

高压下磷酸酯类离子液体1-(O,O-二乙基磷酰丙基)-3-辛基咪唑六氟磷酸盐的拉曼光谱和粘度研究

李海宁^{1,2,3*}, 汪俊博², 程学瑞², 王征², 朱祥², 梁永福²

¹河南大学物理与电子学院, 河南 开封

²郑州轻工业大学电子信息学院, 河南省磁电信息功能材料重点实验室, 河南 郑州

³郑州威科姆科技股份有限公司, 河南 郑州

收稿日期: 2024年1月3日; 录用日期: 2024年2月22日; 发布日期: 2024年2月29日

摘要

磷酸酯类离子液体1-(O,O-二乙基磷酰丙基)-3-辛基咪唑六氟磷酸盐([DPPOIM][PF₆])是一种新型的润滑剂材料, 本文利用拉曼光谱和自制的高压粘度测量装置对其在高压的结构、相变及粘度进行了研究。基于高压拉曼光谱结果和红宝石荧光峰峰位的分析, 推断[DPPOIM][PF₆]的玻璃化转变压力约为2.9 GPa, [DPPOIM][PF₆]在该压力点由液态转变为玻璃态。采用自制的粘度测量装置测得[DPPOIM][PF₆]高压下的粘度数据, 并将粘度与压力的关系进行线性拟合, 获得[DPPOIM][PF₆]的玻璃化转变压力点为2.6 GPa, 这与分析红宝石荧光峰获得的结果基本一致。通过研究磷酸酯类离子液体润滑剂在高压下的拉曼光谱和粘度, 对于拓宽其在高压等极端条件下的应用具有非常重要的实用价值。

关键词

室温离子液体, 高压, 拉曼光谱, 相变, 粘度

Raman Spectroscopy and Viscosity Study of Phosphate Ionic Liquid 1-(O,O-Diethylphosphonyl-N-Propyl)-3-Octylimidazolium Hexafluorophosphate under High Pressure

*通讯作者。

文章引用: 李海宁, 汪俊博, 程学瑞, 王征, 朱祥, 梁永福. 高压下磷酸酯类离子液体 1-(O,O-二乙基磷酰丙基)-3-辛基咪唑六氟磷酸盐的拉曼光谱和粘度研究[J]. 物理化学进展, 2024, 13(1): 65-73. DOI: 10.12677/japc.2024.131009

Haining Li^{1,2,3*}, Junbo Wang², Xuerui Cheng², Zheng Wang², Xiang Zhu², Yongfu Liang²¹School of Physics and Electronics, Henan University, Kaifeng Henan²Henan Key Laboratory of Magnetoelectric Information Functional Materials, School of Physics and Electronic Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou Henan³Zhengzhou Vcom Science and Technology Co., Ltd., Zhengzhou HenanReceived: Jan. 3rd, 2024; accepted: Feb. 22nd, 2024; published: Feb. 29th, 2024**Abstract**

Phosphate ionic liquid 1-(O,O-diethylphosphonyl-n-propyl)-3-octylimidazolium hexafluorophosphate ([DPPOIM][PF₆]) is a novel lubricant. The structure, phase transition, and viscosity of [DPPOIM][PF₆] under high pressure were studied by Raman spectroscopy and a homemade high-pressure viscosity device. By analyzing the peak positions of Raman spectra and ruby fluorescence peaks, it could be inferred that [DPPOIM][PF₆] underwent a glass transition near 2.9 GPa, from a liquid state to a glassy state. The viscosity data of [DPPOIM][PF₆] under high pressure were measured using a homemade viscosity device, and the relationship between viscosity and pressure was linearly fitted to obtain the glass transition pressure of 2.6 GPa, which was basically consistent with the glass transition pressure obtained by analyzing Raman spectra and ruby fluorescence peaks for [DPPOIM][PF₆]. The study of the Raman spectra and viscosity of phosphate ionic liquid under high pressure is of great practical significance for expanding their applications under extreme conditions such as high pressure.

Keywords**Room Temperature Ionic Liquids, High Pressure, Raman Spectra, Phase Transition, Viscosity**

Copyright © 2024 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

近年来, 科学家们将研究热点聚焦于室温离子液体的设计、合成和应用[1] [2] [3] [4]。中科院兰州化物所摩擦学领域率先开展烷基室温离子液体用作润滑剂的研究, 发现这种液体可以对多种摩擦副起到很好的润滑作用, 可以作为一种新型的多用途润滑剂使用[5] [6] [7]。由于室温离子液体的高热稳定性和低蒸汽压, 同时与常规润滑剂相比, 室温离子液体具有显著的润滑和抗磨性能, 特别是在一些极端的温度和压力条件下。在研究室温离子液体这种新型润滑剂时, 测试和分析其在高压下的粘度必不可少。此外, 目前许多室温离子液体的应用仅限于实验室规模, 为了将这些应用扩展到技术规模, 压力对粘度的影响对于工业设计(如尺寸、管径等)至关重要。因此, 无论从理论上还是应用上, 研究高压下室温离子液体的粘度都是非常有意义的。

目前室温离子液体的结构和性能研究主要局限于常压和有限的温度范围内, 其高压下的研究较少。对于润滑剂而言, 高压下的粘度测量至关重要, 可用于判定弹性润滑剂在临界极限条件下的有效性[8]。目前, 对高压下粘度的测量方法主要有滚动球体、落体、运动活塞或振动丝粘度法, 最高压力一般在 300

MPa 以内[9] [10] [11]。本课题组通过安装直角支架改装显微镜装置,将金刚石对顶砧装置与 CCD 探测器相结合采用落球法测量了高压下液体的粘度,并利用该装置对常温高压下丙三醇进行粘度测量,以验证装置的有效性和可靠性[12]。

通过在咪唑阳离子中加入最常用的抗磨和极压元素磷制备磷酸酯类离子液体,开发出一种新型室温离子液体润滑剂[13]。本研究以磷酸酯类离子液体 1-(O,O-二乙基磷酰丙基)-3-辛基咪唑六氟磷酸盐 ([DPPOIM][PF₆])为研究对象,利用拉曼光谱对其在高压的结构和相变进行了研究,并利用自制的高压粘度测量装置获取其在高压下的粘度数据。本研究对于研发磷酸酯类离子液体润滑剂在高压等极端条件下的应用具有实用价值。

2. 实验部分

[DPPOIM][PF₆]购自中国科学院兰州物化所,其纯度为 99.5%以上。[DPPOIM][PF₆]分子量为 504.43 g/mol,熔点为-96.1℃ [14],因此常压下 298 K 室温条件下呈液态。图 1 为 [DPPOIM][PF₆]的分子结构示意图。在阳离子中 O,O-二乙基磷酰丙基位于咪唑环的烷基侧链上,阴离子为六氟磷酸盐。

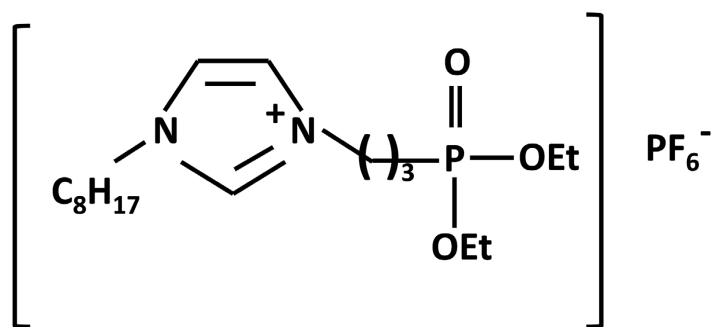


Figure 1. Molecular structure of [DPPOIM][PF₆]

图 1. [DPPOIM][PF₆]的分子结构示意图

拉曼光谱测量采用英国 Renishaw 的 InVia 型显微共聚焦拉曼光谱仪,激发光由 532 nm 的半导体激光器产生,激光功率 50 mW。采用金刚石对顶砧(DAC)装置产生高压,金刚石砧面直径为 350 μm,垫片采用 T301 不锈钢,首先将其预压至 100 μm 厚,激光打孔后样品腔直径约 150 μm。实验时环境温度为 298 K。常温常压下,将液态的[DPPOIM][PF₆]装入垫片中间的样品腔中,同时放入红宝石颗粒作为压标[15]。每次施加压力后均保持压机稳定 5 min 以上,以保证样品在采集拉曼光谱时尽可能处于平衡状态。

为了测量液体在高压下的粘度,基于 DAC 与改造的显微镜我们自行设计了一种高压粘度测量装置[12] [16]。图 2 为该装置的结构示意图和压腔中金属微球的图像,通过 CCD 探测器记录金属微球在整个下降过程的视频,采用图像处理技术,利用每个像素点所代表的实际距离,计算出金属微球的下降速度 V ,通过公式(1)计算获得液体的粘度 η [17]:

$$\eta = \gamma \eta_A = \frac{2\gamma R^2 (\rho_s - \rho_F) g \sin \theta}{9V} \quad (1)$$

其中 η_A 是通过落球法直接测量获得粘度值, γ 是校正因子, R 是金属微球的半径, ρ_s 和 ρ_F 分别是金属微球和液体的密度, g 是重力加速度, θ 是滚动面与水平面之间的角度(因本装置为直角底座, θ 取 90°)。该装置测量了温度为 298 K 压力为 0~2.29 GPa 范围内丙三醇的粘度,以其常压下在 298 K 时的标准粘度值与该装置常温常压下测得的粘度值相比,可获得校正因子 γ ,校正后的粘度数据与已发表文献高压下的粘度数据基本吻合,证明该方法具有较高的准确性。

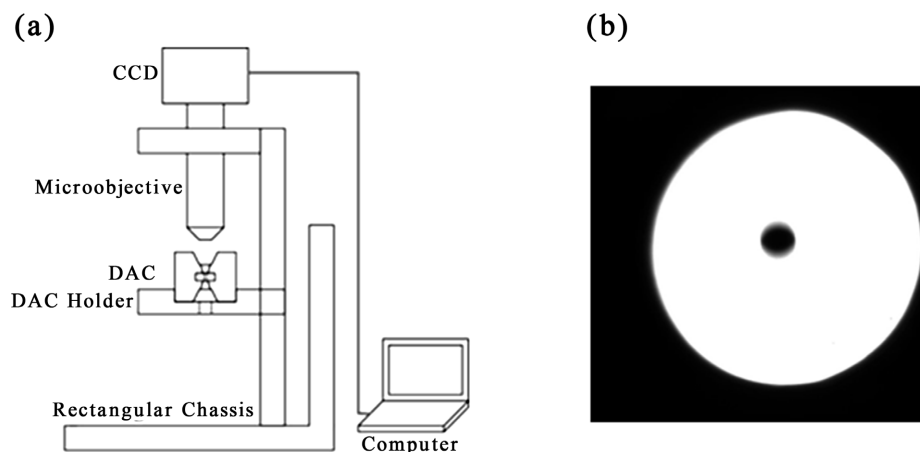


Figure 2. (a) Schematic diagram of high-pressure viscosity measurement device under high pressure and (b) Photo of metal the microsphere in the pressure chamber

图 2. (a) 高压下粘度测量装置示意图和(b) 压腔中金属微球的图像

3. 结果与分析

图 3 为室温(298 K)条件下不同压力下的离子液体[DPPOIM][PF₆]的拉曼光谱图。根据已有文献[18] [19] [20], 拉曼峰 739 cm⁻¹ 表示阴离子中 P-F 伸缩振动、1027 cm⁻¹ 表示阳离子中咪唑环的面内对称伸缩振动,

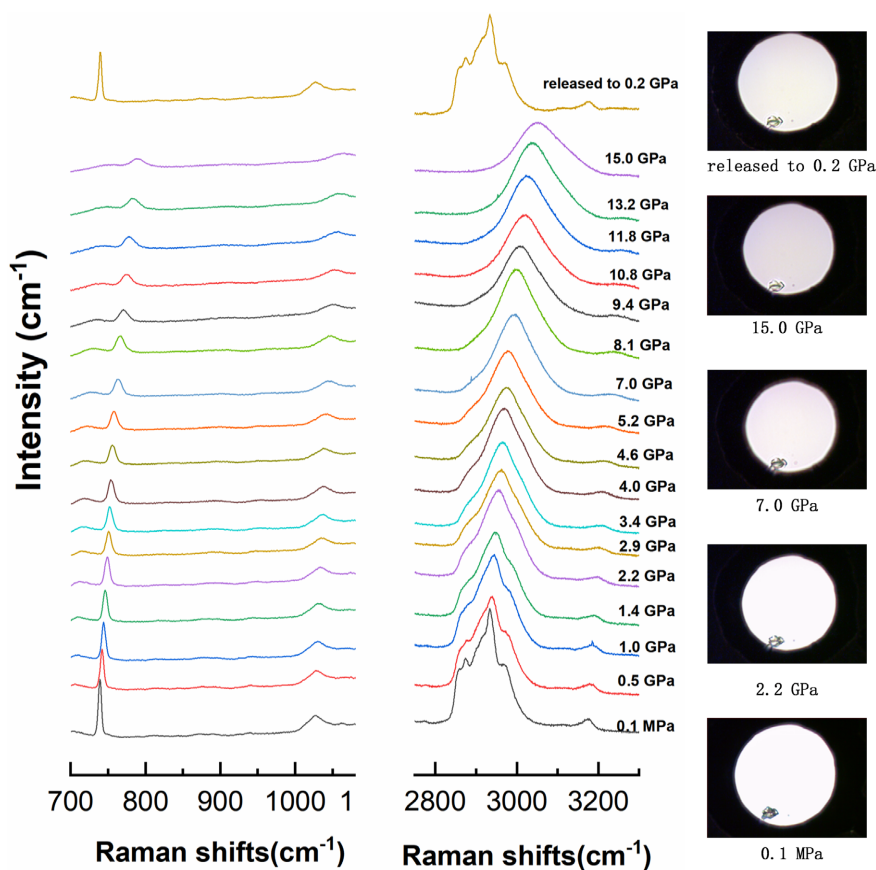


Figure 3. Raman spectra of [DPPOIM][PF₆] under high pressure (298 K)

图 3. 高压下的[DPPOIM][PF₆]的拉曼光谱图(298 K)

2800~3050 cm^{-1} 表示阳离子烷基侧链中的 C-H 伸缩振动, 3050~3200 cm^{-1} 表示咪唑环中的 C-H 伸缩振动。离子液体[DPPOIM][PF₆]在加压至约 15 GPa 的过程中并没有出现新峰, 但是光谱的分辨率随着压力的增加而降低。由于高压作用下原子间距离被有效压缩, 键长变短导致键能增加, 振动频率增加, 因此随着压力的增加, 样品拉曼特征峰向高波数偏移。同时, 光谱范围(2800~3050 cm^{-1})反映阳离子的 C-H 伸缩振动部分的峰位指认较为复杂, 但在压力增大的情况下, 这一光谱范围的峰位融合成一峰。此外, 在加压的过程中烷基链中 C-H 伸缩振动的拉曼光谱谱的变化比咪唑环上 C-H 伸缩振动的变化大得多, 这种现象说明由于侧链烷基的可伸缩性, 相较于咪唑环的结构变化, 高压下[DPPOIM][PF₆]烷基链的结构变化更加显著。

图 3 还给出了[DPPOIM][PF₆]的泄压至常压时的光谱和不同压力下样品腔的显微照片。当样品卸压至常压时, 样品的拉曼光谱和常压下基本一致, 这说明样品在加压至约 15 GPa 后, 其化学稳定性保持不变。此外, 通过图 3 中的显微照片可以观察到, 在高压状态下, 样品腔内基本保持不变, 并未出现明显晶体。

为了更好地分析高压下[DPPOIM][PF₆]的结构和相变, 拟合了部分拉曼特征峰的峰位, 光谱范围(2800~3050 cm^{-1})的指认较为困难, 将其作为一个峰进行拟合。峰位随压力的变化关系如图 4 所示。[DPPOIM][PF₆]的主要拉曼特征峰峰位随压力的变化关系均在约 2.9 GPa 处出现了拐点, 这种不连续性说明[DPPOIM][PF₆]可能在 2.9 GPa 发生相变。

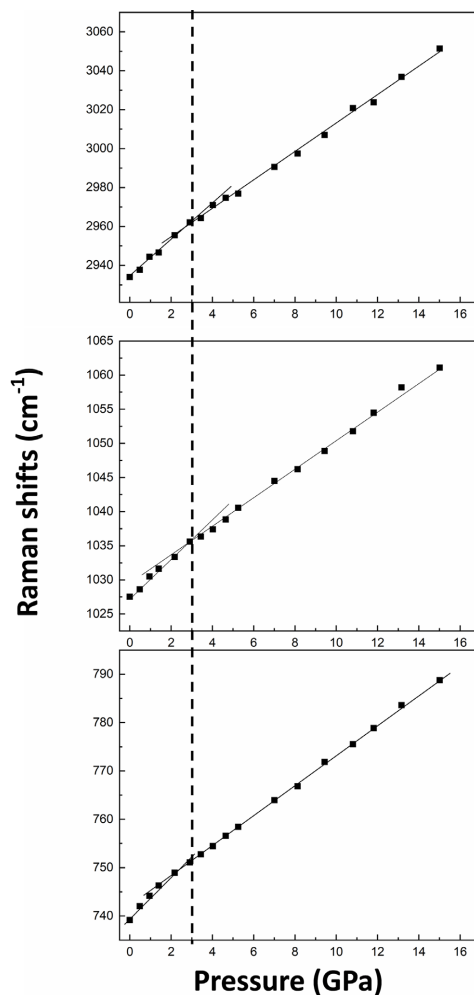


Figure 4. Relationship between the pressure and Raman peak positions of [DPPOIM][PF₆] under high pressure
图 4. 高压下[DPPOIM][PF₆]拉曼特征峰峰位随压力的变化关系

由于样品在常压下处于液态,如果样品在高压下发生固化,样品腔中将由静水压变为非静水压环境。通常采用两种方法判断高压下金刚石对顶砧样品腔中的静水压性:1) 压力作用下红宝石荧光峰 R_1 的半高宽(FWHM)的变化[21]; 2) 压力作用下红宝石荧光峰 R_1 和 R_2 的峰位差值($R_1 - R_2$)的变化[22]。压力作用下 R_1 的半高宽和 R_1 和 R_2 的峰位差值开始增大的压力点可判断为玻璃化转变压力(P_g)。因此我们分析了高压下[DPPOIM][PF₆]中红宝石 R_1 的半高宽和 R_1 和 R_2 的峰位差值随压力的变化关系,如图 5 所示。在图 5(a)中,当压力低于 2.9 GPa 时,红宝石 R_1 线半高宽略有减小;当压力高于 2.9 GPa 时, R_1 线的荧光峰迅速展宽,在约 2.9 GPa 处出现拐点。因此,可以推测[DPPOIM][PF₆]在 2.9 GPa 附近发生了玻璃化转变。

此外,红宝石所受到的单轴应力会导致红宝石荧光峰 R_1 和 R_2 的峰位差值增大[22],因此样品腔中红宝石荧光峰峰位差 $R_1 - R_2$ 也是反映样品静水压性的指标。在如图 5(b)所示,随着压力的增加,峰位差 $R_1 - R_2$ 在 2.9 GPa 出现了拐点,峰位差逐渐增大。这表明当压力到达 2.9 GPa 附近时离子液体[DPPOIM][PF₆]发生了玻璃化转变,固化后样品腔中红宝石所受应力增大,所以 R_1 和 R_2 的峰位差值也随之增大[22]。因此,通过压腔中红宝石荧光峰的分析可知[DPPOIM][PF₆]的玻璃化转变压力为 2.9 GPa。

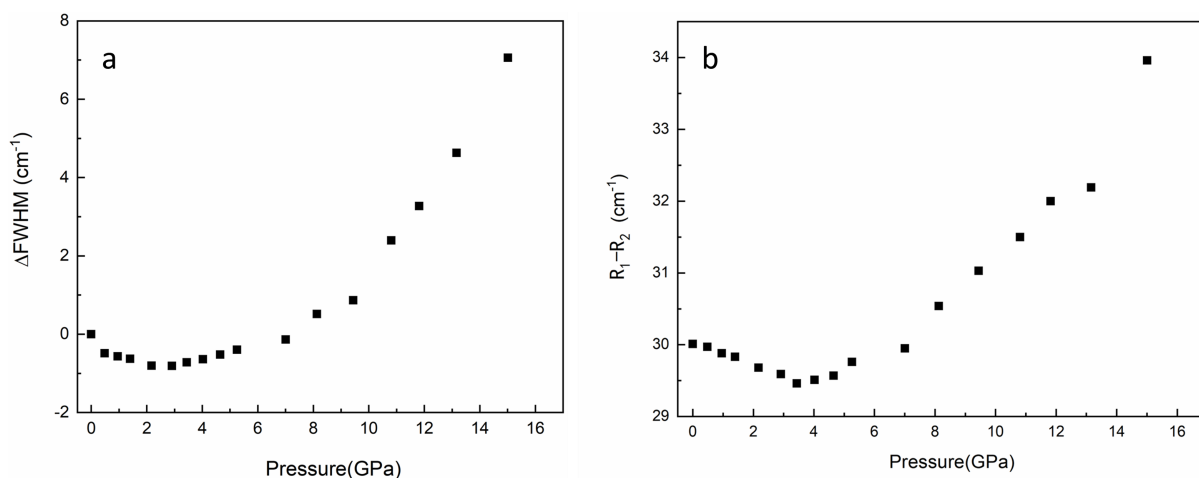


Figure 5. (a) The difference between the FWHM of the ruby R_1 line under different pressures and that at ambient pressure in [DPPOIM][PF₆], and (b) Peak position difference of ruby R_1 and R_2 line in [DPPOIM][PF₆] under different pressures

图 5. (a) 在不同压力下[DPPOIM][PF₆]中红宝石 R_1 线半高宽和常压下半高宽差值, (b) 在不同压力下[DPPOIM][PF₆]中红宝石 $R_1 - R_2$ 差值

高压下[DPPOIM][PF₆]粘度测量采用自制的粘度测量装置,金属钨球的半径是 25.43 μm ,密度是 19.35 g/cm^3 , 298 K 下[DPPOIM][PF₆]的密度是 1.2277 g/cm^3 。利用 CCD 相机拍摄钨球下落过程,选取钨球匀速运动阶段计算获得其下降速度 V ,表 1 中为利用公式(1)计算获得在不同压力下[DPPOIM][PF₆]的粘度数据。利用粘度计测得[DPPOIM][PF₆]在 298 K 下的粘度为 981 $\text{mPa}\cdot\text{s}$,获得校正因子 γ 为 0.7589,由此得到[DPPOIM][PF₆]在不同压力下的粘度值。

根据表 1 中不同压力下[DPPOIM][PF₆]的粘度值,298 K 下[DPPOIM][PF₆]粘度与压力之间的关系图如图 6 所示。由图可知,粘度的对数与压力都存在近似线性关系,根据最小二乘法拟合直线,其拟合结果为:

$$\eta = 2.8868 + 4.8601 \times P \quad (R^2 = 99.53\%) \quad (2)$$

Piermarini 等[17]指出,当物质的粘度值外推至 10^{15} $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 时的压力值作为玻璃化转变压力,根据拟合的结果(公式(2)),可得[DPPOIM][PF₆]的玻璃化转变压力点为 2.6 GPa,这与利用分析红宝石荧光峰获得[DPPOIM][PF₆]发生玻璃化转变的压力点近似。

Table 1. Viscosity values of [DPPOIM][PF₆] under different pressures at 298 K
表 1. 298 K 不同压力下[DPPOIM][PF₆]的粘度值

P/GPa	$\eta_A/\text{mPa}\cdot\text{s}$	$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$
0	1293	981
0.054	2262	1717
0.076	2384	1810
0.142	3619	2747
0.222	12,253	9299
0.349	35,864	27,217
0.462	178,231	1,352,597
0.705	3,528,982	2,678,130
0.768	5,293,473	4,017,195

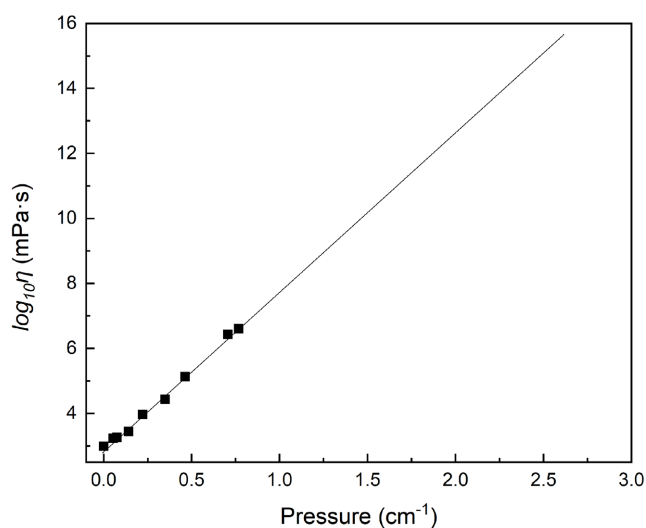


Figure 6. Linear fitting of viscosity of [DPPOIM][PF₆] under different pressures
图 6. 不同压力下[DPPOIM][PF₆]粘度的线性拟合

4. 总结

采用拉曼光谱和自制的高压粘度测量装置研究了新型的润滑剂材料[DPPOIM][PF₆]在高压的结构、相变及粘度。通过高压拉曼光谱发现[DPPOIM][PF₆]可能在 2.9 GPa 发生相变。通过分析红宝石的荧光峰 R_1 的半高宽和两个荧光峰之间的峰位差, 可判断该相变为玻璃化转变。同时对比加压前后的光谱表明样品在 15 GPa 范围内是可逆的。采用自制的粘度测量装置获得[DPPOIM][PF₆]在不同压力条件下的粘度数据。将粘度与压力的关系进行线性拟合并外推至 10^{15} mPa·s, 获得其玻璃化转变压力点为 2.6 GPa, 这与基于拉曼光谱和红宝石荧光峰分析获得的[DPPOIM][PF₆]玻璃化转变的压力点基本一致。研究高压下新型润滑剂[DPPOIM][PF₆]的结构和性能, 对于拓宽其在高压等极端条件下的应用具有非常重要的实用价值。

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

本工作得到了国家自然科学基金(No. 12104415), 河南省博士后科研项目(No. HN2022152)和河南省科技攻关项目(NO. 222102210119, NO. 232102230125, NO. 232102231057 和 NO. 232102230151)的资助。

参考文献

- [1] Chen, Y., Qu, Z., Hu, H. and Gao, Y. (2023) Nonaqueous Amino-Phenolic Dual-Functionalized Ionic Liquid Absorbents for Reversible CO₂ Capture: Phase Change Behaviors and Mechanism. *Separation and Purification Technology*, **308**, Article ID: 122986. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2022.122986>
- [2] Wu, X., Xu, L., Zhou, Z., He, W., Liu, W., Zhang, F. and Ren, Z. (2022) Application of Silver Ionic Liquid in the Separation of Olefin and Alkane. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, **97**, 1207-1214. <https://doi.org/10.1002/jctb.7009>
- [3] Sesto, R.E.D., Corley, C., Robertson, A. and Wilkes, J.S. (2005) Tetraalkylphosphonium-Based Ionic Liquids. *Journal of Organometallic Chemistry*, **690**, 2536-2542. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2004.09.060>
- [4] Song, Y.Y., Jin, Q.R., Zhang, S.L., Jing, H.W. and Zhu, Q.Q. (2011) Chiral Metal-Containing Ionic Liquid: Synthesis and Applications in the Enantioselective Cycloaddition of Carbon Dioxide to Epoxides. *Science China Chemistry*, **54**, 1044-1050. <https://doi.org/10.1007/s11426-011-4274-2>
- [5] 牟宗刚, 梁永民, 张书香, 王海忠, 刘维民. 含膦酸酯官能团离子液体对钢/铝摩擦副的润滑作用研究[J]. 摩擦学学报, 2004, 24(4): 294-298.
- [6] 王海忠, 曾俊菱, 冯大鹏, 吕晋军, 刘维民. 离子液体作为 Si₃N₄-Ti₃SiC₂ 摩擦副润滑剂的摩擦学性能研究[J]. 摩擦学学报, 2013, 33(6): 537-542.
- [7] Li, X.F., Mu, Z.G., Wang, X.X., Zhang, S.X. and Zhou, F. (2010) Tribological Performance of Ionic Liquids Bearing Hydroxyl Groups as Lubricants in the Aluminum-on-Steel Contacts. *Advanced Materials Research*, **146-147**, 1147-1153. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.146-147.1147>
- [8] 杨斌, 程杰, 李国芳. 浅谈旋转粘度计的使用[J]. 现代制造技术与装备, 2014(2): 52, 58.
- [9] Matsuo, S. and Makita, T. (1991) Viscosity of Methanol and 2-Methyl-2-Propanol Mixtures under High Pressures. *International Journal of Thermophysics*, **12**, 459-468. <https://doi.org/10.1007/BF00502362>
- [10] Assael, M.J. and Mylona, S.K. (2013) A Novel Vibrating-Wire Viscometer for High-Viscosity Liquids at Moderate Pressures. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **58**, 993-1000. <https://doi.org/10.1021/jc301306e>
- [11] Habrioux, M., Bazile, J.P., Galliero, G. and Daridon, J.L. (2016) Viscosities of Fatty Acid Methyl and Ethyl Esters under High Pressure: Methyl Caprate and Ethyl Caprate. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **60**, 902-908. <https://doi.org/10.1021/je500980a>
- [12] 褚昆昆, 杨坤, 朱祥, 李海宁, 苏磊. 基于金刚石对顶砧的液体高压黏度测量[J]. 高压物理学报, 2016, 30(5): 358-362.
- [13] 刘维民, 牟宗刚, 周峰, 王海忠. 含膦酸酯官能团的离子液体及其制备方法和用途[P]. 中国专利, CN200310117751.3. 2003-12-30.
- [14] Mu, Z.G., Zhou, F., Zhang, S.X., Liang, Y.M. and Liu, W.M. (2005) Preparation and Characterization of New Phosphonyl-Substituted Imidazolium Ionic Liquids. *Cheminform*, **36**, 2549-2555. <https://doi.org/10.1002/chin.200508184>
- [15] Mao, H.K., Bell, P.M., Shaner, J.W. and Steinberg, D.J. (1978) Specific Volume Measurements of Cu, Mo, Pd, and Ag and Calibration of the Ruby R₁ Fluorescence Pressure Gauge from 0.06 to 1 Mbar. *Journal of Applied Physics*, **49**, 3276-3283. <https://doi.org/10.1063/1.325277>
- [16] 李海宁. 高压下咪唑类离子液体的凝聚态结构, 性质和物态方程研究[D]: [博士学位论文]. 武汉: 武汉理工大学, 2018.
- [17] Piermarini, G.J., Forman, R.A. and Block, S. (1978) Viscosity Measurements in the Diamond Anvil Pressure Cell. *Review of Scientific Instruments*, **49**, 1061-1066. <https://doi.org/10.1063/1.1135514>
- [18] Talaty, E.R., Raja, S., Storhaug, V.J., Doolle, A. and Carper, W.R. (2004) Raman and Infrared Spectra and ab Initio Calculations of C₂₋₄MIM Imidazolium Hexafluorophosphate Ionic Liquids. *Journal of Physical Chemistry B*, **108**, 13177-13184. <https://doi.org/10.1021/jp040199s>
- [19] Berg, R.W., Deetlefs, M., Seddon, K.R., Shim, I. and Thompson, J.M. (2005) Raman and ab Initio Studies of Simple and Binary 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Ionic Liquids. *Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 19018-19025. <https://doi.org/10.1021/jp050691r>
- [20] Paschoal, V.H., Faria, L.F.O. and Ribeiro, M.C.C. (2017) Vibrational Spectroscopy of Ionic Liquids. *Chemical*

-
- Reviews*, **117**, 7053-7112. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00461>
- [21] Piermarini, G.J., Block, S. and Barnett, J.D. (1973) Hydrostatic Limits in Liquids and Solids to 100 Kbar. *Journal of Applied Physics*, **44**, 5377-5382. <https://doi.org/10.1063/1.1662159>
- [22] Takemura, K. (2007) Pressure Scales and Hydrostaticity. *High Pressure Research*, **27**, 465-472. <https://doi.org/10.1080/08957950701659767>