1.261 822	1.253 400

表 2 根据经验(1)式获得的氯铝酸离子液体的密度拟合参数

Tab.2 Fitted empirical parameters for the density of chloroaluminate ionic liquids based on Equation (1)

离子液体	$A/(g \cdot cm^{-3})$	$10^3 B/(g \cdot cm^{-3} \cdot K^{-1})$	$10^7 C/(g \cdot cm^{-3} \cdot K^{-2})$	R^2	$10^5 S$
[Bmin][Al ₂ Cl ₇]	1.642 19	-1.147 66	4.085 71	0.999 9	1.847 8
[Bdmin][Al ₂ Cl ₇]	1.568 28	-0.799 98	-1.216 07	0.999 9	4.350 2
[Hmin][Al ₂ Cl ₇]	1.558 99	-0.935 52	1.308 92	0.999 9	3.428 7

2.2 氯铝酸离子液体的黏度

在 293.15~343.15 K 下测得的氯铝酸离子液体的黏度 η 列于表 3,所有实验值处于 6.82~44.11 mPa · s 的范围内.根据文献调研和实践经验,离子液体的黏度普遍较高,室温附近时多为几十个到数百个 mPa · s.因此,相比之下,上述氯铝酸离子液体具有相对较低的黏度.在实验测试的基础上,黏度数据通过 Vogel-Fulcher-Tamman(VFT)经验公式进行了拟合^[10].VFT 公式主要用于描述熔盐体系在不同温度下的动力学行为和电导性,被广泛应用于离子液体的黏度、电导率的研究,能够揭示这些性质随温度的变化规律,是该领域最具代表性的理论方程之一.当用于描述离子液体的黏度时,VFT 公式(a)为 $\eta = \eta_0 \exp(B/(T - T_0))$,其中 η (mPa · s)和 T (K)分别为黏度和温度,经验常数 η_0 (mPa · s), B (K), T_0 (K)以及相关性系数 R^2 和标准差 SD 的数值列于表 4.如图 2 和表 4 所示,黏度数据对温度作图后的曲线与经验公式高度符合,可信度较高,拟合误差较小.当温度增大时,离子液体的黏度迅速降低,这说明温度的升高能够显著减弱离子液体分子之间的氢键、范德华力等相互作用,降低了流动阻力,使离子的扩散性和移动性增强.另一方面,温度相同时,氯铝酸离子液体的黏度大小顺序依次为:[Bdmin][Al₂Cl₇],[Hmin][Al₂Cl₇],[Bmin][Al₂Cl₇].结果表明,阳离子上碳链的增长提高了离子液体的黏度,特别是当咪唑环 2 位碳原子上的氢被甲基取代后,黏度的增加更为明显.在此情况下,离子的自由扩散和移动受到一定的阻碍,更不利于氯铝酸离子液体的流动.

表 3 氯铝酸离子液体在不同温度下的黏度 η Tab.3 The viscosity η of chloroaluminate ionic liquids at different temperatures

mPa · s

离子液体	293.15 K	303.15 K	313.15 K	323.15 K	333.15 K	343.15 K
[Bmin][Al ₂ Cl ₇]	22.54	16.73	12.87	10.17	8.23	6.82
[Bdmin][Al ₂ Cl ₇]	44.11	30.37	21.89	16.43	12.73	10.12
[Hmin][Al ₂ Cl ₇]	31.91	22.61	16.80	12.96	10.29	8.36

2.3 氯铝酸离子液体的电导率

在不同温度 T 下测定的电导率 κ 如表 5 所示,所有测试值介于 6.35 mS · cm⁻¹ 到 23.95 mS · cm⁻¹ 之间.为了进一步检验数据的可信度,通过 VFT 经验公式对氯铝酸离子液体的电导率进行了拟合,获得的拟合曲线见图 3^[11].当研究电导率随温度的变化关系时,VFT 公式(b)为 $\kappa = \kappa_0 \exp(-B/(T - T_0))$,其中 κ (mS · cm⁻¹)和 T (K)分别为电导率和温度,经验常数 κ_0 (mS · cm⁻¹), B (K), T_0 (K)以及相关性系数 R^2 和标准差 S 的计算结果列于表 6.从有关数据可以看出,电导率的测试值与经验公式基本一致,线性关系较好,拟合标准差较低.如图 3 所示,氯铝酸离子液体的电导率随温度的升高而迅速增大.该现象说明温度的升高不但加剧了分子的热运动,同时还降低了体系的黏度,从而增强了离子的传质和传导效率,使电导率显著提高^[12].另外,温度相同时,氯铝酸离子液体的电导率由大到小依次为:[Bmin][Al₂Cl₇],[Hmin][Al₂Cl₇],[Bdmin]

[Al₂Cl₇].此趋势表明,咪唑阳离子上碳链的增长不利于离子间的传质和传导.特别是当2位碳原子上的氢被甲基取代后,离子液体中的阴阳离子受到的空间阻力更大,阻碍了电荷的传递,使其电导性能减弱.

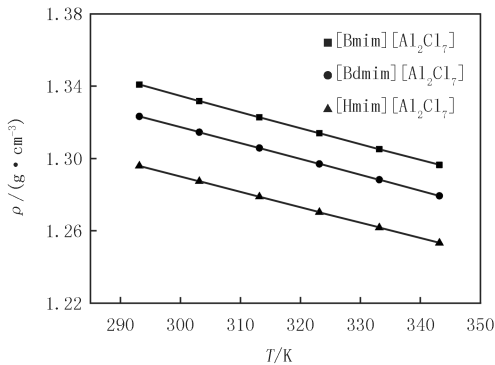


图1 氯铝酸离子液体在不同温度 T 下的密度 ρ 及拟合图

Fig.1 The density ρ of chloroaluminate ionic liquids at different temperatures T and the correlated fitted solid curves

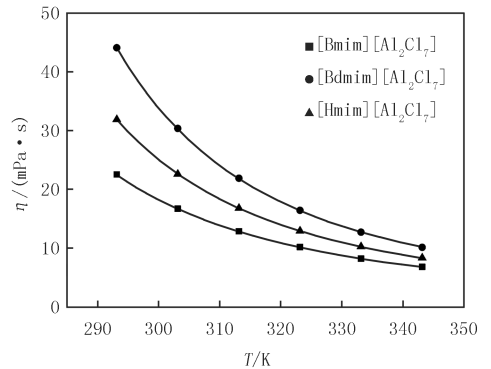


图2 氯铝酸离子液体在不同温度 T 下的黏度 η 及拟合图

Fig.2 The viscosity η of chloroaluminate ionic liquids at different temperatures T and correlated fitted curves

表4 根据 VFT 公式(a)获得的氯铝酸离子液体的黏度拟合参数

Tab.4 Fitted empirical parameters for the viscosity of chloroaluminate ionic liquids based on Equation VFT(a)

离子液体	$\eta_0/(\text{mPa} \cdot \text{s})$	B/K	T_0/K	R^2	S
[Bmin][Al ₂ Cl ₇]	0.174	745.4	139.8	0.999 9	0.009 1
[Bdmin][Al ₂ Cl ₇]	0.233	676.6	164.1	0.999 9	0.082 8
[Hmin][Al ₂ Cl ₇]	0.199	704.7	154.3	0.999 9	0.054 4

表5 氯铝酸离子液体在不同温度下的电导率 κ

Tab.5 The electrical conductivity κ of chloroaluminate ionic liquids at different temperatures $\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1}$

离子液体	293.15 K	303.15 K	313.15 K	323.15 K	333.15 K	343.15 K
[Bmin][Al ₂ Cl ₇]	8.03	10.51	13.44	16.61	20.08	23.95
[Bdmin][Al ₂ Cl ₇]	6.35	8.61	11.27	14.31	17.63	21.42
[Hmin][Al ₂ Cl ₇]	7.22	9.58	12.31	15.40	18.84	22.61

表6 根据 VFT 公式(b)获得的氯铝酸离子液体的电导率拟合参数

Tab.6 Fitted empirical parameters for the electrical conductivity of chloroaluminate ionic liquids based on Equation VFT(b)

离子液体	$\kappa_0/(\text{mS} \cdot \text{cm}^{-1})$	B/K	T_0/K	R^2	S
[Bmin][Al ₂ Cl ₇]	873.13	770.5	128.7	0.999 9	0.050 7
[Bdmin][Al ₂ Cl ₇]	832.51	733.5	142.7	0.999 9	0.031 8
[Hmin][Al ₂ Cl ₇]	855.08	760.3	133.8	0.999 9	0.002 8

2.4 氯铝酸离子液体的构效关系

为了进一步研究并分析氯铝酸离子液体的上述性质及其构效关系,通过理论计算方法获得了离子液体的分子优化结构,见图4.

根据实验数据和理论计算结果,与其他常见的 Cl⁻, Br⁻, [BF₄]⁻ 等阴离子相比,氯铝酸型离子 [Al₂Cl₇]⁻ 具有较大的体积和分子量,增加了单位空间内的物质质量.因此,在相同条件下,氯铝酸离子液体的密度普遍较高^[13].同时,咪唑阳离子上碳链的增长进一步降低了离子液体分子结构的对称性,使离子之间的堆积更为松散,增大了体系的摩尔体积,从而降低了体系的密度.例如,293.15 K 时,根据密度和分子量计算得到的氯铝酸离子液体摩尔体积大小依次为:[Hmin][Al₂Cl₇](362.08 cm³ · mol⁻¹), [Bdmin][Al₂Cl₇](344.01 cm³ · mol⁻¹), [Bmin][Al₂Cl₇](329.07 cm³ · mol⁻¹).可以看出,阴阳离子的结构对氯铝酸离子液体的密度都具有非常重要的影响.

众所周知,离子间相互作用,特别是氢键对离子液体的黏度影响较大.根据计算结果,氯铝酸阴离子较大的体积使电荷较为分散,降低了阴阳离子间的相互作用,致使体系具有相对较弱的氢键效应,黏度因此较低^[14].然而,随着阳离子上碳链的增长,尤其是当 2 位碳原子上的氢被甲基取代后,氯铝酸离子液体阴阳离子间的相互作用和氢键效应显著增强.如表 7 所示,氯铝酸离子液体分子优化结构中存在的氢键数量由多到少依次为: [Bdmin][Al₂Cl₇], [Hmin][Al₂Cl₇], [Bmin][Al₂Cl₇]. 这与黏度大小的顺序一致.这从构效关系上证明了氢键效应对离子液体黏度的重要影响.另外,碳链的增长和阳离子体积的增大容易降低离子的自由移动和扩散能力,使离子液体的黏度升高^[15].因此,阴阳离子的组成和空间结构是决定并影响氯铝酸离子液体内部相互作用及其黏度的基本因素.

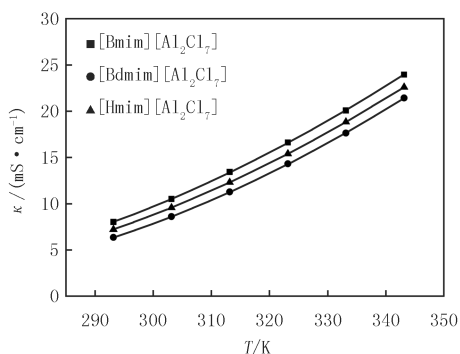


图 3 氯铝酸离子液体在不同温度 T 下的电导率 κ 及拟合图
Fig.3 The electrical conductivity κ of chloroaluminate ionic liquids at different temperatures T and the correlated fitted curves

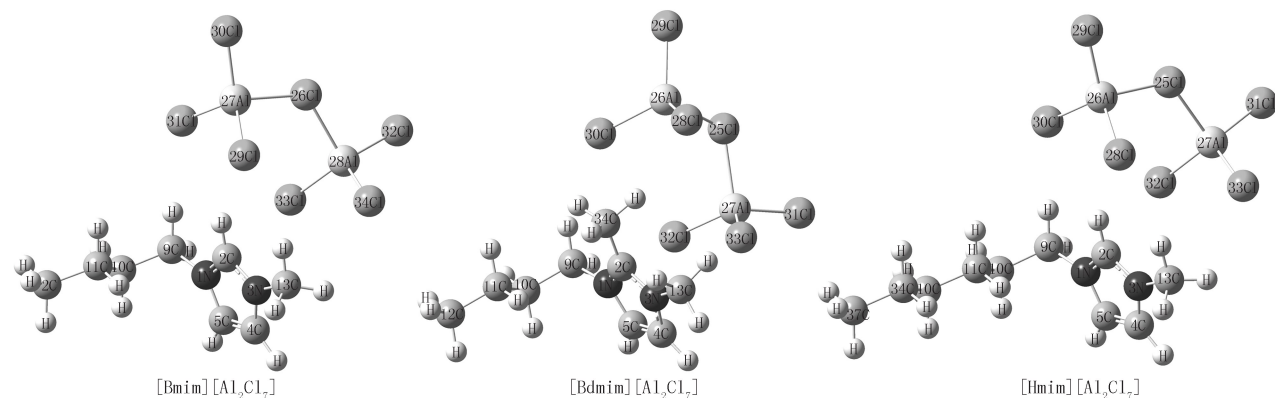


图 4 根据理论计算获得的离子液体分子的优化结构

Fig.4 The optimized molecular structure of ionic liquids obtained by theoretical calculations

表 7 氯铝酸离子液体中的部分氢键及其键长

Tab.7 The length of some hydrogen bonds in chloroaluminate ionic liquids

离子液体	C2—H...Cl	C9—H...Cl	C13—H...Cl	C34—H...Cl	nm
[Bmin][Al ₂ Cl ₇]	0.261 6	0.272 5	0.284 7	—	
[Bdmin][Al ₂ Cl ₇]	—	0.274 0/0.275 1	0.281 1	0.269 8/0.293 7	
[Hmin][Al ₂ Cl ₇]	0.268 7	0.273 4	0.280 2/0.291 5	—	

根据上述结果可以发现,在相同的温度下,氯铝酸离子液体的电导率大小顺序与相应的黏度顺序相反.因此,在分子结构和化学组成相近时,较低的黏度往往带来了较高的电导率.这说明离子液体黏度降低时,离子间的相互作用一般也随之降低,从而进一步增强了离子的扩散性和传质传导能力^[16].与很多常见离子液体相比,氯铝酸型离子液体的黏度相对较低,这也是此类离子液体具有较高电导率的重要原因之一.

3 结 论

本文在系统测定氯铝酸离子液体密度和黏度的基础上,通过理论计算研究了体系的构效关系.首先,精确测定了氯铝酸离子液体在 293.15~343.15 K 下的密度、黏度和电导率,所有实验值与经验公式高度吻合,获得了相关的拟合参数,进一步丰富并完善了氯铝酸离子液体的性质数据体系.研究表明,氯铝酸离子液体具有较高的密度,主要取决于 [Al₂Cl₇]⁻ 阴离子较大的体积和分子量.咪唑阳离子上的碳链增长时,离子液体分子的对称性降低、堆积松散,因此使体系的密度减小.阴阳离子间的氢键效应对离子液体的黏度影响显著.

随着阳离子上碳链的增长,特别是咪唑环 2 位碳原子上的氢被甲基取代后,离子间的氢键作用有所增强.与此同时,阳离子体积的增大不利于离子的相对流动,造成了较高的黏度.另外,氯铝酸离子液体拥有较好的导电能力.当黏度降低时,离子间的传导和传质增强,从而进一步提高了体系的电导率.上述工作加深了对氯铝酸离子液体性质和构效关系的认识,将为此类离子液体的研究与应用提供一定的科学依据.

参 考 文 献

- [1] Dong K, Liu X M, Dong H F, et al. Multiscale Studies on Ionic Liquids[J]. *Chem Rev*, 2017, 117(10): 6636-6695.
- [2] 杜启艳, 王亚星, 南平, 等. 离子液体[C8mim]Cl 对泥鳅肝脏的氧化损伤效应[J]. *河南师范大学学报(自然科学版)*, 2019, 47(1): 88-92.
- [3] Hurley F H, Wier T P. Electrodeposition of Metals from Fused Quaternary Ammonium Salts[J]. *J Electrochem Soc*, 1951, 98(5): 203-206.
- [4] Schaltin S, Ganapathi M, Binnemans K, et al. Modeling of Aluminium Deposition from Chloroaluminate Ionic Liquids[J]. *J Electrochem Soc*, 2011, 158(10): D634-D639.
- [5] 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): 156-164.
- [6] Webb P B, Sellin M F, Kunene T E, et al. Continuous Flow Hydroformylation of Alkenes in Supercritical Fluid-Ionic Liquid Biphasic Systems[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(50): 15577-15588.
- [7] Liu J F, Chi Y G, Jiang G B, et al. Ionic Liquid-Based Liquid-Phase Microextraction, a New Sample Enrichment Procedure for Liquid Chromatography[J]. *J Chromatogr A*, 2004, 1026(1/2): 143-147.
- [8] Wei Y, Jin Y, Wu Z J, et al. Synthesis and Physicochemical Properties of Amino Acid Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium Aspartate and Binary Mixture with Methanol[J]. *J Chem Eng Data*, 2013, 58(2): 349-356.
- [9] Zheng Y, Dong K, Wang Q, et al. Density, Viscosity, and Conductivity of Lewis Acidic 1-Butyl- and 1-Hydrogen-3-methylimidazolium Chloroaluminate Ionic Liquids[J]. *J Chem Eng Data*, 2013, 58(1): 32-42.
- [10] Barycki M, Sosnowska A, Gajewicz A, et al. Temperature-Dependent Structure-Property Modeling of Viscosity for Ionic Liquids[J]. *Fluid Phase Equilib*, 2016, 427: 9-17.
- [11] Wu T Y, Su S G, Gung S T, et al. Ionic Liquids Containing an Alkyl Sulfate Group as Potential Electrolytes[J]. *Electrochim Acta*, 2010, 55: 4475-4482.
- [12] 李晨光, 花儿. 水分含量对异辛基乙二胺-CF₃SO₃ 型质子化离子液体物理化学性质的影响[J]. *河南师范大学学报(自然科学版)*, 2019, 47(2): 61-66.
- [13] Zheng Y, Zheng Y J, Wang Q, et al. Density and Viscosity of Binary Mixtures of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Heptachlorodialuminate and Tetrachloroaluminate Ionic Liquids[J]. *J Chem Eng Data*, 2017, 62(11): 4006-4014.
- [14] Xuan X P, Guo M, Pei Y C, et al. Theoretical Study on Cation-Anion Interaction and Vibrational Spectra of 1-Allyl-3-methylimidazolium-Based Ionic Liquids[J]. *Spectrochim Acta Part A*, 2011, 78(5): 1492-1499.
- [15] Ebrahimi M, Moosavi F. The Effects of Temperature, Alkyl Chain Length, and Anion Type on Thermophysical Properties of the Imidazolium Based Amino Acid Ionic Liquids[J]. *J Mol Liq*, 2018, 250: 121-130.
- [16] Liu Q S, Yang M, Li P P, et al. Physicochemical Properties of Ionic Liquids [C₃py][NTf₂] and [C₆py][NTf₂][J]. *J Chem Eng Data*, 2011, 56(11): 4094-4101.

The density, viscosity and electrical conductivity of three chloroaluminate-based ionic liquids

Zheng Yong, Zheng Yongjun, Tian Dayong, Wang Zhen, Hou Shaogang

(Department of Chemical and Environmental Engineering, Anyang Institute of Technology, Anyang 455000, China)

Abstract: Three typical chloroaluminate-based ionic liquids were synthesized. The density, viscosity and electrical conductivity of these ionic liquids were measured by high-precision vibrating tube densimeter, automated falling ball microviscometer and conductivity meter, respectively. All the experimental data have been well fitted by the empirical equations. The corresponding adjustable parameters were also obtained. On this basis, theoretical calculations were carried out to investigate the structure-activity relationship of these ionic liquids. On the one hand it showed that chloroaluminate-based ionic liquids had higher density, lower viscosity and higher electrical conductivity than many other ionic liquids. The increasing length of alkyl chain on the cation reduced molecular symmetry, which was unfavorable to the close packing of ions. In this case, the density of ionic liquids decreased. On the other hand, the increasing viscosity reduced electrical conductivity of ionic liquids when the cation-anion interaction energy and hydrogen bonding was enhanced.

Keywords: ionic liquids; chloroaluminate; density; viscosity; electrical conductivity

[责任编辑 赵晓华 陈留院]