

1-丁基-3-甲基咪唑氯盐/尿素低共熔溶剂的制备及结构与性能研究

袁朝圣^{1,2*}, 汪健¹

¹河南省磁电信息功能材料重点实验室, 河南 郑州

²郑州轻工业大学, 物理与电子工程学院, 河南 郑州

收稿日期: 2022年7月2日; 录用日期: 2022年7月22日; 发布日期: 2022年7月29日

摘要

以1-丁基-3-甲基咪唑氯盐(BMIMCl)和尿素(Urea)为氢键“受体”和“给体”, 通过热混合的方法对BMIMCl/Urea低共熔溶剂(DES)进行了制备。研究了摩尔分数对BMIMCl/Urea体系结构的演化及低共熔溶剂形成的影响。通过表面形态、差示扫描量热分析(DSC)、二维广角X射线衍射(WAXD)和傅里叶红外(FT-IR)对制备的BMIMCl/Urea样品进行了结构表征。结果表明, 随着BMIMCl摩尔分数的增加, BMIMCl/Urea体系经历了固-固相变、非晶化和溶剂化过程; BMIMCl摩尔分数为80 mol%和90 mol%时形成了BMIMCl/Urea DES。通过对BMIMCl/Urea DES样品的交流阻抗分析, 发现离子液体基低共熔溶剂具有与离子液体一样的导电性。从氢键和离子液体对称性角度分析了离子液体低共熔溶剂形成机制, 为开发和利用新型离子液体低共熔溶剂提供了新的参考。

关键词

离子液体, 低共熔溶剂, 相变, 氢键, 溶剂化

Study on Preparation, Structure and Properties of 1-Butyl-3-Methylimidazolium Chloride/Urea Deep Eutectic Solvent

Chaosheng Yuan^{1,2*}, Jian Wang¹

¹Henan Provincial Key Laboratory of Magnetoelectric Information Functional Materials, Zhengzhou Henan

²College of Physics and Electronic Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou Henan

Received: Jul. 2nd, 2022; accepted: Jul. 22nd, 2022; published: Jul. 29th, 2022

*通讯作者。

文章引用: 袁朝圣, 汪健. 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐/尿素低共熔溶剂的制备及结构与性能研究[J]. 物理化学进展, 2022, 11(3): 88-97. DOI: 10.12677/japc.2022.113012

Abstract

1-Butyl-3-methylimidazolium chloride (BMIMCl) and urea (Urea), used as hydrogen bond “acceptors” and “donors” were mixed, stirred, heated to prepare BMIMCl/Urea DES (deep eutectic solvent). The influence of molar fraction of BMIMCl on the structure evolution of Urea and formation mechanism of ionic liquid-based DES was analyzed. Apparent morphology, differential scanning calorimetry (DSC), two-dimensional wide-angle X-ray diffraction (WAXD) and Fourier transform infrared (FT-IR) were respectively employed to characterize the structure of prepared BMIMCl/Urea samples. The results showed that the BMIMCl/Urea system underwent solid-solid phase transition, amorphization and solvation with the increasing of molar fraction of BMIMCl. The BMIMCl/Urea DESs were formed when the mole fractions of BMIMCl were between 80 mol% and 90 mol%. The AC impedance analysis was employed to characterize the electrical property of BMIMCl/Urea DESs. It was found that the ionic liquid-based deep eutectic solvent has the same conductivity as the ionic liquid. The formation mechanism of ionic liquid-based DESs was explained by intermolecular hydrogen bonding and asymmetry structure of ionic liquid. This work provided a reference for the development and utilization of new ionic liquid deep eutectic solvents.

Keywords

Ionic Liquid, Deep Eutectic Solvent, Phase Transition, Hydrogen Bonding, Solvation

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

低共熔溶剂(DESs, deep eutectic solvents)是一类由氢键受体和氢键给体按一定化学计量比形成的液体,且其熔点都明显低于原组分[1]。低共熔溶剂具有与离子液体类似的物理化学性质,如较宽的液程、较低的蒸汽压、良好的热稳定性和溶解性等性质,使其有望成为工业上常用的 600 多种挥发性有机溶剂的替代品[2]。此外,与离子液体相比,低共熔溶剂的制备工艺简单、制造成本低,且无毒、生物相容性好,具有更宽的应用范围和前景[3] [4] [5]。

Abbott 等[6]根据组成低共熔溶剂配体类型的不同,将低共熔溶剂大致分为四类,即以无水金属氯化物和季铵盐组成的第 I 类,以含结晶水的金属氯化物和季铵盐组成的第 II 类,以金属氯化物和有机配体组成的第 III 类和以季铵盐和羧酸、醇、酰胺等组成的第 IV 类。基于低共熔溶剂可设计性的特点,研究者们根据实际需要设计了一系列功能化的低共熔溶剂,并在一些新兴领域进行了应用,如冶金电镀[7]、气体分离[8]、生物催化[9]和储能电池[10]等。特别是高电导率、低可燃性和宽的液相范围,低共熔溶剂也被认为是锂离子电池潜在的电解质材料。Boisset 等[11]发现多数低共熔溶剂具有较宽的电化学稳定窗口,而且还获得以 LiNO_3 基低共熔溶剂为电解质, LiFePO_4 为阴极的电池容量高达 160 mAh/g,效率高达 99%。Jhong 等[12]研究了丙三醇/碘化胆碱低共熔溶剂作为电解质在敏化太阳能电池中的应用,发现 I^{3-} 的扩散系数和电导率都明显优于含 I^3- 的离子液体。但是,低共熔溶剂的电导率偏低,还达不到电池电解质的应用标准。尝试不同配体类型,获取高性能低共熔溶剂,是解决这一关键问题的有效办法。

考虑到离子液体本身的电化学性能,能否制备出一种以离子液体为母体的低共熔溶剂,拓展其在电

池电解质方面的应用, 是一个值得探索的研究方向。近年来, 围绕离子液体的应用, 研究者们尝试了离子液体基低共熔溶剂的制备及应用, 并发现其在电解质[13]、气体吸收[14] [15]、催化[16] [17]、反应溶剂[18] [19]方面具有一些特定的物理化学性能。然而, 离子液体基低共熔溶剂的形成机制还不清楚。基于此, 本文以 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐(BMIMCl)为氢键受体, 以尿素(Urea)为氢键给体, 按照不同化学计量比对 BMIMCl/Urea 进行制备, 并对制备样品进行了结构和性能表征, 分析了化学计量比对离子液体基低共熔溶剂形成机制的影响, 以期对离子液体基低共熔溶剂的开发和应用提供理论依据。

2. 材料与方法

2.1. 材料与试剂

1-丁基-3-甲基咪唑氯盐(BMIMCl), 分子式为 $C_8H_{15}ClN_2$, 纯度大于 99%, 熔点温度为 65°C , 常温下为白色晶体, 购于兰州应用化学物理研究所。尿素(Urea), 分子式为 CH_4N_2O , 纯度大于 98%, 熔点温度为 132.7°C , 购于上海阿拉丁生化科技股份有限公司。使用前样品在 50°C 下真空干燥处理 48 小时。

2.2. 主要仪器与设备

TA Q250 型差示扫描量热仪, 美国 TA 分析仪器公司产; VERTEX 70 型真空红外光谱仪, 德国布鲁克光谱仪器公司产; Bruker D8 Discover 二维广角 X 射线衍射仪, 德国布鲁克光谱仪器公司产; CHI660 型电化学分析仪, 上海辰华仪器有限公司产; ZNCL-TS 型恒温加热磁力搅拌设备, 河南爱博特科技发展有限公司。

2.3. 实验方法

2.3.1. BMIMCl/Urea DES 的制备

首先称取一定量的 BMIMCl 和 Urea, 按照 BMIMCl 的摩尔分数(MF: Molar Fraction), 以 10 mol% 为梯度制备了 10~90 mol% 的 9 组样品, 分别放入玻璃瓶中, 然后将混合物置于恒温磁力搅拌器上进行 100°C 搅拌处理, 直至混合物为澄清透明的液体, 最后停止加热和搅拌, 自然冷却至室温。

2.3.2. 结构与性能表征

采用 DSC 测量样品的熔点: 称取一定量的 BMIMCl/Urea DES 置于铝坩埚中, 并用坩埚盖进行封闭放入测量室。为了获得准确的相变温度, 首先将样品以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从室温降至 -80°C , 并保持 5 min, 然后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从 -80°C 升至 140°C 。实验中, 样品腔内通氮气进行保护, 流速为 $40\text{ mL}/\text{min}$ 。

采用 FT-IR 分析样品的结构: 将固体样品采用 KBr 压片法进行制样, 液体样品则直接涂在压好的纯 KBr 窗口上, 分辨率为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 50 次, 测量范围: $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 。

采用 WAXD 分析样品的晶体结构: 在制备样品置于薄玻璃片的 $20\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 凹槽内, 采用 $\text{CuK}\alpha$ (0.154 nm) 辐射进行测量, 激发电压为 40 kV , 激发电流 40 mA , 扫描衍射角(2θ)范围为 $5^\circ\sim 30^\circ$ 。

采用 CHI660 测量液体样品的导电性: 选用“不锈钢/电解质/不锈钢”三明治结构, 频率范围: $100\text{ mHz}\sim 100\text{ KHz}$, 电极电势振幅: 5 mV 。

3. 结果与分析

3.1. BMIMCl/Urea DES 表象结构

室温下澄清、透明、可流动的状态是低共熔溶剂的一个重要的特征[1]。室温下不同摩尔分数 BMIMCl/Urea 混合物的照片如图 1 所示。



Figure 1. Photographs of BMIMCl/Urea mixtures with different molar fraction at room temperature ($MF_{\text{BMIMCl}} = 10\% \sim 90\%$)

图 1. 室温下不同摩尔分数 BMIMCl/Urea 混合物照片($MF_{\text{BMIMCl}} = 10\% \sim 90\%$)

由图 1 可以看出, MF_{BMIMCl} 为 80 mol% 和 90 mol% 的样品为透明、澄清、可流动的液体, 说明此两种摩尔配比时形成了 BMIMCl/Urea DES。而 MF_{BMIMCl} 从 10 mol% 到 70 mol% 的样品虽然在加热(100℃)的条件下形成了透明、澄清的液体, 但降温后又重新固化。这些结果说明: MF_{BMIMCl} 为 80 mol% 和 90 mol% 的 BMIMCl/Urea 经加热搅拌处理后形成了较低共晶温度的 BMIMCl/Urea DES。 MF_{BMIMCl} 小于 80 mol% 时, 样品的共晶温度高于室温而未形成室温液体。

3.2. DSC 分析

不同摩尔分数 BMIMCl/Urea 的 DSC 图谱如图 2 所示。从图 2 可以看出, 随着温度从 -80℃ 升至 140℃, 样品出现了不同程度的吸热峰, 其峰值对应着不同摩尔分数样品的共晶温度点。由于 BMIMCl/Urea 之间存在多种相互作用, 不同摩尔分数时存在两个吸热峰, 这里我们依据最强的吸热峰对应的温度为共晶温度点。 MF_{BMIMCl} 从 10 mol% 增加到 70 mol%, 共晶温度从 91.74℃ 下降到 32.51℃, 且吸热峰的熔限变宽、面积变小, 说明 BMIMCl/Urea 样品中的结晶度降低; 当 MF_{BMIMCl} 增加到 80~90 mol% 时, DSC 曲线上未发现明显的吸热或放热峰, 说明在 -80℃ 升至 140℃ 测量范围内, 该摩尔分数的样品没有明显的共晶温度点。为了验证 MF_{BMIMCl} 为 80~90 mol% 样品的共晶温度低于室温, 我们还将两个样品放在 -25℃ 的冰箱中静置 24 小时, 取出后发现样品仍然为流动、透明的液体。这些结果说明 MF_{BMIMCl} 为 80~90 mol% 样品的共晶温度应远低于室温, 也充分证明了该浓度下 BMIMCl/Urea 形成了低共熔溶剂。

根据 DSC 曲线中的吸热峰信息, 可找出不同摩尔分数样品的共晶温度, 绘制 BMIMCl/Urea 二元相图共晶温度点图, 如图 3 所示。很明显, 随着 MF_{BMIMCl} 的增加, BMIMCl/Urea 的共晶温度降低; 当 MF_{BMIMCl} 增加到 80 mol% 和 90 mol% 时, 共晶温度明显下降, BMIMCl/Urea 形成了低温低共熔溶剂。这一现象可能与离子液体和尿素之间形成强的氢键作用有关。

3.3. FT-IR 分析

为了进一步表征不同摩尔分数 BMIMCl/Urea 样品的结构演化, 对制备的样品进行 FTIR 分析, 如图 4 所示。为了便于比较, 这里将纯 BMIMCl 和 Urea 的 FTIR 结果也列在图中。从图 4 可以看出, 3446, 3346 和 3264 cm^{-1} 的吸收峰对应 -NH₂ 伸缩振动, 而 1679 和 1628 cm^{-1} 吸收峰对应 -NH₂ 弯曲振动[13]。当 MF_{BMIMCl} 为 10 mol% 时, Urea 的 -NH₂ 伸缩振动峰和弯曲振动峰均发生了不同程度的红移, 这说明 BMIMCl 与 Urea 分子间相互作用形成了“氢键”。随着 MF_{BMIMCl} 的增加, BMIMCl 的特征吸收峰越来越明显。如:

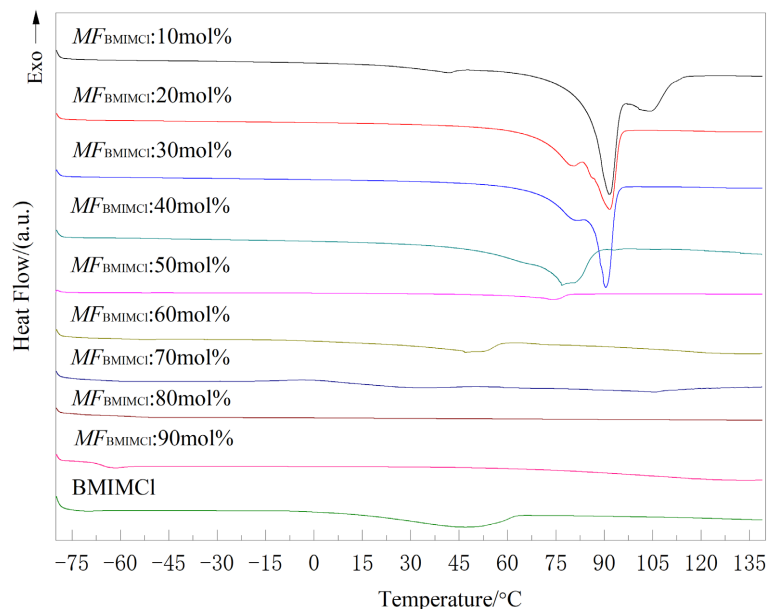


Figure 2. DSC curves of BMIMCl/Urea with different molar fraction

图 2. 不同摩尔分数 BMIMCl/Urea 的 DSC 曲线

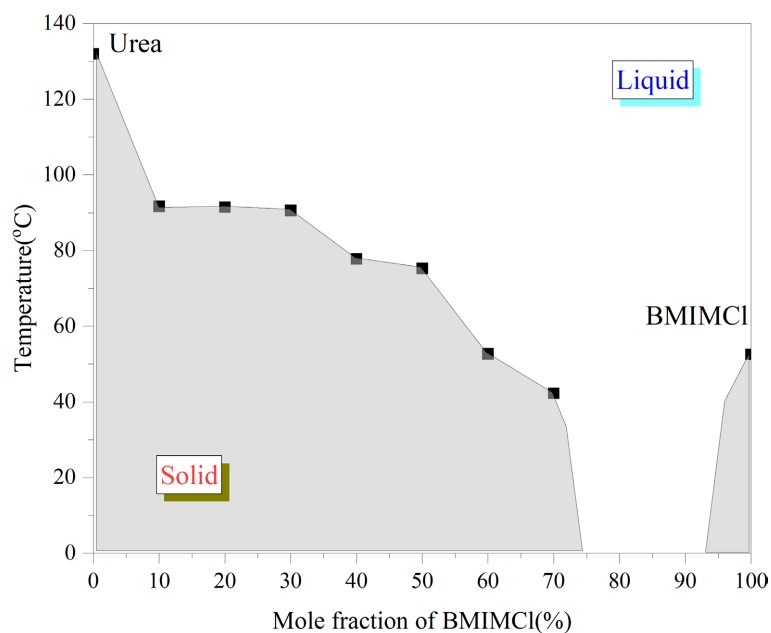


Figure 3. Eutectic temperature points of BMIMCl/Urea on phase diagram

图 3. BMIMCl/Urea 组分相图上的共晶温度点

2800~3200 cm^{-1} 对应离子液体咪唑环上-CH₃的对称和反对称伸缩振动; 1581~1464 cm^{-1} 对应咪唑环的伸缩振动; 1168 cm^{-1} 对应咪唑环上 H-C-C 的弯曲振动; 620~655 cm^{-1} 对应咪唑环上 C-N-C 的弯曲振动[14]。但是, 离子液体咪唑环的吸收峰位置并未随着 $\text{MF}_{\text{BMIMCl}}$ 发生明显的红移或蓝移, 咪唑环的振动未受到氢键作用的影响。以上分析结果表明, BMIMCl/Urea 共混处理后, 体系中分子间存在氢键作用, 且主要氢键形式可能是 Cl...HN 作用。当 $\text{MF}_{\text{BMIMCl}}$ 高于 50 mol% 时, 1571, 1618 和 1668 cm^{-1} 出现了三个耦合吸收峰, Urea 分子间的 NH...HN 氢键被 Cl⁻ 破坏, Urea 与 BMIMCl 之间的氢键作用增强[20]。对于 $\text{MF}_{\text{BMIMCl}}$

为 80 mol% 和 90 mol% 的 BMIMCl/Urea, 虽然二者在常温下均为液体, 但是体系内的分子振动模式有所不同, MF_{BMIMCl} 为 90 mol% 的 BMIMCl/Urea DES 基本与母体 BMIMCl 相同。

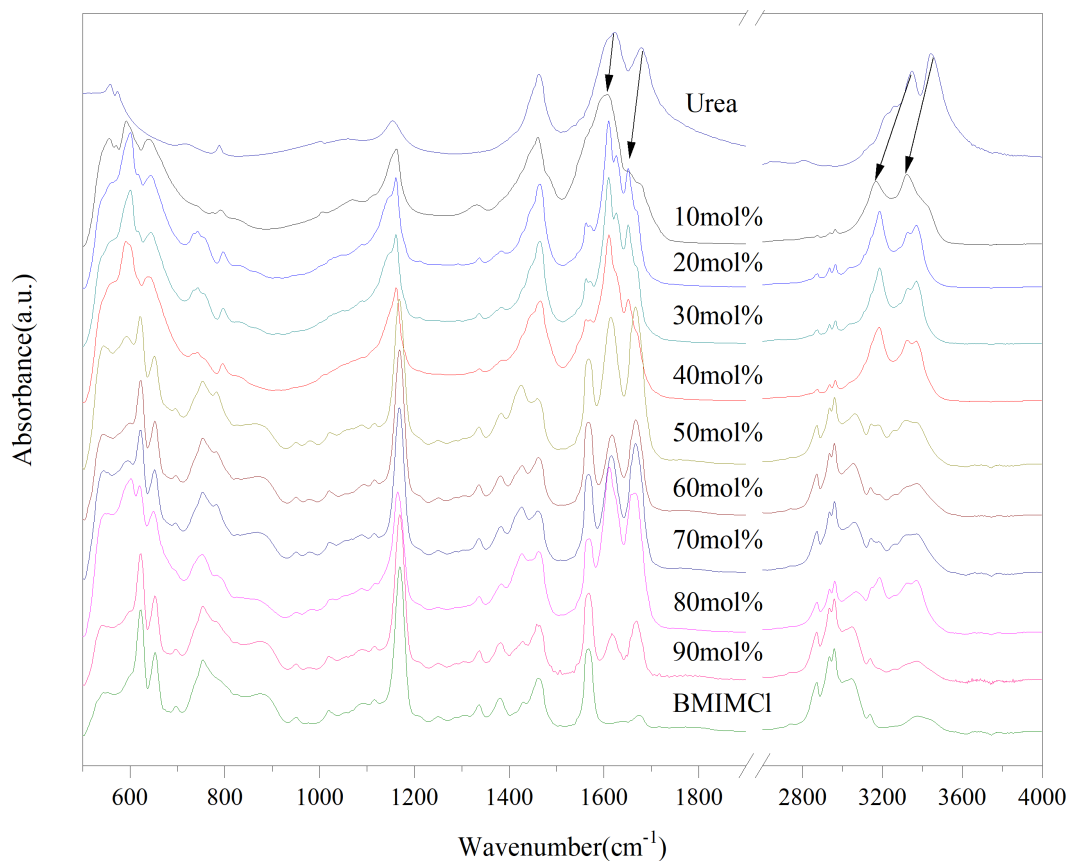


Figure 4. Infrared absorption spectra of BMIMCl/Urea samples with different fraction
图 4. 不同摩尔分数 BMIMCl/Urea 样品的红外吸收光谱图

3.4. 广角 X 射线衍射(WAXD)分析

图 5 为不同摩尔分数 BMIMCl/Urea 的二维广角图。随着 MF_{BMIMCl} 的增加, 衍射环逐渐变宽, 在超过 50 mol% 以后, 衍射环变得更加的弥散, 不可分辨。除此之外, 随着 MF_{BMIMCl} 的增加, 衍射环的位置和相对强度也有明显改变。结果表明, 随着 MF_{BMIMCl} 的增加, BMIMCl 对 Urea 的晶体结构进行“插层”, 破坏了 Urea 原有的晶型结构。对二维广角图进行强度的积分, 可得不同摩尔分数 BMIMCl/Urea 样品的一维广角 X 射线衍射曲线(图 6)。对于 Urea, 在 $2\theta = 22.22^\circ$ 和 26.94° 存在明显的衍射峰, 由于 Urea 样品较厚和颗粒度不均匀的原因, 衍射峰与 PDF-2004 的结果稍有不同。对 MF_{BMIMCl} 为 10 mol% 的样品, 衍射角转到了低角度 $2\theta = 21.79^\circ$ 和 25.49° , 同时在 $2\theta = 6.08^\circ$ 和 8.03° 处也出现了衍射峰, 这些结果表明: 离子液体的加入改变了 Urea 原来的晶型结构, 衍射角 2θ 的减小预示着 Urea 晶胞间距增大。当 MF_{BMIMCl} 为 30 mol% 时, 衍射峰 $2\theta = 21.79^\circ$ 消失, 而在 $2\theta = 9.42^\circ$, 14.22° 和 20.34° 处出现了新的衍射峰, 这表明在该摩尔分数下 Urea 的晶型结构崩塌, 继而在 BMIMCl 的参与下重建了新的晶型结构。当 MF_{BMIMCl} 大于 50 mol%, 衍射曲线变得平滑, 衍射峰难以分辨, 为典型的非晶化结构。以上结果表明: 随着 BMIMCl 的掺入, BMIMCl/Urea 样品在 MF_{BMIMCl} 为 30 mol% 时经历了一次固-固相变, 在 MF_{BMIMCl} 大于 50 mol% 时样品结构趋于非晶化。

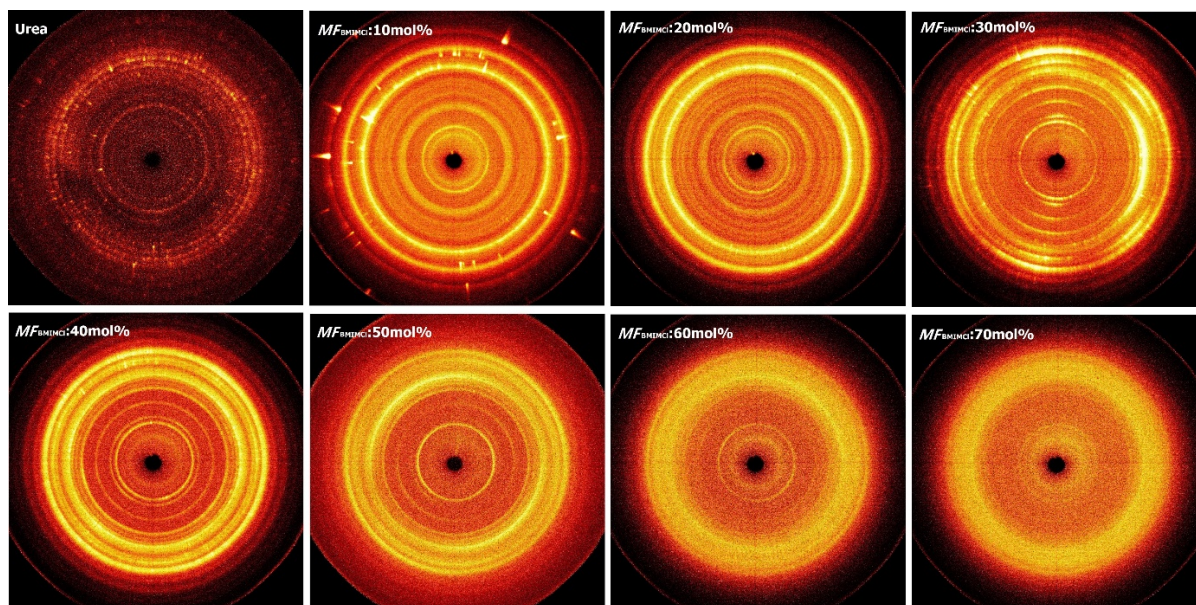


Figure 5. Two-dimensional wide-angle X-ray diffraction patterns of BMIMCl/Urea samples with different molar fraction
图 5. 不同摩尔分数 BMIMCl/Urea 样品的二维广角 X 射线衍射图

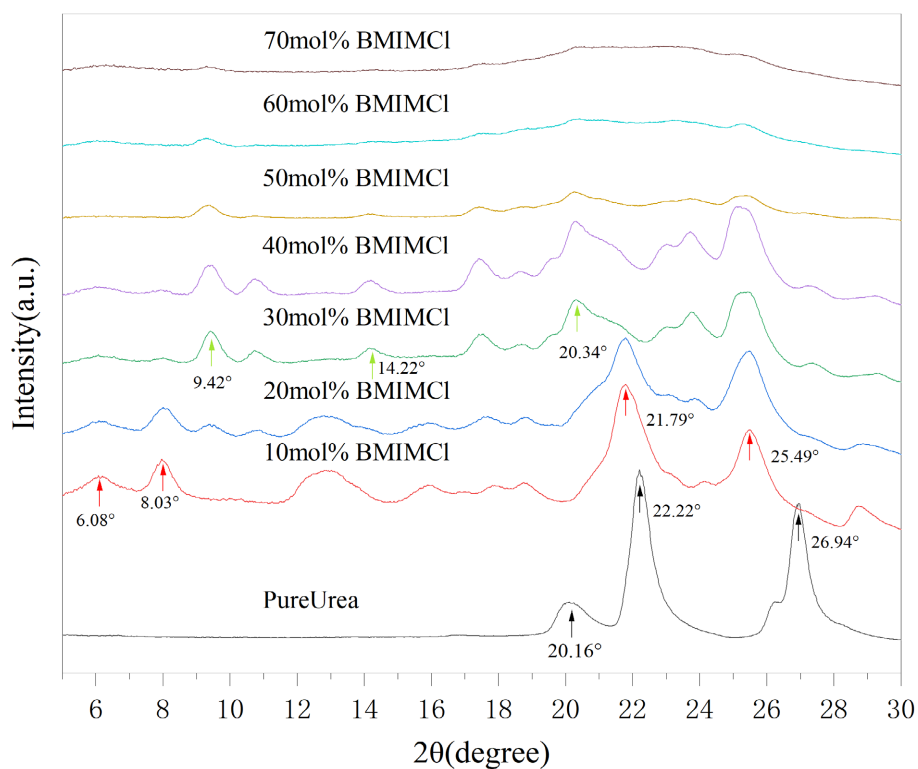


Figure 6. One-dimensional wide-angle X-ray diffraction curves of BMIMCl/Urea samples with different molar fraction

图 6. 不同摩尔分数 BMIMCl/Urea 样品的一维广角 X 射线衍射曲线

3.5. 电化学性质分析

对 MF_{BMIMCl} 为 80 mol% 和 90 mol% 的液体样品以及纯 BMIMCl 进行了交流阻抗分析, 图 7 为样品的

交流阻抗谱。谱图中的一个半圆(高频区)和一个斜线(低频区)是典型的电容器特征的交流阻抗谱, 图谱体现电解质在电极表面的电荷传递过程。由图 7 中高频区半圆起点与 Z' 轴的截距, 可得 80 mol%、90 mol% 和纯 BMIMCl 的溶液内阻分别为 709 Ω 、601 Ω 、617 Ω 。由此可见, 少量 Urea 的掺入, 没有显著改变 BMIMCl/Urea 样品的内阻, 相反, 适量 Urea 的加入还能够降低粘度, 提高 BMIMCl/Urea DES 的导电性 [21]。另外, 图中半圆直径为电极与电解质之间的界面电阻, 经分析可得 MF_{BMIMCl} 为 80 mol% 和 90 mol% 及纯 BMIMCl 与不锈钢电极之间的界面电阻分别为 11,241 Ω 、13,569 Ω 、10,713 Ω 。很明显, BMIMCl/Urea DES 的界面电阻大于纯 BMIMCl, 这可能是由于 BMIMCl/Urea DES 中 Urea 分子与 Cl^- 之间存在较强的氢键作用, 降低了体系中离子的迁移率, 阻碍了离子在电极表面的扩散。

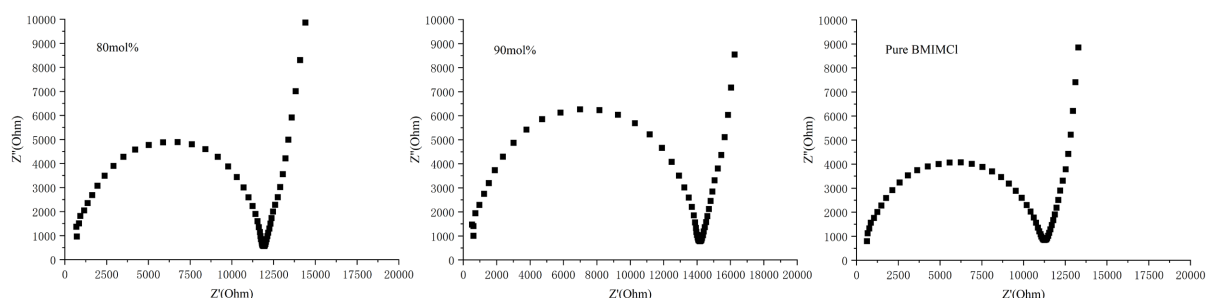


Figure 7. AC impedance spectra of BMIMCl/Urea liquid samples with molar fraction of 80 mol% and 90 mol% and pure BMIMCl

图 7. 摩尔分数为 80 mol% 和 90 mol% 的 BMIMCl/Urea 液体样品及纯 BMIMCl 的交流阻抗谱

3.6. 摩尔分数对 BMIMCl/Urea DES 形成机制的影响

对于 BMIMCl/Urea 体系, 随着 BMIMCl 的掺入, Cl^- 与 -NH 间可形成氢键作用, BMIMCl 浸入到 Urea 的晶格中, 使 Urea 的晶胞结构膨胀; 当 Urea 的晶胞增大到一定程度后, 晶格能不能维持原有结构, 晶型发生转变, 即 BMIMCl 和 Urea 协同作用下形成了新的晶型(WAXD 的结果印证了这一结论)。当 MF_{BMIMCl} 超过 50 mol% 时, BMIMCl/Urea 体系中 BMIMCl 起主导作用, 维持晶体结构的稳定。但是由于 BMIMCl 阳离子结构对称性不好, 不利于结晶, BMIMCl 的非晶性与 Urea 的结晶性相互竞争而使体系结构趋于非晶化。当 MF_{BMIMCl} 为 80 mol% 和 90 mol% 时, Urea 分子主要以氢键方式与 Cl^- 结合, “溶解”在 BMIMCl 中, 使 BMIMCl 的结构不对称性变得更差, 离子键减弱, 形成了以氢键作用为主的低共熔溶剂。离子液体自身结构的不对称性和氢键作用的共同影响, 使得离子液体基低共熔溶剂形成并不严格按照传统低共熔溶剂中氢键给体和受体摩尔比(如: 1:2 氯化胆碱/尿素和 1:3.5 氯化锌/尿素等), 而是比传统配比低, 这有助于开发新型低温低共熔溶剂。

4. 总结

以 BMIMCl 和 Urea 为原料, 通过热混合的方法研究了摩尔分数对离子液体基低共熔溶剂形成的影响。表观照片和 DSC 结果显示: BMIMCl 摩尔分数为 80 mol% 和 90 mol% 时, 形成了 BMIMCl/Urea 低共熔溶剂; WAXD 和 FT-IR 的结果表明: 随着 BMIMCl 摩尔分数的增加, BMIMCl/Urea 的晶格常数增加, 并经历了固-固相变、非晶化和溶剂化过程; 制备的 BMIMCl/Urea DES (MF_{BMIMCl} 为 80 mol% 和 90 mol%) 的导电性接近液态时的 BMIMCl, 但离子扩散性有所降低。基于实验结果, 绘制出 BMIMCl/Urea 的组分-共晶温度点相图, 并从离子液体自身结构的不对称性和分子间氢键的角度分析了离子液体基低共熔溶剂的形成机制, 解释了其形成的摩尔比低于传统低共熔溶剂的原因。这些结果为充分理解低共熔溶剂的形成机制、开发新型离子液体低共熔溶剂以及拓展低共熔溶剂的应用领域提

供了理论依据和参考。

致 谢

作者感谢郑州轻工业大学高压科学与技术研究中心在样品检测方面提供的支持和帮助。

基金项目

本工作得到了河南省科技攻关项目 “No. No.212102210129” 和北京计算物理重点实验室项目 “No. 6142A05210101” 的资助。

参考文献

- [1] Abbott, A.P., Capper, G., Davies, D.L., Rasheed, R.K. and Tambyrajah, V. (2003) Novel Solvent Properties of Choline Chloride Urea Mixtures. *Chemical Communications*, **9**, 70-71. <https://doi.org/10.1039/b210714g>
- [2] Pollet, P., Davey, E.A., Ureña-Benavides, E.E., Eckert, C.A. and Liotta, C.L. (2014) Solvents for Sustainable Chemical Processes. *Green Chemistry*, **16**, 1034-1055. <https://doi.org/10.1039/C3GC42302F>
- [3] Xu, P., Zheng, G.-W., Zong, M.-H., Li, N. and Lou, W.-Y. (2017) Recent Progress on Deep Eutectic Solvents in Biocatalysis. *Bioresources and Bioprocessing*, **4**, Article No. 34 <https://doi.org/10.1186/s40643-017-0165-5>
- [4] Khandelwal, S., Tailor, Y.K. and Kumar, M. (2016) Deep Eutectic Solvents (DESs) as Eco-friendly and Sustainable Solvent/Catalyst Systems in Organic Transformations. *Journal of Molecular Liquids*, **215**, 345-386. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2015.12.015>
- [5] Radošević, K., Bubalo, M.C., Srček, V.G., Grgas, D., Dragičević, T.L. and Redovniković, I.R. (2015) Evaluation of Toxicity and Biodegradability of Choline Chloride Based Deep Eutectic Solvents. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **112**, 46-53. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2014.09.034>
- [6] Abbott, A., Barron, J., Ryder, K. and Wilson, D. (2010) Eutectic-Based Ionic Liquids with Metal-Containing Anions and Cations. *Chemistry*, **13**, 6495-6501. <https://doi.org/10.1002/chem.200601738>
- [7] Di Marino, D., Shalaby, M., Kriescher, S. and Wessling, M. (2018) Corrosion of Metal Electrodes in Deep Eutectic Solvents. *Electrochemistry Communications*, **90**, 101-105. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2018.04.011>
- [8] Oliveira, F.S., Pereiro, A.B., Rebelo, L.P. and Marrucho, I.M. (2013) Deep Eutectic Solvents as Extraction Media for Azeotropic Mixtures. *Green Chemistry*, **15**, 1326-1330. <https://doi.org/10.1039/c3gc37030e>
- [9] El Abedin, S.Z. and Endres, F. (2007) Ionic Liquids: The Link to High-Temperature Molten Salts? *Accounts of Chemical Research*, **40**, 1106-1113. <https://doi.org/10.1021/ar700049w>
- [10] Lloyd, D., Vainikka, T. and Kontturi, K. (2013) The Development of an All Copper Hybrid Redox Flow Battery Using Deep Eutectic Solvents. *Electrochimica Acta*, **100**, 18-23. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.03.130>
- [11] Boisset, A., Menne, S., Jacquemin, J., Balducci, A. and Anouti, M. (2013) Deep Eutectic Solvents Based on N-methylacetamide and a Lithium Salt as Suitable Electrolytes for Lithium-ion Batteries. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **15**, 20054-20063. <https://doi.org/10.1039/c3cp53406e>
- [12] Jhong, H.-R., Wong, D.S.-H., Wan, C.-C., Wang, Y.-Y. and Wei, T.-C. (2009) A Novel Deep Eutectic Solvent-based Ionic Liquid Used as Electrolyte for Dye-sensitized Solar Cells. *Electrochemistry Communications*, **11**, 209-211. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2008.11.001>
- [13] Mahanta, U., Choudhury, S., Prasanna Venkatesh, R., SarojiniAmma, S., Ilangoan, S.A. and Banerjee, T. (2019) Ionic-Liquid-Based Deep Eutectic Solvents as Novel Electrolytes for Supercapacitors: COSMO-SAC Predictions, Synthesis, and Characterization. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **8**, 372-381. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b05596>
- [14] Yan, H., Zhao, L., Bai, Y., Li, F., Dong, H., Wang, H., *et al.* (2020) Superbase Ionic Liquid-Based Deep Eutectic Solvents for Improving CO₂ Absorption. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **8**, 2523-2530. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b07128>
- [15] Cao, Y., Zhang, X., Zeng, S., Liu, Y., Dong, H. and Deng, C. (2020) Protic Ionic Liquid-Based Deep Eutectic Solvents with Multiple Hydrogen Bonding Sites for Efficient Absorption of NH₃. *AIChE Journal*, **66**, Article ID: e16253. <https://doi.org/10.1002/aic.16253>
- [16] Mishra, D.K., Gopal, P. and Tamal, B. (2020) Ionic Liquid-Based Deep Eutectic Solvent as Reaction Media for the Thermal Dehydrogenation of Ethylene Diamine-bis-Borane. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, **8**, 4910-4919. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c00220>

-
- [17] 阮佳纬, 叶香珠, 陈立芳, 漆志文. 离子液体和低共熔溶剂催化二氧化碳合成有机碳酸酯的研究进展[J]. 化工进展, 2022, 41(3): 1176-1186.
- [18] Sheng, K., Li, D. and Kang, Y. (2021) Unexpectedly Promoted SO₂ Capture in Novel Ionic Liquid-Based Eutectic Solvents: The Synergistic Interactions. *Journal of Molecular Liquids*, **337**, Article ID: 116432. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116432>
- [19] 易兰, 李文英, 冯杰. 离子液体/低共熔溶剂在煤基液体分离中的应用[J]. 化工进展, 2020, 39(6): 2066-2078.
- [20] Yuan, C., Zhang, X., Ren, Y., Feng, S., Liu, J., Wang, J., *et al.* (2019) Temperature- and Pressure-Induced Phase Transitions of Choline Chloride-Urea Deep Eutectic Solvent. *Journal of Molecular Liquids*. **291**, Article ID: 111343. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.111343>
- [21] Ammam, M. and Fransaer, J. (2011) Synthesis and Characterization of Hybrid Materials Based on 1-butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate Ionic Liquid and Dawson-Type Tungstophosphate K₇[H₄PW₁₈O₆₂]·18H₂O and K₆[P₂W₁₈O₆₂]·13H₂O. *Journal of Solid State Chemistry*, **184**, 818-824. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.02.002>