



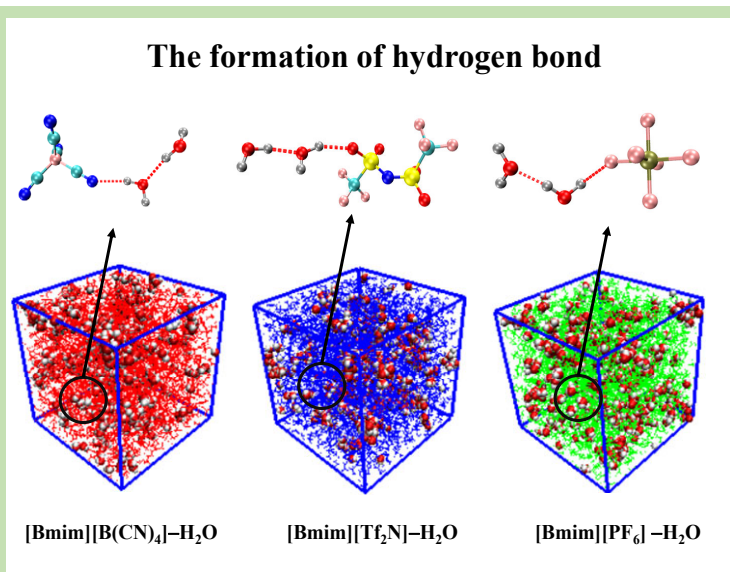
Effect of water on microstructure and transport properties of ionic liquids

Yandong GUO¹, Linlin YOU^{1,2}, Xiaochun ZHANG^{2*}

1. College of Mathematics and Physics, Bohai University, Jinzhou, Liaoning 121013, China

2. Beijing Key Laboratory of Ionic Liquids Clean Process, State Key Laboratory of Multiphase Complex Systems, Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Abstract: Due to the unique structure and excellent physicochemical properties, ionic liquids have shown a broad application prospect. However, some water inevitably exists in ionic liquids during applications. The presence of waters has a significant impact on the structure and properties of ionic liquids. In this work, the microstructure, interactions and transport properties of [Bmim][B(CN)₄], [Bmim][PF₆] and [Bmim][Tf₂N] with different contents of water were systematically studied by molecular dynamics simulations. By analyzing the number of hydrogen bonds for the system of ionic liquids and water, it was found that the number of hydrogen



bonds between anions and water increased significantly with increasing water content, while the number of hydrogen bonds between anions and cation decreased gradually with the increase of water content. The number of hydrogen bonds between anions and water were greater than those between cations and water. The self-diffusion coefficients for the mixture of ionic liquids and water were calculated. It was found that the self-diffusion coefficient of the ionic liquid increased gradually with the increase of the water content. The more hydrophilic the ionic liquids were, the more the diffusion coefficient increased. The radial distribution function and coordination number results showed that the interaction between anions and water was stronger than that between cations and water. However, addition of water to ionic liquids was found to have no impact on the structure between anions and cations. In addition, the results of the spatial distribution function suggested that the distribution of anions and water around H5 and H4 of imidazolium cation ring were competitive, which reduced the interaction between cations and anions. This research results can help to further understand the microscopic mechanism of ionic liquids and water system and promote the application of ionic liquids.

Key words: ionic liquid; H₂O; molecular dynamics simulation; diffusion coefficient; microscopic mechanism

收稿: 2020-04-03, 修回: 2020-05-21, 网络发表: 2020-06-19, Received: 2020-04-03, Revised: 2020-05-21, Published online: 2020-06-19
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(编号: 51674234; 21978293)

作者简介: 郭艳东(1981-), 女, 辽宁省北镇市人, 博士, 教授, E-mail: gyd1030@163.com; 张晓春, 通讯联系人, E-mail: xchzhang@ipe.ac.cn.

引用格式: 郭艳东, 游琳琳, 张晓春. 水对离子液体微观结构和传输性能的影响. 过程工程学报, 2021, 21(4): 431-439.

Guo Y D, You L L, Zhang X C. Effect of water on microstructure and transport properties of ionic liquids (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2021, 21(4): 431-439, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.220117.

水对离子液体微观结构和传输性能的影响

郭艳东¹, 游琳琳^{1,2}, 张晓春^{2*}

1. 渤海大学数理学院, 辽宁 锦州 121013

2. 中国科学院过程工程研究所多相复杂系统国家重点实验室, 离子液体清洁过程北京市重点实验室, 北京 100190

摘要: 离子液体以独特的结构性质和优异的物化性能而显示出日益广阔的应用前景, 但实际应用中, 不可避免的混入一些水, 水的存在会对离子液体结构和性质产生显著影响。本工作采用分子动力学模拟方法系统研究了不同含量的水对三种离子液体([Bmim][B(CN)₄], [Bmim][PF₆]和[Bmim][Tf₂N])微观结构、传输性能和相互作用的影响规律。通过氢键数目的分析可发现, 随水含量增加, 阴离子与水之间的氢键数目显著增加, 而阴离子与阳离子之间氢键数目显著下降; 阴离子与水之间的氢键数目大于阳离子与水之间的氢键数目。进一步计算了自扩散系数, 发现随水浓度的升高, 离子液体的自扩散系数逐渐增大, 且水溶性较高的离子液体扩散系数显著增加。径向分布函数和配位数的计算结果表明, 阴离子与水的相互作用强于阳离子与水的作用, 但水的存在对阴离子与阳离子之间结构几乎没有影响。空间分布函数的结果表明, 阴离子和水分子在阳离子咪唑环上 H5 和 H4 位置的分布区域存在竞争, 减弱了阴离子与阳离子之间的相互作用。本研究有助于进一步理解离子液体与水体系的微观作用机理和推进离子液体的应用。

关键词: 离子液体; 水; 分子动力学; 扩散系数; 微观机理

中图分类号: O645.1 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2021)04-0431-09

1 前言

离子液体(ILs)是由阴阳离子组成, 在室温下呈现液态的有机熔融盐^[1]。由于其蒸汽压低、优异的化学稳定性、独特的分子结构、宽的电化学窗口和热稳定性等特性^[2,3], 被认为是一种非常有潜力的绿色材料, 吸引了国内外研究者广泛关注。离子液体在实际情况中不可避免的会掺杂一些水, 即使疏水性较强的离子液体也会在空气中吸收少量的水, 这些水会影响离子液体的结构和性质^[4,5]。研究离子液体与水的体系有重要意义^[6]。

目前, 已有学者对离子液体和水体系进行了研究, 发现水的添加对离子液体的黏度、表面张力及自聚集度等方面均有很大的影响。Andanson 等^[7]分析了低水浓度区域的 5 种离子液体的物理性质, 发现水的存在会显著改变离子液体黏度。Zhang 等^[8]通过实验发现离子液体的密度和黏度主要取决于水的含量, 与温度无关。Wang 等^[9]通过实验观察到[C₁₂mim][Br]在水溶液中能够自发的形成囊泡结构。Widegren 等^[10]研究了水对疏水性离子液体黏度的影响, 发现水的浓度在 1.9×10^{-3} 时, [Bmim][PF₆]的运动黏度降低了 17%; 在[Bmim][Tf₂N]中添加 1 wt% 的水时, 离子液体的运动黏度减少 30%。Freire 等^[11]对咪唑类离子液体的疏水性的研究表明在相同阴离子的情况下, 咪唑环上的碳链越长阳离子的疏水

性越强, 而阴离子的疏水性规律为 [BF₄]⁻ < [CH₃(C₂H₄O)₂SO₄]⁻ < [C(CN)₃]⁻ < [PF₆]⁻ < [Tf₂N]⁻。

为了更加清晰地了解水对离子液体结构和性质的影响, 越来越多的研究人员开始采用分子动力学模拟(MD)方法来研究离子液体和水体系, 这可以在分子水平上提供一种更直观的观测。Zhong 等^[12]通过 MD 方法对水的摩尔分数从 0% 到 100% 的[Bmim][BF₄]/H₂O 体系进行了模拟, 发现当水的摩尔分数在 20% 以下时, 水对于离子液体的氢键网络没有太大的影响, 当水浓度在 20% 到 80% 之间时, 水分子开始自发的聚集在一起形成团簇, 并且对离子液体的氢键网络产生影响。Bernardes 等^[13]报道了氨基酸类离子液体在 2%, 5%, 10%, 20%, 30% 的水溶液中的剪切黏度与离子团簇相关。Wang 等^[14]研究了 pH 值对离子液体团簇形状影响, 发现随溶液 pH 值的变化, 球形胶束和囊泡之间存在可逆转变。他们还对不同簇状形态、不同含水量、不同成簇机理的离子液体的聚集行为进行了研究。Spohr 等^[15]研究了水摩尔分数分别为 0%, 10%, 30%, 50% 和 100% 的离子液体模型结构, 发现离子液体的黏度与阴阳离子的直径比有关, 当阴阳离子的直径比为 1:2 时, 黏度随水浓度增加而降低, 但当直径比达到 1:3 时, 黏度随水含量增加而增加。Bhargava 等^[16]对不同链长的离子液体与水的共混溶液进行 MD 模拟, 结果表明随着链长增加, 团簇尺

寸增大, 团簇数量减少。Jiang 等^[17]研究了不同时间、不同温度下[C₁₂mim][Sal]与水的体系的团簇结构, 发现该种离子液体在水中可形成胶束结构, 调整初始结构和模拟条件, 可以形成平面、带状、管状和囊泡的结构。Guo 等^[18]通过分子动力学模拟[C_nmim][Ac]在 0.02wt%~10wt%水含量之间的黏度和自扩散性, 结果表明阴离子-水-阴离子的结构导致了[C_nmim][Ac]黏度先升高后降低, 与自扩散系数的相应倒数具有很好的相关性。这些研究不断加深了对离子液体/水体系的认识, 有助于进一步推动离子液体的应用。

尽管已经有了很多离子液体与水的共混体系下的机理研究, 但富水体系下不同水含量对于[Bmim][B(CN)₄]结构影响的模拟研究还较少。此外, 对于相同阳离子下, [Tf₂N]⁻, [PF₆]⁻和[B(CN)₄]⁻三种阴离子与水微观作用的对比较少。选择这三种离子液体为研究体系是因为它们具有较好的吸收 CO₂ 能力, 被广泛应用于捕集分离 CO₂ 领域的研究, 而对这三种离子液体-水体系的研究将有助于加大它们在捕集分离 CO₂ 领域的应用。本研究中, 利用分子动力学的方法研究了阳离子均为[Bmim]⁺, 阴离子分别为[Tf₂N]⁻, [PF₆]⁻和[B(CN)₄]⁻

的离子液体和不同水含量共混体系的微观结构和动力学特性。首先介绍了模拟的方法和细节, 随后通过计算扩散系数研究三种离子液体和水体系的传输性能, 并通过氢键数目、径向分布函数和空间分布函数分析三种离子液体和水共混体系的微观结构和作用机理。

2 模拟

采用 GROMACS-5.1.4^[19]进行模拟计算, 离子液体的阴阳离子均采用全原子模型, 力场参数取自文献[20-22], 水分子的力场参数来自 SPC 模型^[23], 它们的分子结构如图 1 所示。通过 Packmol 软件^[24]将离子液体和不同浓度的水混合得到共混体系, 分子数如表 1 所示。所有的体系均在三维的周期性边界条件下进行, 使用截断距离 1.2 nm 计算非键相互作用。长程静电力由 Particle Mesh Ewald (PME)方法^[25]处理, 温度由 Nosé-Hoover^[26]控温器维持在 308 K, 耦合常数为 0.2 ps。压力由 Parrinello-Rahman^[27]控制在 0.1 MPa, 耦合常数为 1.0 ps, 所有的共价键由 LINCS 算法^[28]约束。模拟过程中每 2 fs 一步, 每 1000 步写入一次轨迹。整个过程一共模拟了 100 ns, 其中前 50 ns 用来平衡, 后 50 ns 用来分析结果。

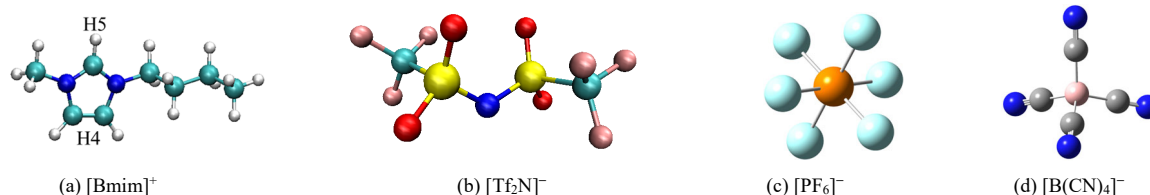


图 1 阴阳离子的结构

Fig.1 Structures of cation and anions

表 1 离子液体与水共混体系
Table 1 Composite system of ILs and H₂O

IL	Numbers of ILs	Content of H ₂ O		
		30%	55%	70%
[Bmim][Tf ₂ N]	400	163	500	933
[Bmim][PF ₆]	400	163	500	933
[Bmim][B(CN) ₄]	400	163	500	933

3 结果与讨论

3.1 氢键

氢键是离子液体中最重要的作用力之一, 它对离子液体及其相关体系的结构和性质有重要影响, 为此分析了三种离子液体及其与水混合体系的氢键数目。当供体-氢原子-受体的夹角小于 30°, 同时供体与受体原子的距离在 0.35 nm 内时即认为两者之间形成了氢键^[19]。在离子液体/水混合体系中, 可能的供体是阳离子和水分子

上的氢原子, 可能的受体是水分子中的氧原子、阴离子中的氮原子和氟原子, 氢键数目的计算结果见图 2。由图 2(a)可知, 对于[Bmim][B(CN)₄]与水体系, [Bmim]⁺-水和[B(CN)₄]⁻-水之间的氢键数目均随水含量升高而逐渐增加, 且[B(CN)₄]⁻与水之间的氢键数目远大于[Bmim]⁺与水之间的氢键数目。[Bmim][Tf₂N]与水的氢键数目的计算结果见图 2(b), 由图可知, 随水含量逐渐增加, [Bmim]⁺-水和[Tf₂N]⁻-水之间的氢键数目均逐渐增加, 且[Tf₂N]⁻与水之间的氢键数目逐渐接近[Bmim]⁺与[Tf₂N]⁻之间的氢键数目。图 2(c)为[Bmim][PF₆]与水之间的氢键数目, 可发现随着水含量升高, [Bmim]⁺与[PF₆]⁻的氢键数目逐渐下降, 而[PF₆]⁻与水之间的氢键数目逐渐升高, 且水含量为 70%时, [PF₆]⁻与水之间的氢键数目超过了阴阳离子之间的氢键数目。对比图 2(a)-2(c)可发现, 水含量达到 70%时, [Bmim][B(CN)₄]

和[Bmim][PF₆]两种体系的阴离子与水之间的氢键数目均大于阴离子和阳离子之间的氢键数目,可能是由于这两种离子液体较亲水。此外,不同水含量下,三种阴离子([B(CN)₄]⁻, [Tf₂N]⁻, [PF₆]⁻)与水之间的氢键数目远大于阳离子与水之间的氢键数目,这是因为阳离子的各向异性使其与水的氢键作用较小^[12,29-31]。另外,由图2(a)~2(c)可发现,对于三种离子液体体系,随着水含量增加,阴离子与阳离子之间的氢键数目均逐渐减少,这是由于水破坏了阴离子和阳离子形成的氢键网络。

为研究水对阴离子的影响,对比了水含量为55%的三种离子液体([Bmim][B(CN)₄], [Bmim][PF₆]和[Bmim][Tf₂N])体系的氢键数目的变化,结果如图2(d)所

示。由图可知,三种离子液体体系中,当水浓度相同时,阴离子与阳离子、阴离子与水之间的氢键数目高于阳离子与水之间的氢键数目。阴离子与阳离子之间的氢键数目的顺序为[Bmim][PF₆] > [Bmim][Tf₂N] > [Bmim][B(CN)₄],该顺序与三种离子液体黏度的顺序一致^[32]。此外,不同的阴离子与水之间形成的氢键数目有很大不同,[PF₆]⁻与水之间形成的氢键数目最多,表明[PF₆]⁻与水有较强的相互作用。进一步对比三种阴离子与水之间的氢键数目可发现,阴离子与水的氢键数目远远大于阳离子与水的氢键数目,表明水与离子液体混合时,阴离子与水之间的相互作用力扮演着主要角色。

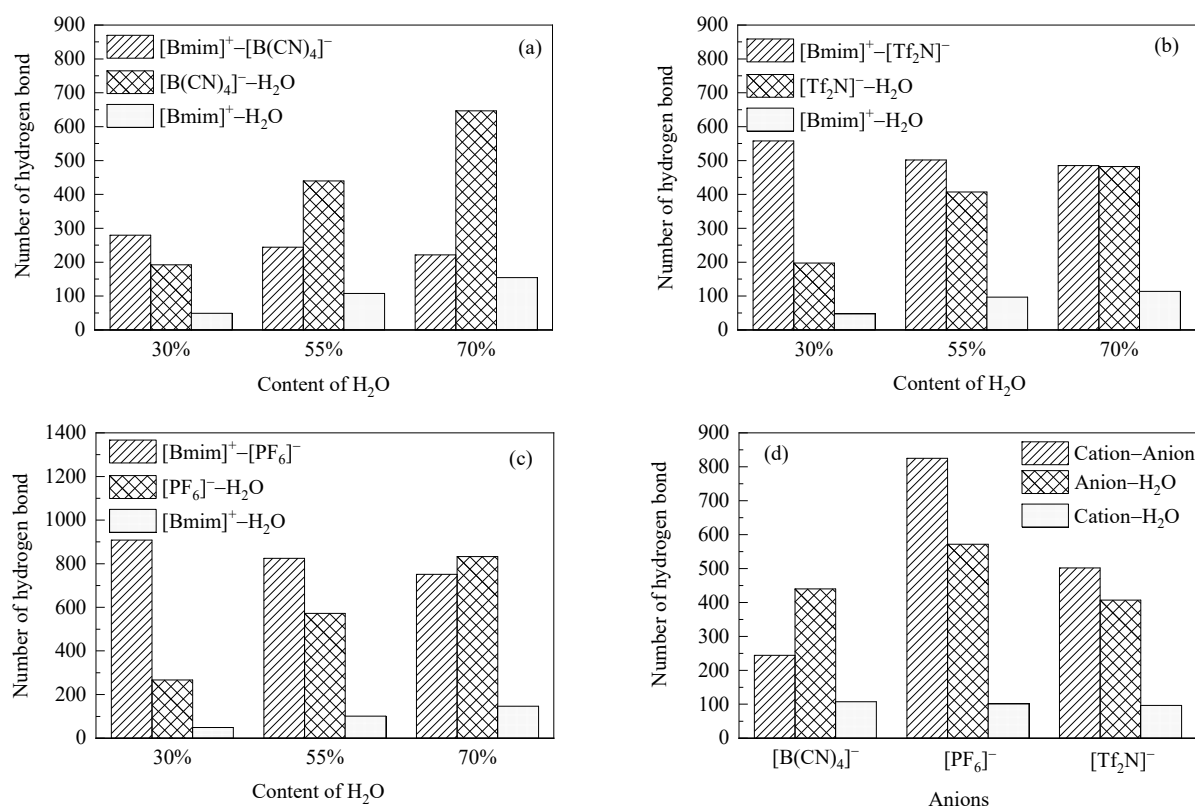


图2 不同离子液体-水体系的氢键数目

Fig.2 The number of hydrogen bonds in different ILs-H₂O systems

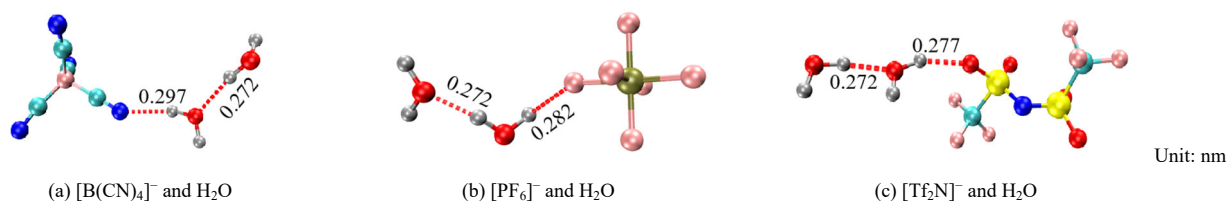


图3 在水含量为70%的离子液体-水混合溶液中阴离子与水分子的典型结构

Fig.3 The typical structures between anions and H₂O in ILs-H₂O mixtures with 70% H₂O

为了进一步理解阴离子与水分子之间的作用形式,分析了水含量为 70%的离子液体/水混合溶液中典型的阴离子和水分子之间的微观结构。计算了三种阴离子周围水分子的配位数, $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ 三种阴离子周围水的配位数分别为 2.13, 2.12 和 2.01, 得到典型微观结构如图 3 所示。图 3 中键的距离为通过 Gromacs 软件中的方法统计的结果。由图 3(a)可知, 水分子与 $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ 之间的氢键距离($\text{OW}-\text{H}\cdots\text{N}$, OW 表示水分子上的氧原子)为 0.297 nm。图 3(b)表示 $[\text{PF}_6]^-$ 与水分子的典型微观结构, 发现水分子与 $[\text{PF}_6]^-$ 之间的氢键($\text{OW}-\text{H}\cdots\text{F}$)长度为 0.282 nm。水分子与 $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$ 之间的氢键距离($\text{OW}-\text{H}\cdots\text{O}$)为 0.277 nm, 见图 3(c)。由图 3 可发现三种阴离子周围均存在 2 个水分子, 说明水分子与阴离子之间形成了 $\text{A}\cdots\text{W}\cdots\text{W}$ (A 为阴离子, W 为水分子)形式的结构。

3.2 径向分布函数

径向分布函数(RDF)能直观地表现出一个粒子与其周围其他粒子之间的概率分布, 为了解体系的微观结构提供了重要依据。图 4 为 $[\text{Bmim}]^+[\text{B}(\text{CN})_4]^-$, $[\text{Bmim}]^+-\text{H}_2\text{O}$, $[\text{B}(\text{CN})_4]^- - \text{H}_2\text{O}$ 的质心 RDFs, 用来判断阴阳离子与水之间的结构变化。在所有被研究的不同含水量的 $[\text{Bmim}][\text{B}(\text{CN})_4] - \text{H}_2\text{O}$ 体系中, 图 4(a) 为 $[\text{Bmim}]^+[\text{B}(\text{CN})_4]^-$ 的 RDFs, 由图可知, 在 0.56 nm 处出现波峰, 在 0.89 nm 处出现第一个波谷。随水含量升高, 第一个波峰和波谷基本没有发生变化, 表明离子液体之间有较强的相互作用, 水的存在几乎没有影响阴离子与阳离子之间的微观结构。图 4(b)为 $[\text{Bmim}]^+ - \text{H}_2\text{O}$ 的 RDFs, 可发现随着水含量升高, 峰值逐渐下降, 波峰和波谷的位置没有发生明显变化。图 4(c)为 $[\text{B}(\text{CN})_4]^- - \text{H}_2\text{O}$ 的 RDFs, RDF 的峰值随水含量升高而降低。通过图 4(b)和 4(c)的对比发现, $[\text{B}(\text{CN})_4]^- - \text{H}_2\text{O}$ 的相互作用要强于 $[\text{Bmim}]^+ - \text{H}_2\text{O}$ 的相互作用。

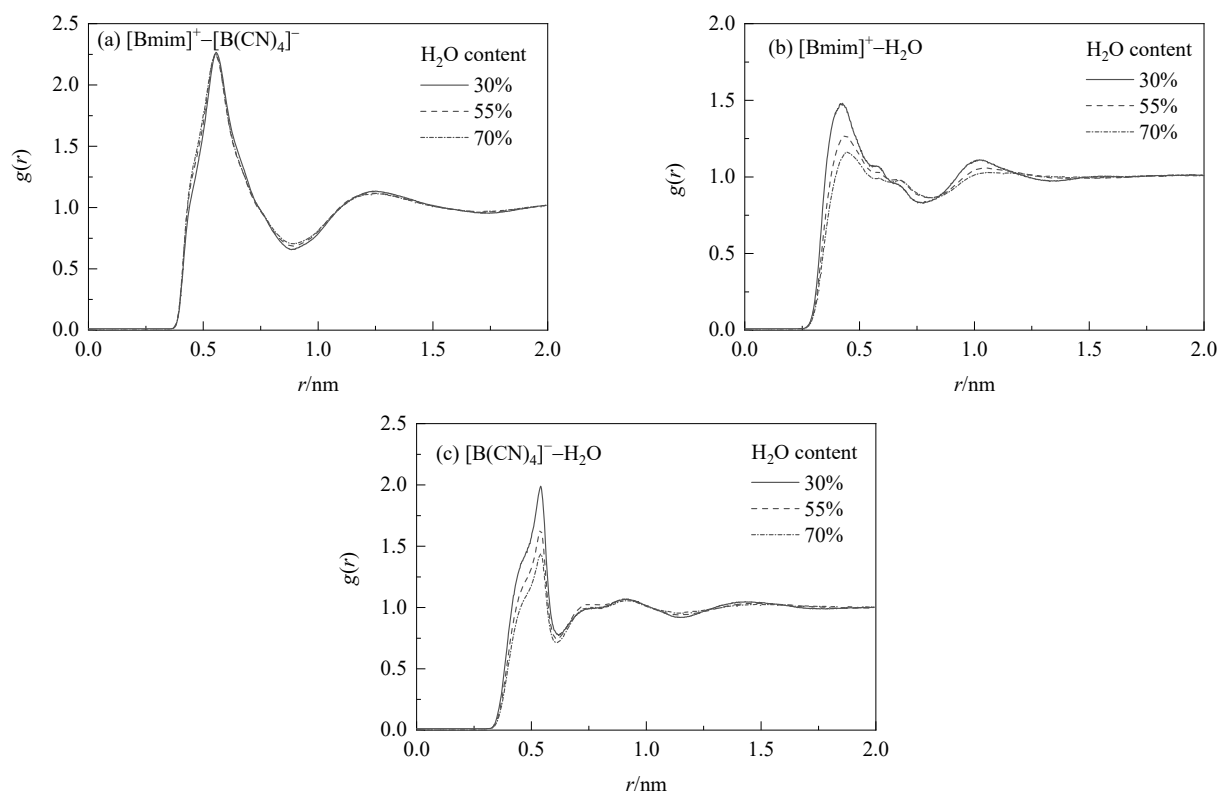


图4 $[\text{Bmim}][\text{B}(\text{CN})_4] - \text{H}_2\text{O}$ 体系的质心径向分布函数
Fig.4 Mass RDF of the center of $[\text{Bmim}][\text{B}(\text{CN})_4] - \text{H}_2\text{O}$ system

统计了 $[\text{Bmim}][\text{B}(\text{CN})_4] - \text{H}_2\text{O}$ 共混体系中阴阳离子分别与水在第一溶剂化层[图 4(b)和 4(c)中阳离子和阴离子分别与水的 RDF 的第一个波谷]的配位数, 结果如表 2 所示。根据表 2 的阴阳离子与水之间的配位数, 可发现当水的浓度从 30%增至 70%时, 阳离子与水之间的

配位数从 0.211 增至 0.724, 而阴离子与水的配位数从 0.571 增至 2.13, 表明水在阴阳离子周围的分布数目逐渐增多, 而阳离子周围的水分布数目明显小于阴离子周围的水数目, 这与前面氢键数目结果一致。

表 2 [Bmim][B(CN)₄]与水的配位数
Table 2 Coordination numbers of [Bmim][B(CN)₄] and H₂O

H ₂ O content	Cation-H ₂ O	Anion-H ₂ O
30%	0.211	0.571
55%	0.481	1.38
70%	0.724	2.13

为研究阴离子对于离子液体与水相互作用的影响, 计算了共混体系下三种离子液体 ([Bmim][B(CN)₄], [Bmim][PF₆]和[Bmim][Tf₂N])在水浓度为 55%时阴离子-阳离子、阴离子-水、阳离子-水的质心 RDFs。图 5(a)

为阴阳离子的质心 RDFs, 从图可看出, [Bmim][PF₆]和 [Bmim][Tf₂N]两种离子液体的峰值较高, 且三种离子液体的峰值大小顺序与阴阳离子的氢键数目顺序一致。图 5(b)为阳离子与水的质心 RDFs, 由图可知, 阳离子与水的峰值并无太大变化。图 5(c)为阴离子与水的质心 RDFs, 可发现当水含量相同时, 三种阴离子中, [PF₆]⁻与水的第一个波峰的峰值最高, 说明[PF₆]⁻与水有较强的相互作用。另外, 通过对比图 5(b)和 5(c), 发现在含水的离子液体体系中, 阴离子对体系的微观结构和相互作用的影响大于其对阳离子的影响。

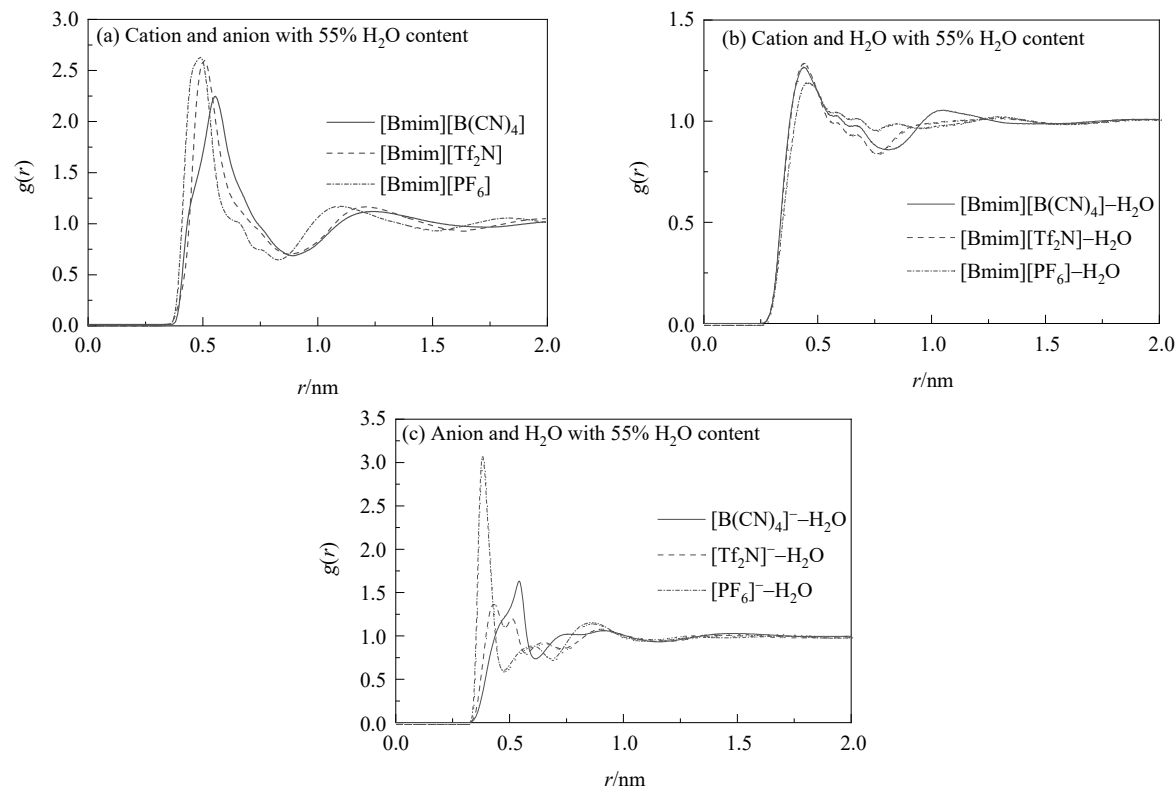


图 5 三种离子液体-H₂O 体系的质心径向分布函数
Fig.5 Mass RDF of center of three ILs-H₂O systems

表 3 不同体系下阴阳离子的自扩散系数
Table 3 Self-diffusion coefficients of anions and cations in different systems

Content of H ₂ O	Number of ILs	Self-diffusion, $D/(\times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s})$					
		[Bmim][Tf ₂ N]		[Bmim][PF ₆]		[Bmim][B(CN) ₄]	
		Cation	Anion	Cation	Anion	Cation	Anion
0	400	0.02 ± 0.02	0.02 ± 0.02	0.01 ± 0.003	0.004 ± 0.001	0.03 ± 0.001	0.03 ± 0.02
30%	400	0.04 ± 0.01	0.04 ± 0.02	0.03 ± 0.01	0.02 ± 0.004	0.07 ± 0.003	0.06 ± 0.02
55%	400	0.14 ± 0.01	0.10 ± 0.001	0.20 ± 0.05	0.15 ± 0.04	0.40 ± 0.04	0.32 ± 0.02
70%	400	0.30 ± 0.03	0.18 ± 0.02	0.92 ± 0.02	0.95 ± 0.003	1.15 ± 0.19	1.17 ± 0.02

3.3 自扩散系数

自扩散系数一定程度上可反映体系的可传输性。计算了不同体系的自扩散系数, 如表 3 所示。由表可知,

水浓度为 0 时, 即纯离子液体体系, 阴阳离子的扩散系数的顺序均为 [Bmim][B(CN)₄] > [Bmim][Tf₂N] > [Bmim][PF₆], 该顺序与离子液体的黏度顺序一致。体系

中加入水后,发现离子液体的阴离子和阳离子的自扩散系数均随水含量的升高而增加,但不同阴离子的自扩散系数变化有差别。对于[Bmim][Tf₂N],阴阳离子的变化范围较小,水浓度从 0 到 70%时,阳离子的自扩散系数从 $0.02 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 增至 $0.3 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$,而阴离子的自扩散系数从 $0.02 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 增至 $0.18 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 。对于[Bmim][PF₆]和[Bmim][B(CN)₄],阴阳离子的自扩散系数的变化范围较大,水浓度分别为 0 和 70%时,[Bmim][B(CN)₄]的阳离子扩散系数分别为 $0.03 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 和 $1.15 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$,阴离子的扩散系数分别为 $0.03 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 和 $1.17 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ 。相对于[Bmim][Tf₂N],[Bmim][PF₆]和[Bmim][B(CN)₄]两种离子液体的水溶性较高^[33,34],水较容易破坏这两种离子液体之间的氢键网络,导致扩散系数出现明显增加。当水含量达到 70%时,阴离子的扩散系数大于阳离子的扩散系数,这是由于阴离子与水存在较强的相互作用,且阴阳离子的相互作用逐渐降低,水的扩散加速了阴离子扩散。

3.4 空间分布函数

空间分布函数(Spatial Distribution Functions, SDFs)描述的是某中心分子周围任意种类原子的三维分布。通过空间分布函数可知道水和阴离子在阳离子周围的分布。不同水含量下[Bmim][B(CN)₄]和水体系中水和阴离子在阳离子周围的空间分布如图 6 所示。图 6(a)为纯离子液体中阴离子在阳离子周围的分布,可发现阴离子主要聚集在咪唑环上下两侧和 H5, H4 的周围。由图 6(b)~6(d)可知,水主要分布在阳离子的 H5, H4, 两个 H4 原子之间及甲基的区域。随水含量升高,水分子在阳离子的 H5, H4, 两个 H4 原子之间及甲基的区域逐渐增加,并与阴离子在阳离子周围的分布区域存在重叠,即阴离子与水分子在 H4 和 H5 的位置存在竞争关系,表明水的存在降低了阴阳离子之间的相互作用。此外,虽然水在阳离子周围分布区域逐渐增加,但很少聚集在烷基侧链周围,这是由烷基侧链疏水性导致的。

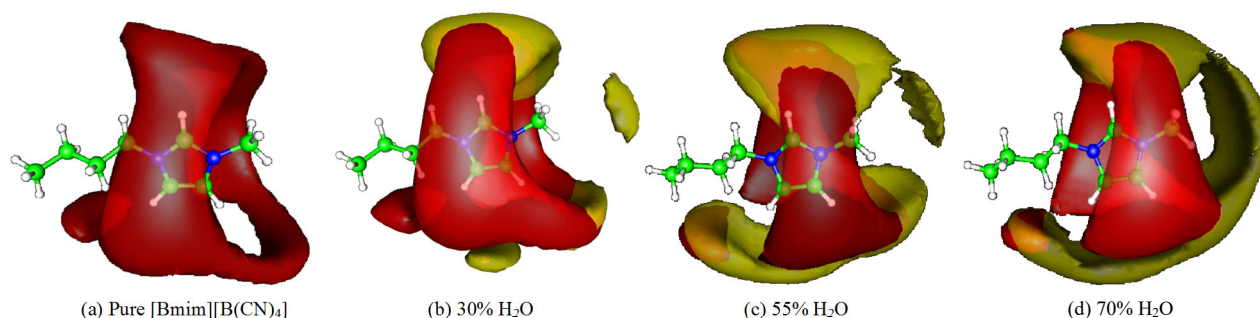


图 6 [B(CN)₄]⁻和水分子在[Bmim]⁺周围的空间分布[红色表示阴离子,黄色表示水分子,平均密度分别为(a) 4.5, (b) 4.6 and 1.7, (c) 4.0 and 4.3, (d) 3.7 and 7.3]

Fig.6 The SDFs of [B(CN)₄]⁻ and H₂O around [Bmim]⁺ [The red is anion, the yellow is H₂O, the multiple of average density of (a) 4.5, (b) 4.6 and 1.7, (c) 4.0 and 4.3, (d) 3.7 and 7.3, respectively]

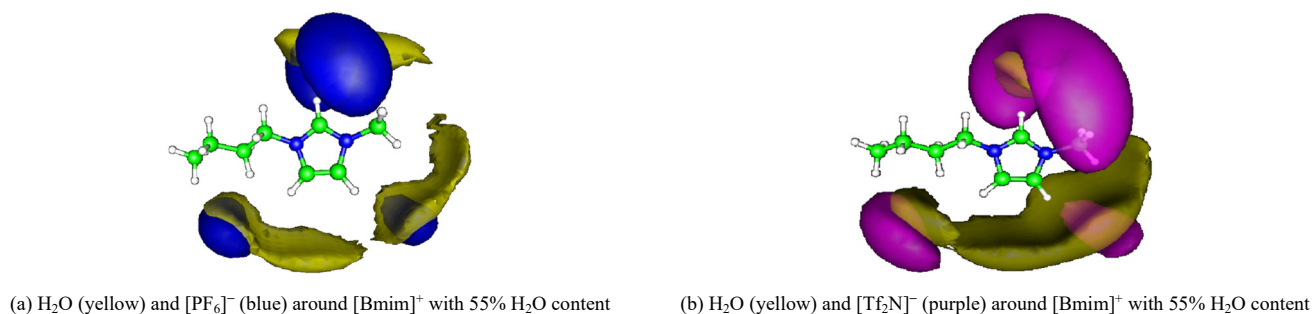


图 7 阴离子和水分子在阳离子周围的空间分布[平均密度分别为(a) 8.0 and 5.4, (b) 3.0 and 4.2]

Fig.7 The SDFs of H₂O and anions around cations [the multiple of average density of (a) 8.0 and 5.4, (b) 3.0 and 4.2, respectively]

图 7(a)和 7(b)分别为水含量为 55%时[Bmim][PF₆]和[Bmim][Tf₂N]与水体系中阴离子和水在阳离子周围的空间分布。由图 7(a)可知,[PF₆]⁻阴离子主要分布在阳离子的 H5, H4 区域,而水分子主要分布在 H5, H4, 两

个 H4 之间及甲基周围。对于[Bmim][Tf₂N]与水体系,由图 7(b)发现,与[B(CN)₄]⁻和[PF₆]⁻类似,[Tf₂N]⁻阴离子主要聚集在阳离子的 H5, H4 的周围,而水分子主要分布在阳离子的 H5, H4, 两个 H4 之间及甲基周围。总体

上,对于三种离子液体和水体系,阴离子与水在阳离子的 H4 和 H5 位置存在竞争关系,因此会破坏阴离子与阳离子之间的氢键网络,从而降低阴离子与阳离子之间的相互作用。

4 结 论

采用分子动力学方法模拟了三种离子液体在不同水含量下的微观结构、传输性能和相互作用,考察了不同水含量对离子液体的影响规律,得到以下结论:

(1) 通过三种离子液体的氢键数目对比发现,阴离子与水之间的氢键数目大于阳离子与水之间的氢键数目,且阴离子与水形成 $A \cdots W \cdots W$ (A 表示阴离子, W 表示水分子)的结构。

(2) 阴阳离子的自扩散系数与水含量成正比,且水溶性较高的离子液体扩散速率增长较大。

(3) 随着水含量的逐渐升高,离子液体的扩散系数逐渐增大,而阴离子与阳离子的相互作用逐渐降低,这是因为水的加入破坏了离子液体间的氢键网络。

(4) 阴离子与水在阳离子的 H5 和 H4 分布区域存在竞争,从而减弱了阴离子与阳离子之间的相互作用。

参考文献

- [1] Kamimura A, Shiramatsu Y, Kawamoto T. Depolymerization of polyamide 6 in hydrophilic ionic liquids [J]. *Green Energy & Environment*, 2019, 4(2): 166–170.
- [2] Zeng S J, Zhang X, Bai L, et al. Ionic-liquid-based CO₂ capture systems: structure, interaction and process [J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(14): 9625–9673.
- [3] Yue Z G, Liu X M, Zhao Y L, et al. Molecular simulation on microstructure of ionic liquids in capture of CO₂ [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2011, 11(4): 652–659.
- [4] Zhou J, Liu X M, Zhang S J, et al. Effect of small amount of water on the dynamics properties and microstructures of ionic liquids [J]. *AIChE Journal*, 2017, 63(6): 2248–2256.
- [5] Wang X X, Tang S F, Lu X M, et al. The density and viscosity of aqueous solutions of quaternary ammonium–amino acid ionic liquids [J]. *Scientia Sinica (Chimica)*, 2014, 44(6): 1050–1057.
- [6] Swatloski R P, Spear S K, Holbrey J D, et al. Dissolution of cellulose with ionic liquids [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124: 4974–4975.
- [7] Andanson J M, Meng X, Traïkia M, et al. Quantification of the impact of water as an impurity on standard physico-chemical properties of ionic liquids [J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 2016, 94: 169–176.
- [8] Zhang S J, Li X, Chen H P, et al. Determination of physical properties for the binary system of 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate+H₂O [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data* 2004, 49(4): 760–764.
- [9] Wang H Y, Zhang L M, Wang J J, et al. The first evidence for unilamellar vesicle formation of ionic liquids in aqueous solutions [J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(45): 5222–5224.
- [10] 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, (12): 1610–1612.
- [11] Freire M G, Santos Luis M N B F, Fernandes A M. An overview of the mutual solubilities of water–imidazolium-based ionic liquids systems [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2007, 261(1/2): 449–454.
- [12] Zhong X J, Zhen F, Liu Z P, et al. Local structure evolution and its connection to thermodynamic and transport properties of 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate and water mixtures by molecular dynamics simulations [J]. *Journal of Chemical Physics B*, 2012, 116(10): 3249–3263.
- [13] Bernardes C E, Minas da Piedade M E. The structure of aqueous solutions of a hydrophilic ionic liquid: the full concentration range of 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate and water [J]. *Journal of Chemical Physics B*, 2011, 115(9): 2067–2074.
- [14] Wang H Y, Tan B, Wang J J, et al. Anion-based pH responsive ionic liquids: design, synthesis, and reversible self-assembling structural changes in aqueous solution [J]. *Langmuir*, 2014, 30(14): 3971–3978.
- [15] Spohr H V, Patey G N. The influence of water on the structural and transport properties of model ionic liquids [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2010, 132(23): 234510.
- [16] Bhargava B L, Klein M L. Aqueous solutions of imidazolium ionic liquids: molecular dynamics studies [J]. *Soft Matter*, 2009, 5(18): 3475–3480.
- [17] Jiang K, Liu X M, He H Y, et al. Insight into the formation and permeability of ionic liquid unilamellar vesicles by molecular dynamics simulation [J]. *Soft Matter*, 2020, 16(10): 2605–2610.
- [18] Guo S, Chen F, Liu L, et al. Effects of the water content on the transport properties of ionic liquids [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(42): 19661–19669.
- [19] Hess B, Kutzner C, Spoel D, et al. GROMACS 4: algorithms for highly efficient, load-balanced, and scalable molecular simulation [J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2008, 4(3): 435–447.
- [20] Liu Z P, Huang S P, Wang W C. A refined force field for molecular simulation of imidazolium-based ionic liquids [J]. *Journal of Chemical Physics B*, 2004, 108(34): 12978–12989.
- [21] Sprenger K G, Jaeger V W, Pfaendtner J. The general AMBER force field (GAFF) can accurately predict thermodynamic and transport properties of many ionic liquids [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2015, 119(18): 5882–5895.
- [22] Koller T, Ramos J, Garrido N M. Development of a united-atom force field for 1-ethyl-3-methylimidazolium tetracyanoborate ionic liquid [J]. *Molecular Physics*, 2012, 110(11/12): 1115–1126.
- [23] Mark P, Nilsson L. Structure and dynamics of the TIP3P, SPC, and SPC/E water models at 298 K [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105(43): 9954–9960.
- [24] Martínez L, Andrade R, Birgin E G. PACKMOL: a package for building initial configurations for molecular dynamics simulations [J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2009, 30(13): 2157–2164.
- [25] Essmann U, Perera L, Berkowitz M L. A smooth particle mesh Ewald method [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1995, 103(19): 8577–8593.
- [26] Braga C, Travis K P. A configurational temperature Nosé-Hoover thermostat [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2005, 123(13): 134101–134116.
- [27] Parrinello M, Rahman A. Polymorphic transitions in single crystals:

- a new molecular dynamics method [J]. *Journal of Applied Physics*, 1981, 52(12): 7182–7190.
- [28] Hess B, Bekker H, Berendsen H J C, et al. LINCS: a linear constraint solver for molecular simulations [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 1997, 18(12): 1463–1472.
- [29] Masaki T, Nishikawa K, Shirota H. Microscopic study of ionic liquid–H₂O systems: alkyl-group dependence of 1-alkyl-3-methylimidazolium cation [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2010, 114(19): 6323–6331.
- [30] Mele A, Tran C D, Lacerda S H. The structure of a room-temperature ionic liquid with and without trace amounts of water: the role of C–H \cdots O and C–H \cdots F interactions in 1-n-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2003, 42(36): 4364–4366.
- [31] Dominguezvidal A, Kaun N, Ayoracana A M. Probing intermolecular interactions in water/ionic liquid mixtures by far-infrared spectroscopy [J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(17): 4446–4452.
- [32] Yu G R, Zhao D C, Wen L, et al. Viscosity of ionic liquids: database, observation, and quantitative structure property relationship analysis [J]. *AIChE Journal*, 2012, 58(9): 2885–2899.
- [33] Chapeaux A, Simoni L D, Stadtherr M A. Liquid phase behavior of ionic liquids with water and 1-octanol and modeling of 1-octanol/water partition coefficients [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2007, 52(6): 2462–2467.
- [34] Ranke J, Othman A, Fan P. Explaining ionic liquid water solubility in terms of cation and anion hydrophobicity [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2009, 10(3): 1271–1289.