

低温下离子液体[BMIM][TFSI]的拉曼光谱

吴杰,蒋逢春,朱祥,李俊玉

(郑州轻工业学院 物理与电子工程学院,河南 郑州 450002)

摘要:结合差示扫描量热技术和变温拉曼光谱,研究了咪唑类离子液体1-丁基-3-甲基咪唑双(三氟甲磺酰)亚胺盐([BMIM][TFSI])的相变和分子构象随温度的变化。研究表明:样品从常温降至190 K过程中,一直保持液态,继续降温至184 K左右出现玻璃化转变。升温过程中,在240 K左右出现放热峰,同时有新的拉曼峰出现,表明[BMIM][TFSI]由无序结构转变为有序的结晶相。当温度升高到270 K左右时,[BMIM][TFSI]熔化回到初始液态,说明[BMIM][TFSI]在温度变化过程中的相变是可逆的。通过对[BMIM][TFSI]分子构象的拉曼特征峰进行定量分析可知:在常温液态时反式和顺式两种构象共存,但随着温度降低,反式构象的比例增加。升温时,伴随240 K时结晶态的转变,反式构象消失,表明通过冷结晶得到的晶体仅有顺式构象。

关键词:离子液体;相变;差示扫描量热;拉曼光谱;构象

中图分类号: O513

文献标志码: A

0 引言

离子液体是指熔点在100 °C以下的熔融盐,通常由体积相对较大、不对称的有机阳离子和体积相对较小的无机阴离子组合而成^[1]。近年来,随着离子液体研究热潮的兴起,对其物理性质的研究已成为离子液体工业应用和开发的重要基础^[2-4]。熔点作为离子液体重要的物理特性之一,也被广泛地研究。在熔点研究过程中发现离子液体具有复杂的相变行为^[5-10],而不同组合得到的离子液体的物理性质和化学性质也完全不同。比如研究相对较多的咪唑类离子液体1-乙基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([EMIM][PF₆])和1-乙基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐([EMIM][BF₄]),阳离子相同,阴离子不同,常温常压下,前者为固态,熔点为62 °C,利用差热分析(differential thermal analysis, DTA)实验装置测得该样品在常温加压至2.0 GPa时存在固固相变^[8];而后者为液态,降温过程仅有玻璃态,并没有结晶相,在常温加压至7.0 GPa时,通过对样品拉曼光谱和压标红宝石的荧光分析,发现样品只有玻璃态的转变而没有结晶,降压时出现结晶态,降压速率较快时只有一个结晶相,而降压速率较慢时存在两个结晶相^[9]。而对阴离子完全相同的两类功能化离子液体三甲基正丁基铵双(三氟甲磺酰)亚胺盐([N₁₁₁₄][TFSI])和三正丁基甲基铵双(三氟甲磺酰)亚胺盐([N₁₄₄₄][TFSI]),前者缓慢降温时能结晶,但加压后一直是玻璃态;后者无论加压或者降温,均不能得到结晶相^[10]。

有的离子液体在极端条件下容易结晶,而有的离子液体却一直没有结晶相,这种现象与离子液体中阴阳离子的组成、大小及其对称性等因素有关。目前,对离子液体相变测定最有效的方法是差示扫描量热(differential scanning calorimetry, DSC)技术。但由于光谱学分析具有灵敏度高、样品量少、测量方便快捷以及可探测分子的微观结构与环境等特点,近年来已经在研究微观结构和热力学性质方面发挥着越来越重要的作用^[11-12]。而拉曼散射是分子对光子的一种非弹性散射效应,对应于分子的振动能级和转动能级差,与分子在振动跃迁过程中的极化率变化相关,是一种反映分子振动的散射光谱,可以对待测样品进行原位检测。通过对拉曼光谱的分析,能提供分子的组成、结构、相变等信息,在研究分子间相互作用和分子构象方面有明显的优势^[13-14],是研究离子液体十分可靠

基金项目:国家自然科学基金项目(21503194);河南省科技厅科技攻关基金项目(152102210143);河南省高等学校重点科研基金项目(15A140016)

作者简介:吴杰(1977-),女,河南开封人,讲师,硕士,主要研究方向为光谱分析。

收稿日期:2017-02-08

的实验手段和表征方法。

双三氟甲磺酰亚胺离子作为聚合物电池及二代锂电池的阴离子近几年得到广泛的关注^[15]。本文以常见的咪唑类疏水性离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐(1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide,[BMIM][TFSI])为研究对象,测定其在 150 ~ 300 K 的拉曼光谱,结合差示扫描量热技术,对拉曼谱峰的频率、半高宽进行了定量分析。详细讨论了低温下其相变及在无序-有序结构变化过程中其阴离子构象的变化,分析低温条件下其微观结构与宏观性质之间的内在联系。

1 实验

使用中国科学院兰州化学所生产的纯度(质量分数)≥99.5%的[BMIM][TFSI]作为样品。该离子液体相对分子质量为 419.36,在常温下为无色液体,不溶于水。实验前先置于真空干燥皿中 72 h(干燥温度为 320 K)。采用美国 Q2000DSC 型差示扫描量热仪进行 DSC 测试,测试温度为 150 ~ 300 K,变温速率为 5 K/min。拉曼光谱测量在 Renishaw inVia 型显微共聚焦拉曼光谱仪上完成,激发光为氩离子激光器的 532 nm 激发线,采用背向散射,并且配有电荷耦合器件(charge-coupled device,CCD)探测器。光谱分辨率大约为 0.5 cm^{-1} ,用 20 倍长焦距物镜进行观测。所测光谱由仪器自带软件 WIRE 3.3 进行拟合。

变温实验装置为英国 Linkam THMS600 型冷热台,精度为 0.1 K,温度稳定性优于 0.2 K,温度响应时间为 0 ~ 2 s。实验过程中,将离子液体[BMIM][TFSI]样品放入直径为 1 mm 的毛细管内,采用液氮作为冷却源,测试温度为 150 ~ 300 K,变温速率为 5 K/min,样品在每个温度采集点稳定 15 min,以达到准静态。冷热台带有石英玻璃窗,可固定于显微镜架上,与拉曼光谱仪配套使用。变温拉曼实验装置示意图见图 1。

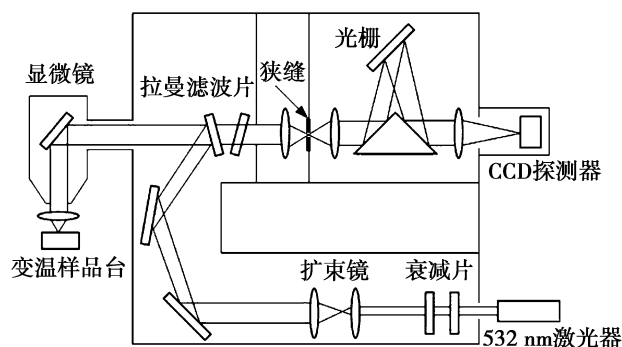


图 1 变温拉曼实验装置示意图

2 结果与讨论

2.1 [BMIM][TFSI]的 DSC 曲线

不同变温速率时[BMIM][TFSI]的 DSC 曲线如图 2 所示。从图 2a 中可以看出:从常温降至 190 K 过程中,[BMIM][TFSI]样品一直没有变化,由于该样品常温下为液态,因此判断此过程该离子液体一直保持过冷状态。继续降温至 184 K(A 处)附近,DSC 曲线的基线向吸热方向移动,由于过冷现象的存在,随温度降低黏度不断增加,从而阻碍了分子的定向排列运动,当黏度增加到一定程度形成玻璃态,所以判断 A 处对应样品由过冷液态向玻璃态转变。在升温过程中,随着温度的升高,在 182 K(B 处)附近呈现一个小的吸热峰,此处显示样品融化,可以判断该处为从玻璃态到高弹态的转变,对应温度为玻璃化转变温度 T_g 。继续升温至 240 K 时,DSC 曲线出现一个非常明显的放热峰 C,表明此时存在一个较强的放热过程,样品结晶。把样品从玻璃态升温到 T_g 以上,链段获得了活动能力从而产生的结晶过程称为“冷态晶化”,又称“冷结晶”。随后在 271 K 出现一个尖锐的吸热峰 D,表明[BMIM][TFSI]吸热液化。离子盐类由于具有较大的晶格能和较高的熔点,所以在降温过程中很容易结晶,但是由于离子液体是由体积大且具有较低对称性的阴阳离子构成,这种复杂的结构使降温时分子链错乱形成玻璃态,导致观察不到结晶现象,但部分离子液体在升温时分子链扩散,出现冷结晶^[16]。另外,在实验中还尝试其他较快变温速率(10 K/min,见图 2b)。从图 2b 中可以看出:10 K/min 变温速率时,降温过程中仍未观察到结晶现象,在随后的升温过程中同样有冷结晶现象。与 5 K/min 的变温速率相比,10 K/min 变温速率时冷结晶的结晶峰宽化,结晶温度升高,但熔化温度并没有明显变化,这种相变行为与大多数聚合物、无定形化合物变化规律类似。

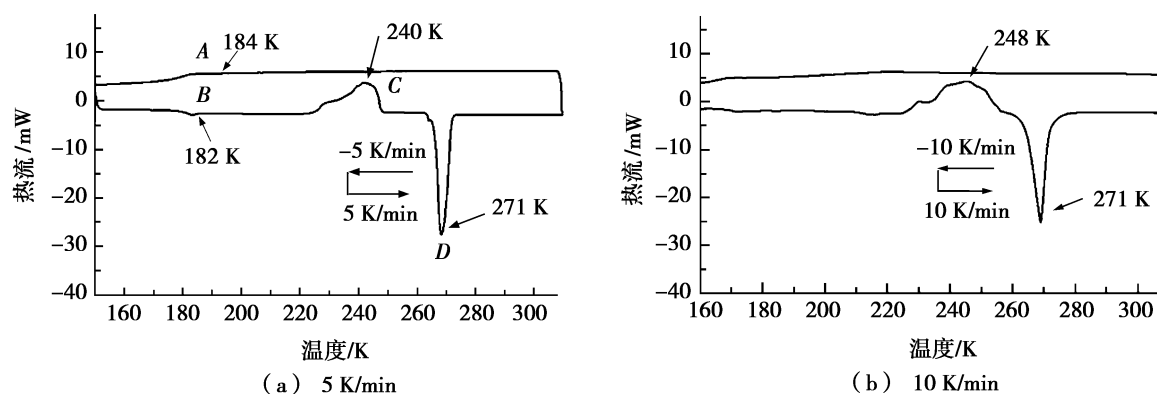


图2 不同变温速率时[BMIM][TFSI]的DSC曲线

2.2 [BMIM][TFSI]的变温拉曼光谱

为了进一步研究温度对[BMIM][TFSI]的影响,对[BMIM][TFSI]进行了降温拉曼测试,如图3所示。图3a为[BMIM][TFSI]在降温过程中不同温度下的拉曼光谱。其中,740 cm^{-1} 和1 241 cm^{-1} 分别对应阴离子上的基团 CF_3 的对称伸缩振动和对称拉伸振动,2 750 ~ 3 075 cm^{-1} 对应于阳离子烷基链上的C—H振动,3 075 ~ 3 200 cm^{-1} 对应咪唑环上的C—H振动^[17]。由图3a可以看出:随着温度的降低,峰形基本没有变化,只是高波数烷基链上的 CH_2 反对称伸缩波数 2 910 cm^{-1} 相对甲基上的CH对称伸缩振动峰 2 873 cm^{-1} 强度增加(见图3a中*位置),但是咪唑环上的强度并没有明显的变化,这说明烷基链上C—H振动对温度的反应大于咪唑环上C—H振动对温度的反应。因此,可以判断在降温过程中温度对烷基链的作用大于对咪唑环的作用,但是峰位基本保持不变,和常温液态相的光谱近似,反映了玻璃态和液态都是无序状态。

为了更清晰地反映降温过程中[BMIM][TFSI]拉曼光谱的变化,图3b和图3c给出两个尖峰740 cm^{-1} 、1 241 cm^{-1} 的波数及半高宽随温度的变化关系。由图3b可知:随着温度的降低,峰位没有明显变化。由图3c可以看出:半高宽逐渐变窄,这是由于温度降低,分子热运动减弱,振动模式变得有序,分子排列有序性也增加。整个降温过程中,半高宽连续减小但并没有明显的拐点,表明该温度范围内不存在明显的结构变化。虽然[BMIM][TFSI]在184 K附近出现了玻璃化转变,由于玻璃态本身是一种非晶态,其在结构上表现出和液态类似的无序性,因此有与液态相似的拉曼光谱。

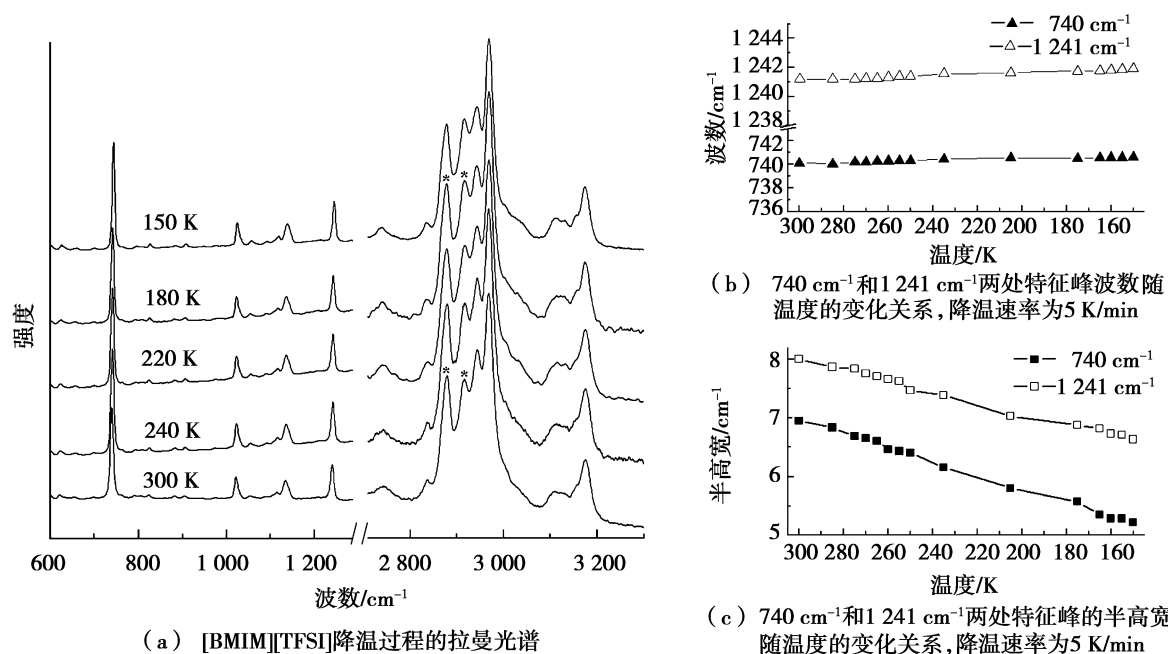


图3 [BMIM][TFSI]降温拉曼测试

图 4 为 [BMIM][TFSI] 的升温拉曼测试。图 4a 是 [BMIM][TFSI] 升温过程中的拉曼光谱。由图 4a 可以看出:在升温至 240 K 过程中,虽然 DSC 曲线显示在 185 K 附近有一明显的吸热峰,但由于玻璃态也存在较大的无序结构,拉曼光谱并没有明显的变化,因而判断此处应为玻璃化转变温度。当温度升至 240 K 时,峰形有了较大的变化,部分拉曼峰峰位向高波数移动、强度增加变得尖锐且在多处产生新峰(见图 4a 中 * 位置)。这是由于结晶固化(结合前文 DSC 曲线分析得出),样品内部结构发生了变化,产生新的振动模式,分子之间及分子内部原子之间的距离缩短,相应的键力增强,键能增加,从而出现峰位向高波数移动、产生新峰以及劈裂等现象^[18]。

图 4b 和图 4c 分别给出了升温过程中 740 cm⁻¹ 和 1 241 cm⁻¹ 两处特征峰的波数及半高宽随温度的变化关系。如图 4b 所示,在升温初期,两处拉曼峰的半高宽缓慢增加,波数无明显变化。当继续升温至 240 K 时,峰位有一突变,半高宽显著变小,并且能够保持到 270 K。该温度点与 DSC 曲线所对应的放热峰 C 和吸热峰 D 的位置基本一致,表明 [BMIM][TFSI] 的结构在 240 K 和 270 K 发生了两次明显的改变。拉曼光谱的锐化,表明各个振动模式的振动频率更趋于一致,意味着分子结构的有序化程度增强。结合拉曼光谱和 DSC 曲线,认为升温至 240 K 时,[BMIM][TFSI] 出现分子取向有序和位置有序的结晶相转变。继续升温至 270 K 时,拉曼峰逐渐宽化,表示无序度增加,对比 DSC 曲线,判断在 270 K 时样品达到了熔点,由晶态转变为液态,分子间振动模式也回到初始状态,说明整个过程是可逆的。经分析可知,[BMIM][TFSI] 在降温 and 升温过程当中存在着复杂的相转变行为,变化序列为:液态→过冷液体→玻璃态→高弹态→晶态→液态,这种复杂的相变行为以及微观结构的变化趋势与环状有机小分子在低温下的行为是一致的^[14],与构象也应该有着紧密联系。不同的外部作用(温度、压强等)会导致构象的选取不同,从而出现不同的相态,因此对于阳离子为咪唑环的离子液体而言,不同过程达到相同环境时呈现的相态不同,可能是由于烷基链及阴离子的构象不同造成的。

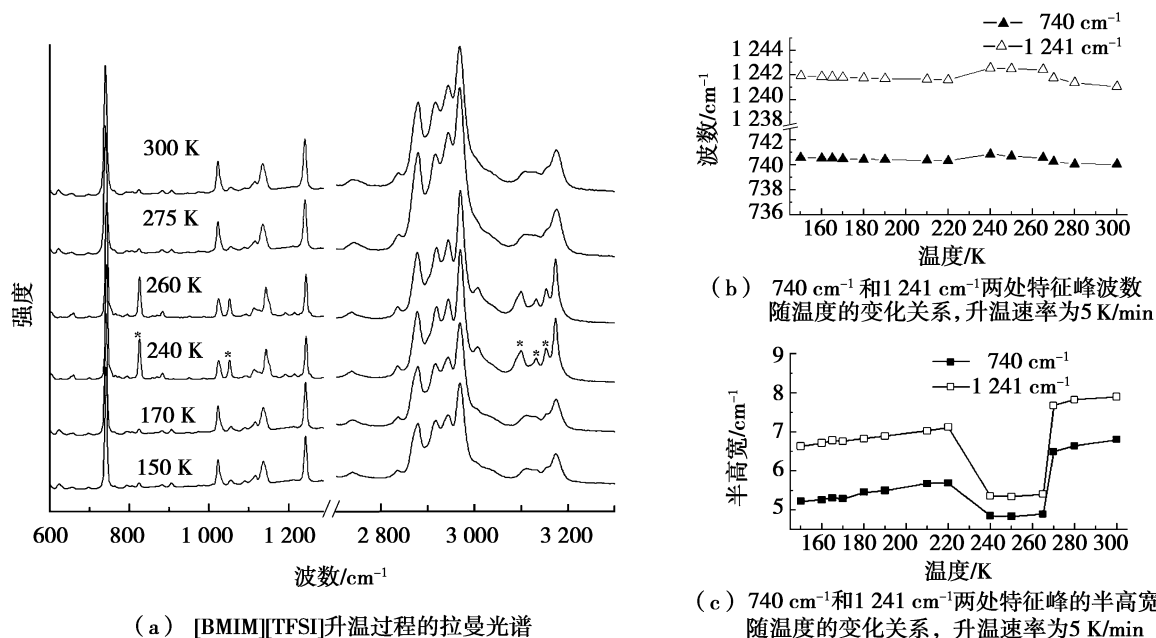


图 4 [BMIM][TFSI] 升温拉曼测试

阴离子 [TFSI] 具有 F₃C—S(O₂)—N—S(O₂)—CF₃ 的分子结构,且末端 CF₃ 基团可以沿着 S—N 键旋转得到旋转异构体。目前,利用从头算方法已经计算出阴离子 [TFSI] 在液态时顺式 (cis) 和反式 (trans) 两种构象保持平衡,其中,顺式构象中两个 CF₃ 基团位于 S—N—S 平面的同侧,而反式构象中 CF₃ 基团位于 S—N—S 平面的两侧^[19]。图 5 给出了温度对 [BMIM][TFSI] 顺式构象和反式构象的影响。图 5a 和图 5b 分别对应波数在 360 ~ 470 cm⁻¹ 降温、升温过程的拉曼光谱,396 cm⁻¹ 归属于阴离子 SO₂ 基团反式构象下摇摆振动;405 cm⁻¹ 是 SO₂ 基团顺式构象下摇摆振动,这两个振动光谱比较分立且拟合结果不受谱形及阳离子的影响,可以用两者强度的关系说明数量的多少。为了定量说明阴离子构

象选取与相转变之间的关系,定义了顺式构象的强度分数 $f_{405} = I_{405} / (I_{396} + I_{405})$, 其中, I_{396} 和 I_{405} 分别表示反式构象和顺式构象对应的拉曼特征峰的强度。顺式和反式两种构象强度比值随温度的变化关系如图 5c 所示。从图 5c 中可以看出:在常压室温条件下样品为液态时,顺式构象略占优势,这和目前其他 [TFSI] 类离子液体的构象取向一致。 f_{405} 随着温度的降低而变小,说明在低温玻璃态,两种构象都存在,但相对液态,更多的阴离子趋于反式构象,这种构象的选取和高压下得到玻璃态结果是一致的^[20]。但在升温至 240 K 时,顺式构象急剧增加,而反式构象完全消失,说明伴随着 [BMIM][TFSI] 的升温晶化,其阴离子分子构象发生了改变,由两种构象共存转变为顺式构象。结晶熔化之后,反式构象和顺式构象又回到了初始时的平衡状态。

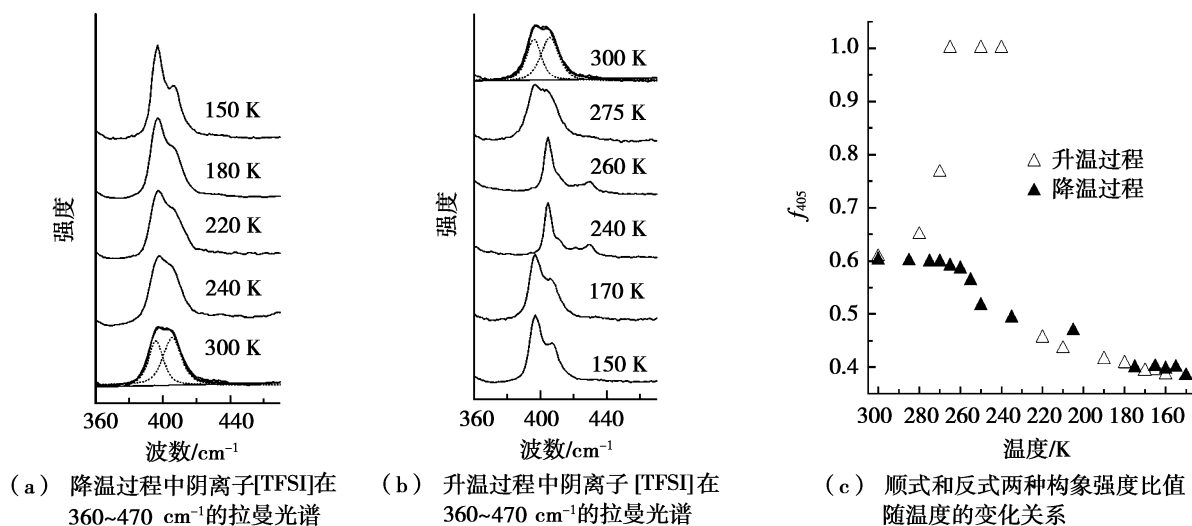


图 5 温度对 [BMIM][TFSI] 顺式构象和反式构象的影响

3 结论

应用拉曼光谱和差示扫描量热技术,探讨了疏水性离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑双三氟甲磺酰亚胺盐 ([BMIM][TFSI]) 在低温下的相变和微观结构之间的关系。DSC 曲线揭示了在降温过程中,样品没有结晶,而是由过冷到玻璃态的转变,升温过程出现了冷结晶现象。在相变过程中伴随着阴离子构象的变化,在液态及玻璃态下,反式和顺式两种构象共存,且随着温度的降低,顺式构象强度逐渐降低;晶态下顺式构象迅速减小,只保留反式构象。该研究结果对进一步理解和研究其他离子液体低温下的相态和微观结构的变化之间的关系具有重要意义。

参考文献:

- [1] ANGELL C A, BYRNE N, BELIERES J P. Parallel developments in aprotic and protic ionic liquids: physical chemistry and applications [J]. Accounts of chemical research, 2007, 40(11): 1228 - 1236.
- [2] NEVES C M, KURNIA K A, COUTINHO J A, et al. Systematic study of the thermophysical properties of imidazolium-based ionic liquids with cyano-functionalized anions [J]. Journal of physical chemistry b, 2013, 117(35): 10271 - 10283.
- [3] ROCHA M A A, NEVES C M S S, FREIRE M G, et al. Alkylimidazolium based ionic liquids; impact of cation symmetry on their nanoscale structural organization [J]. The journal of physical chemistry b, 2013, 117(37): 10889 - 10897.
- [4] MONTALBÁN M G, BOLÍVAR C L, BAÑOS F G D, et al. Effect of temperature, anion, and alkyl chain length on the density and refractive index of 1-alkyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids [J]. Journal of chemical & engineering data, 2015, 60(7): 1986 - 1996.
- [5] FARIA L F, RIBEIRO M C. Phase transitions of triflate-based ionic liquids under high pressure [J]. Journal of physical chemistry b, 2015, 119(44): 14315 - 14322.
- [6] CAPITANI F, TREQUATTRINI F, PALUMBO O, et al. Phase transitions of PYR14-TFSI as a function of pressure and

- temperature; the competition between smaller volume and lower energy conformer[J]. *Journal of physical chemistry b*, 2016, 120(11): 2921 – 2928.
- [7] SAOUANE S, NORMAN S E, HARDACRE C, et al. Pinning down the solid-state polymorphism of the ionic liquid [bmim][PF₆][J]. *Chemical science*, 2013, 4(3): 1270 – 1280.
- [8] SU L, LI L B, HU Y, et al. Phase transition of [Cn-mim][PF₆] under high pressure up to 1.0 GPa [J]. *The journal of chemical physics*, 2009, 130(18): 184503.
- [9] YOSHIMURA Y, ABE H, TAKEKIYO T, et al. Superpressing of a room temperature ionic liquid, 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate[J]. *Journal of physical chemistry b*, 2013, 117(40): 12296 – 12302.
- [10] LIMA T A, PASCHOAL V H, FARIA L F O, et al. Comparing two tetraalkylammonium ionic liquids. II. phase transitions [J]. *Journal of chemical physics*, 2016, 144(22): 224505.
- [11] SHIROTA H, MATSUZAKI H, RAMATI S, et al. Effects of aromaticity in cations and their functional groups on the low-frequency spectra and physical properties of ionic liquids[J]. *Journal of physical chemistry b*, 2015, 119(29): 9173 – 9187.
- [12] CUI Y A, YIN J M, LI C P, et al. Experimental and theoretical studies on compositions, structures, and IR and NMR spectra of functionalized protic ionic liquids[J]. *Physical chemistry chemical physics*, 2016, 18(29): 19731 – 19737.
- [13] ALVES M B, SOARES V C D, SUAREZ P A Z, et al. Raman spectroscopy of ionic liquids derived from 1-n-butyl-3-methylimidazolium chloride and niobium chloride or zinc chloride mixtures [J]. *Journal of Raman spectroscopy*, 2008, 39(10): 1388 – 1395.
- [14] 张焕君, 程学瑞, 任宇芬, 等. 环丁醇温致相变的原位拉曼光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, 36(2): 408 – 412.
- [15] SAKAEBE H, MATSUMOTO H. N-Methyl-N-propylpiperidinium bis(trifluoromethanesulfonyl) imide (PP13-TFSI)-novel electrolyte base for Li battery[J]. *Electrochemistry communications*, 2003, 5(7): 594 – 598.
- [16] MUDRING A V. Solidification of ionic liquids; theory and techniques[J]. *Australian journal of chemistry*, 2010, 63(4): 544 – 564.
- [17] KIEFER J, FRIES J, LEIPERTZ A. Experimental vibrational study of imidazolium-based ionic liquids; Raman and infrared spectra of 1-ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl) imide and 1-ethyl-3-methylimidazolium ethylsulfate [J]. *Applied spectroscopy*, 2007, 61(12): 1306 – 1311.
- [18] RUBENS P, SNAUWAERT J, HEREMANS K, et al. In situ observation of pressure-induced gelation of starches studied with FTIR in the diamond anvil cell[J]. *Carbohydrate polymers*, 1999, 39(3): 231 – 235.
- [19] FUJII K, FUJIMORI T, TAKAMUKU T, et al. Conformational equilibrium of bis(trifluoromethanesulfonyl) imide anion of a room-temperature ionic liquid; Raman spectroscopic study and DFT calculations[J]. *Journal of physical chemistry b*, 2006, 110(16): 8179 – 8183.
- [20] WU J, ZHU X, LI H, et al. Combined Raman scattering and X-ray diffraction study of phase transition of the ionic liquid [BMIM][TFSI] under high pressure[J]. *Journal of solution chemistry*, 2015, 44(10): 1 – 11.