

Research Review on the Preparation Methods of Immobilized Ionic Liquids Functional Materials

Chunhui Ma*, Yinhang Wang, Wei Li, Sha Luo

College of Material Science and Engineering, Northeast Forestry University, Harbin Heilongjiang
Email: *mchmchmchmch@163.com

Received: Apr. 9th, 2018; accepted: Apr. 21st, 2018; published: Apr. 28th, 2018

Abstract

With the development of green chemistry and renewable biomass energy, ionic liquids as a novel green solvent were widely concerned by research teams since the nineteen nineties, because of its excellent properties of chemical stability, low viscosity, and high conductivity. The preparation methods and application areas of ionic liquids are verging to perfect and plentiful, especially in the fields of catalytic reaction, functional materials preparation and electrochemistry. However, some disadvantages such as large consumption, high cost, and hard to separate from products were appeared. Recent years, plenty of scholars tried to immobilize ionic liquids on inorganic porous materials or organic polymer materials by the method physical adsorption or chemical grafting. In this way, the characteristics of ILs were transferred to the polyphase solid catalysts, and it can be applied to the closed continuous reactions. In this review, the development of ionic liquid immobilization techniques, the classification of solid carrier, and the preparation methods of immobilization ionic liquid were summarized in detail.

Keywords

Ionic Liquid Immobilization, Functional Material, Preparation Method

固载型离子液体功能材料的制备方法研究进展

马春慧*, 王引航, 李 伟, 罗 沙

东北林业大学材料科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨
Email: *mchmchmchmch@163.com

*通讯作者。

文章引用: 马春慧, 王引航, 李伟, 罗沙. 固载型离子液体功能材料的制备方法研究进展[J]. 材料化学前沿, 2018, 6(2): 26-43. DOI: 10.12677/amc.2018.62004

收稿日期: 2018年4月9日; 录用日期: 2018年4月21日; 发布日期: 2018年4月28日

摘要

随着绿色化学和可再生生物质能源的发展, 离子液体因其稳定性、低粘度和高电导率等优良性能, 成为上世纪九十年代初被广泛关注的一类新型绿色溶剂, 对其制备方法和应用领域研究也日趋成熟, 特别是在催化反应、功能材料和电化学等应用领域发展迅猛。而对于离子液体的研究主要存在着用量大、成本高、催化剂与产物不易分离等缺点。近年来, 许多学者尝试通过物理吸附或者化学接枝的固载化方法, 将离子液体固载于无机多孔材料或者有机高分子材料上, 把离子液体的特性转移到多相固体催化剂上, 可应用于封闭的连续反应。本文对离子液体固载技术的发展、固载离子液体的载体的分类以及固载型离子液体材料的制备方法做了详细地总结综述, 希望对该领域的研究者能有所启示。

关键词

固载型离子液体, 功能材料, 制备方法

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

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

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



Open Access

1. 离子液体固载技术

1.1. 离子液体

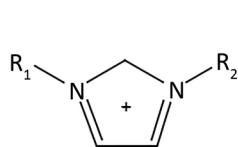
离子液体(Ionic Liquids, ILs)又称室温离子液体, 熔点在 100℃以下的离子化合物, 室温条件下多数离子液体以液态形式存在, 一般由大的有机阳离子(烷基咪唑离子、烷基季铵离子、烷基季磷离子、烷基吡啶离子、烷基吡咯离子和烷基哌啶离子等)和有机(醋酸根、三氟甲烷磺酸根[CF₃SO₃]⁻、双三氟甲烷磺酰亚胺根[(CF₃SO₂)₂N]⁻和三氟醋酸根[CF₃CO₂]⁻等)或无机(氯离子、溴离子、硝酸根、四氟硼酸根和六氟磷酸根等)阴离子组成(图 1)。因其具有对环境友好的物理和化学特性, 如室温下几乎没有蒸汽压、较宽的液态温区、良好的溶解性、导电性、强极性、酸性可调、结构可设计等优点而备受关注[1] [2] [3]。离子液体具有液态范围宽(室温-400 K), 溶解性能优异、结构可设计等优点, 可作为催化过程中有机溶剂的理想替代品、催化剂载体或催化剂, 已成为目前催化研究领域的焦点。

1.2. 离子液体固载技术的特点

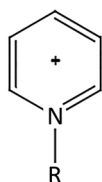
近年来, 各领域学者对于离子液体的应用研究日趋成熟, 随之也暴露出离子液体的缺陷, 在大规模应用中存在用量较大、价格昂贵、催化剂不易回收分离等缺点; 此外离子液体与不易挥发或不挥发的反应物或产物反应后的分离过程也非常复杂。所以, 近年来许多研究者尝试通过吸附或者接枝固载化的方法, 将离子液体固载于无机多孔材料或者有机高分子材料上, 然后将催化剂再溶解于固载后的离子液体中, 制得多相催化剂, 从而把离子液体的特性转移到多相固体催化剂上, 应用于可连续化、封闭化进行的固定床反应器中。作为催化体系的溶剂替代挥发性有机溶剂或改善载体和活性中心的微环境, 作为催化活性中心的稳定剂或分散剂等, 从而提高催化剂的活性、选择性、稳定性以及重复使用性能。

固载化离子液体(Immobilized Ionic Liquids)是指通过物理或化学方法将离子液体固载于某种无机或

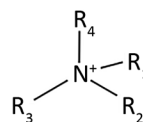
Common cations



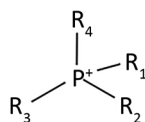
alkylimidazolium



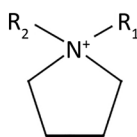
alkylpyridinium



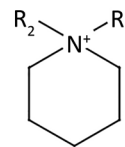
tetraalkylammonium



tetraalkylphosphonium

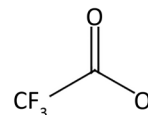
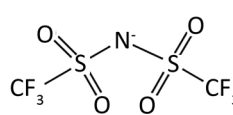
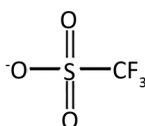
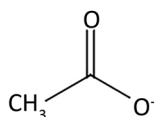
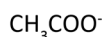
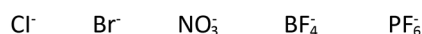


alkylpyrrolidinium



alkylpiperidinium

Common anions

**Figure 1.** Common cations and anions in ionic liquids [4]**图 1.** 离子液体中常见阴阳离子的结构式[4]

有机固体材料上,从而得到负载离子液体或表面具有离子液体结构的固体物质,改变固体材料的表面性质[5]。固载化产物兼具固态载体和离子液体的特性,在催化反应、吸附分离、固体电解质等领域得到广泛应用[6]。固载型离子液体催化剂,不仅可以大大减少反应过程中离子液体的用量,而且该催化体系可同时具有均相催化(如高活性和高选择性)和非均相催化(如产物易于提取、催化剂可回收等)的优势,在非均相催化过程引起广泛关注[3] [7] [8] [9];而且通过对离子液体阴阳离子的设计以及固载条件的调控,使固载后的功能材料具有更优异的吸附解吸特性,应用于吸附分离领域[10]。

1.3. 载体的分类

通常用于固载化离子液体的载体分为无机和有机材料两种。常用的无机载体主要有无机硅胶,分子筛,硅藻土[11],活性炭,纳米碳材料等。硅胶吸附性强,多孔,且富含极性基团和活性基团活 Si-OH,但是在固载离子液体时需在离子液体阳离子上引入接枝官能团,所需试剂往往价格昂贵。分子筛比表面积大,孔分布均匀,表面的活性基团 Si-OH 可与离子液体以共价键形式连接,是一种优良的载体,但其水热稳定性较低,孔径分布窄,会影响固载效果。硅藻土价廉易得,其表面有 Si-OH 活性基团,可以与离子液体形成稳定的共价键结构,使离子液体不易流失,但是硅藻土含杂质较多,表面的 Si-OH 较少,热稳定性低,会影响催化效果。活性炭孔隙率大,吸附性强,也价廉易得,但是离子液体大部分是以物理吸附的方法固载于其表面,在催化反应中离子液体易流失,不利于回收利用,存在很大限制。纳米碳材料结构有序,孔隙率大,力学性能好,但其制备工艺不太成熟,易降解,对该载体的广泛应用有一定

的影响。

常用的有机材料主要是表面有活性基团的有机高分子材料,如聚苯乙烯树脂,聚酯等。在有机反应中有机材料载体可与反应体系有很好的相容性。有机材料的种类繁多,且其物化性能很大程度取决于主链结构,对于有条件限制的有机反应的催化剂的使用,有机材料载体有很大的可选择性。

2. 固载型离子液体材料的制备方法

2.1. 离子液体固载于硅胶的制备方法

硅胶是一种价廉易得的应用广泛的固体固定化材料,具有良好的热稳定性、化学稳定性和机械强度及可控的孔结构和比表面积,且其表面含有丰富的硅羟基,适于进行表面化学键合或改性[12]。将离子液体固载于硅胶上可大大减少离子液体在使用过程中的流失,后处理简单,并能重复使用[13]。

2.1.1. 浸渍法

浸渍法是在固体载体上滴加离子液体到完全润湿载体,或在离子液体中完全浸泡载体;浸渍完成后,再将未被吸附在固体载体上的离子液体用索氏提取器洗涤;最后烘干制备的固载化的离子液体[14],此制备方法中离子液体并未与载体发生化学反应而仅仅是通过物理吸附机理在载体表面形成多重的离子液体层。张雪红等[14]浸渍法制备离子液体固载硅胶过程见图2。

Valkenberg 等采用浸渍法在多孔硅胶中加入离子液体,载体的 Si-OH 和 AlCl_3 型咪唑离子液体之间形成结合牢固的共价键,没有形成 M-OH 键的载体与离子液体之间只是物理吸附[7] [14]。魏作君等[15]采用浸渍法将离子液体[(n-Bu-SO₃H) mim] [HSO₄]固载在硅胶上,结果表明浸渍法制备的固载化离子液体催化剂不稳定,重复使用性不高。离子液体固载量和载体比表面积以及 M-OH 相关[16],与硅材料的不同亦相关。杨刚胜等[17]采用浸渍蒸发法即离子液体与硅胶混合物恒温振荡后真空旋转蒸发将四甲基铵甘氨酸[(N1111) [Gly)]和四甲基铵赖氨酸[(N1111) [Lys)]两种离子液体分别负载到硅胶(SG)表面,复合吸附剂保持了离子液体高吸收量、硅胶大比表面积的优点,规避了离子液体高黏度的缺点,同时显示出良好的再生性能和稳定性。王志兵等[18] [19]将硅胶干燥后,浸入到含有离子液体的甲醇溶液中,在室温下搅拌 12 h 后,150℃左右干燥至恒重制备硅胶固载离子液体。并将其作为高效液相色谱的基质固定相,应用于测定蜂房中的五种酚酸和黄酮类化合物。发现所采用的方法具有简单快速、提取效率高、样品使用量少等优点。

2.1.2. 键合法

键合法克服了浸渍法的一些缺点,即在载体表面接枝离子液体的阳离子,第二步再用离子交换制备阴离子不同的固载离子液体[20],此方法制备的固载离子液体具有结构稳定,不易被破坏,酸碱度稳定等优势, Brunel 等[20]键合法制备离子液体固载硅胶过程见图3。

Alkenberg 等[21]合成了阳离子支链上带三乙氧基硅丙基的 AlCl_3 型咪唑离子液体,与芳烃发生烷基

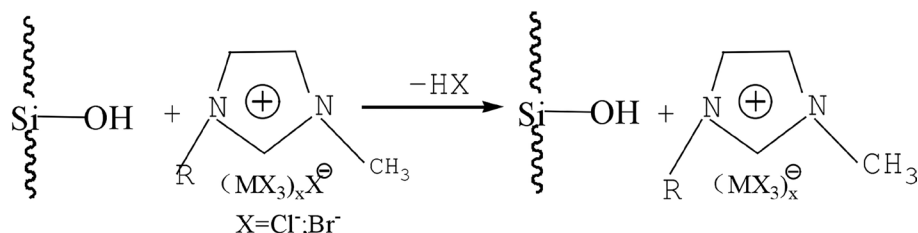


Figure 2. Equation of ionic liquids impregnated into silica [14]

图2. 离子液体浸渍法固载硅胶反应式[14]

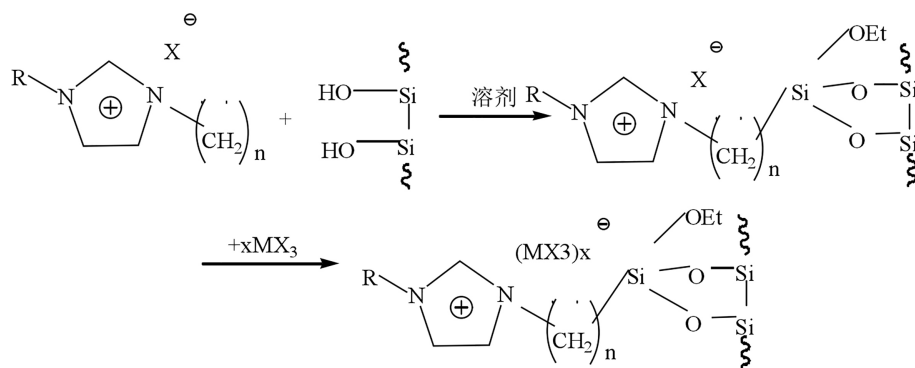


Figure 3. Ionic liquids supported on silica with bonding method [20]

图 3. 离子液体键合法固载硅胶反应式[20]

化反应，固载后的离子液体选择性和活性良好。张继申等[22]用键合接枝法制得硅胶固载化 Brønsted 酸离子液体[(TESP) mim] HSO_4 ，将其用于催化合成乙酸正丁酯。结果表明，离子液体[(TESP) mim] HSO_4 的负载量为 1.503 mmol/g 时，催化剂热稳定性好、循环使用性高，催化剂循环使用 6 次后，酯化率可达 74.7%。邓友全等[23]以金属催化剂、离子液体和正硅酸乙酯的溶胶为原料制备获得高效固载型离子液体催化剂。Mizuno 等[24]将过钨酸盐固定在离子液体修饰二氧化硅作为过氧化氢环氧化反应的催化剂，克服了其他均相催化剂产品分离和催化剂再利用的困难。Qiao 等[25]将酸性离子液体 1-allylimidazolium 通过共价键固定在 3-巯基丙基三甲氧基改性硅烷上。由此形成的离子液体改性硅胶作为固体催化剂，用于醇与乙酸的酯化和芳香族化合物的硝化反应。孙琳等[26]以环氧基硅烷化硅胶和 N-甲基咪唑为原料，通过化学键合作用合成了硅胶固定化 1-甲基咪唑硫酸氢盐离子液体，产率高达 77.2%。硅胶固定化 1-甲基咪唑硫酸氢盐离子液体具有原料低廉易得，制备过程简便，易于回收利用等特点。刘春萍等[27]采用 N-甲基咪唑和浓硫酸在乙醇中反应制备得到酸性离子液体，然后将其与环氧基硅烷化硅胶反应最终得到了硅胶固定化离子液体，且产率为 70%。将制备得到的酸性离子液体应用于醚化反应，取得了较好的催化效果。Tian 等[28]以三甲(乙)氧基硅烷基侧链的离子液体和活化硅胶为原料，通过共价缩合反应制备得到离子液体键合硅胶，并用于从丹参中固相萃取三种丹参酮化合物。Fang 等[29]以 3-氯丙基三乙氧基硅烷与 N-甲基咪唑为原料并与 KPF_6 通过阴离子交换制备得到了离子液体，然后与活化硅胶反应得到了离子液体键合硅胶吸附剂，该吸附剂能够选择性萃取水样和土壤样品中的多种磺酰脲类除草剂。张强等[30]将双酸性离子液体 3-磺丁基-1-(3-丙基三乙氧基硅烷)咪唑硫酸氢盐通过共价键连在硅胶上并用于“一锅法”合成烷基氨基萘酚衍生物的催化。有催化活性强，反应时间短，收率高，易于检测，反应条件温和，可重复利用的优点。在 6 次反复使用后仍有较好的催化效果。甄彬等[31]首先制备出酸性离子液体[BsAIm][HSO_4]；其次，通过硅胶与 3-巯基丙基三甲氧基硅烷(MPTMs)反应制备巯基改性硅胶；最后，通过[BsAIm][HSO_4]中双键与 MPS-SiO₂ 中巯基之间的自由基反应制备硅胶负载离子液体催化剂。以此法制备了 5 种离子液体键合密度不同的硅胶负载 B 酸离子液体催化剂。李原等[32]采用化学键联的方式将磷钨酸离子液体([BsAIm]₃[PW₁₂O₄₀])负载于硅胶表面，利用自由基聚合反应制备得到了稳定性较好、且易回收的硅胶负载磷钨酸离子液体固体酸催化剂。Bi 等[33]以氯丙基硅胶与四种咪唑反应制备得到键合硅胶，进一步采用阴离子交换法制备得到离子液体键合硅胶吸附剂，并将其用于分离和富集苦参中的氧化苦参碱。李娟[34]用咪唑、1-甲基咪唑、2-甲基咪唑、4-甲基咪唑和 1,2-二甲基咪唑与偶联剂 3-氯丙基三乙氧基硅烷通过化学键合法制备了五种固定化咪唑类离子液体吸附剂，用于环境水样中铬(VI)，和酚类化合物的吸附。Bagherzadeh 等[35]将两种含钼(VI)室温液体盐[Bmim]₂[MoO₂(NCS)₄]和[Dmim]₂[MoO₂(NCS)₄]分别固定在离子液体改性的二氧化硅上，该种材料具有显著的催化活性将亚砷还原为硫磷(PPh₃)。负载的离子

液体固定相的钼液盐可重复使用至少三个催化循环, 没有显着的活性损失。Ochedzan-Siodlak 等[36]制备得到了离子液体改性二氧化硅(负载离子液体的 UID-SIL 路线), 并且首次用于乙烯聚合的茂金属催化剂和茂金属催化剂负载。Sheikhian [37]对新合成的 $[C_8mim][PF_6]$ 改性硅胶吸附剂吸附典型的阴离子(刚果红(RC))和阳离子(亚甲基蓝(MB))进行了研究。结果表明, 这些染料在吸附剂上的吸附行为存在明显差异。在酸性 pH 条件下 RC 分子定量吸附, 而关于 MB, 碱性 pH 值比酸性的更有效。徐海梅等[38]合成固载硅胶功能化离子液体(3-sulfobutyl-1-(3-propyltriethoxysilane)咪唑硫酸氢盐)并将其作为对于呋喃衍生物的脱水温和有效地多相催化剂。用乙醇作为溶剂, 通过共价键合成一系列功能性离子液体负载二氧化硅纳米粒子与不同酸度(ILs/SiO₂)。聂丽蓉等[39]合成了 N-甲基咪唑六氟磷酸盐改性二氧化硅并对它们的物理化学特性加以表征, 用于吸附和分离丹参中的水溶性酚酸。胡凯等[40]以一种新型杯芳烃离子液体官能化的二氧化硅材料, 合成一种新的杯芳烃单体及其接枝丙基改性硅胶。这种新材料可以作为一个新的混合固定相的液相色谱法, 通过改变实验条件, 它具有非常灵活的保留和选择性。Ashif 等[41]合成了离子液体 $[Cmmim^+][Tf2N^-]$ ILs 并负载于二氧化硅, 以甲酸和三乙胺作为氢源, 催化环己酮的胺基化还原反应, 此法反应条件温和, 绿色环保。钱国锋等[42]首次通过托品型手性离子液体与脯氨酸阴离子化学改性方法固定在硅胶上, 对其进行元素、红外光谱、热重分析等表征。并首次将其应用于吸附金属离子(如 Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+})以及对于外消旋氨基酸的吸附分离, 都取得了良好的效果。李锦等[43]以 1-烯丙基-1H-咪唑, 1,3-丙基磺酸内酯为原料在 H_2SO_4 条件下合成并固载在硅胶上, 制成酸性条件离子液体的催化剂。用作从废烹调油中一步法制备生物柴油的催化。催化条件温和, 产物收率高, 催化剂重复使用 5 次后收率可达 70.02%。

2.1.3. 溶胶 - 凝胶法

溶胶 - 凝胶法是按一定比例将硅源、模板剂以及离子液体混合, 得到嫁接离子液体的改性硅胶。梁丽亚等[44]制备过程见图 4。研究分析, 载体由有机物修饰, 含大量硅烷醇基团; 第二步反应加入 $AlCl_3$, 也可制得铝钼酸盐离子液体。

魏俊发等[45]将双咪唑啉盐离子液体单硅烷基化, 并通过溶胶 - 凝胶法将此离子液体接枝在硅胶上, 其对于付克烷基化反应有较高的转化率与选择性。邓友全等[23]提出另外一种溶胶 - 凝胶法, 在硅胶颗粒的孔内简单包埋离子液体, 本质不涉及硅载体与离子液体的化学接枝。通过溶胶 - 凝胶法制备高分散离子液体的新概念, 即通过物理限制或将它们包入硅胶基质。在制备过程中, 正硅酸乙酯水解, 产生有孔径的空穴, 将有机金属以及离子液体催化剂包埋和限制到空穴中, 进入空腔的反应物被离子液体催化成产物再流出。邓友全等[46] [47]以硅胶为载体, 用此种溶胶 - 凝胶法制得硅胶固载离子液体 $Rh-DmimBF_4$ 催化剂, 并用于催化胺类化合物, 氧化羧化制备二取代脲的反应, 结果表明, 该催化剂对制备二取代脲

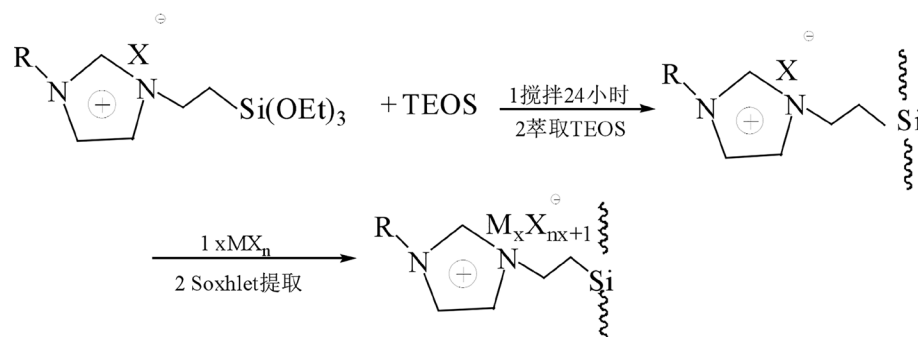


Figure 4. Ionic liquids supported on silica with sol-gel method [44]

图 4. 离子液体溶胶 - 凝胶法固载硅胶反应式[44]

反应的催化活性高,产物容易分离,催化剂容易回收,循环使用性能好。Mehnert [48]等用浸渍法将[Bmim][PF₆]离子液体固载在硅胶粉末上,并应用于催化加氢反应中,其催化活性及循环使用效果良好。蔡源等[49]采用溶胶-凝胶法制备出硅胶固载咪唑对甲苯磺酸盐离子液体催化剂([Hmim] TsO/silica gel),与单纯离子液体[Hmim] TsO 催化效果相比,离子液体用量减少 72.0%,酯化率达到 94.0%。张丽珍等[50]用此种溶胶-凝胶法制得一系列硅胶固载化离子液体催化剂。该反应条件比较温和、反应时间较短、收率较高、没有副反应。阴离子有质子比阴离子没有质子的离子液体酸性强,催化活性高。Abdolmohammad-Zadeh 等[51]第一次用酸催化条件下与溶胶-凝胶法结合合成 1-己基吡啶全氟丁二烯磷酸盐并将其固载于二氧化硅上,可用于铁在水样中的分离和定量分析,具有操作简便、可重复性好、吸附能力强、成本低等优点。杨洁[52]以硅胶和离子液体[Simim⁺][Cl⁻]为原料,通过阴离子取代反应与化学键合法合成了离子液体负载化硅胶 SG-[bmim] BF₄ 和 SG-[bmim] PF₆,并与溶胶凝胶法合成离子液体负载化硅胶进行了对比。Arellano 等[53]首次使用交联的聚合物海藻酸钙(CaAlg)珠为模板制备二氧化硅珠,再用溶胶-凝胶法将 1-乙基-3-甲基咪唑三[双(三氟甲磺酰)亚胺]锌酸盐(EZT₃)负载于二氧化硅珠上。该新型结构材料用于吸附 CO₂,其动态吸收能力高达 8.7%(质量百分比)。

2.2. 离子液体固载于功能化炭材料的制备方法

2.2.1. 离子液体固载于活性炭的制备方法

活性炭是以生物质、煤和石油等物质为原料,经炭化、活化而得的一种多孔炭材料,它具有价格低廉,能耐酸碱,性质稳定,具有发达的孔隙结构,巨大的比表面积,优良的吸附性能等一系列优点。活性炭的化学性质十分稳定,能经受高温和高压作用,耐酸碱范围大,一般不溶于溶剂,使其非常适合作为催化剂和催化剂载体使用。活性炭中包含碳、氧、氢、氮、磷、硫等元素,这些元素一部分来自于生产原料,一部分来自于活化过程。活性炭的表面化学性质对活性炭的导电性、氧化还原性及亲水性、疏水性、抗腐蚀性、酸碱性等有重要影响[54] [55]。活性炭表面的活性基团主要有含氧活性基团和含氮活性基团[56],现在已经确定的活性炭表面含氧活性基团如图 5 所示[57]。

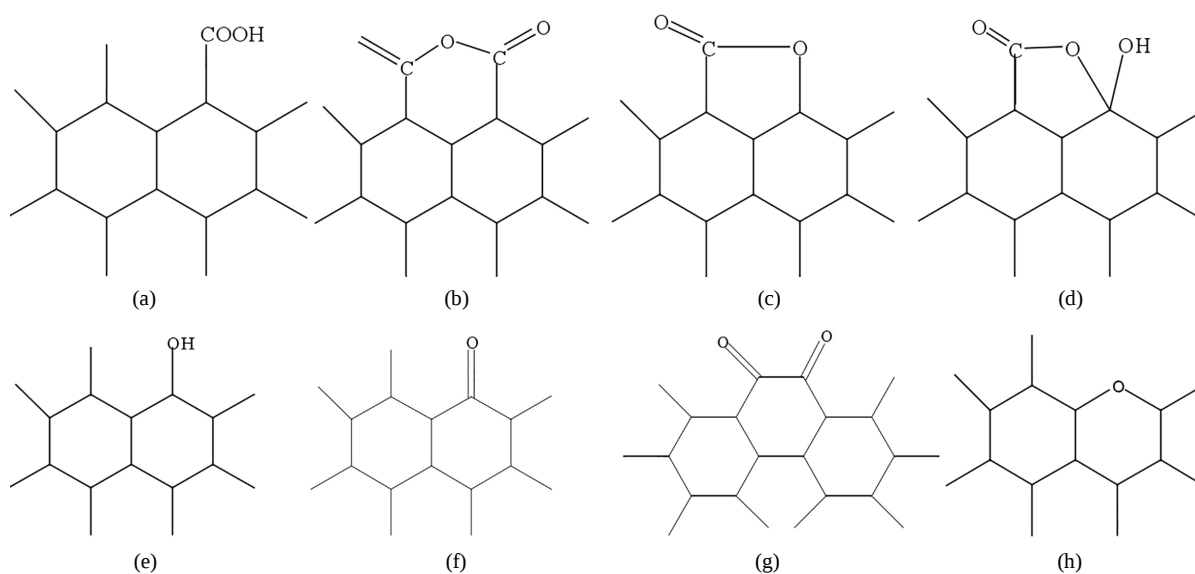


Figure 5. Surface oxygen groups of activated carbon [57]; (a) Carboxyl; (b) Carboxylic anhydrides; (c) Lactone; (d) Lactol, Hydroxyl; (e) Hydroxyl; (f) Carbonyl; Quinone; (h) Ether

图 5. 活性炭表面含氧官能团[57]; (a) 羧基; (b) 酸酐基; (c) 内酯基; (d) 内酯基, 羟基; (e) 羟基; (f) 羰基; (g) 氢化菲醌基; (h) 醚基

活性炭的酸碱性及氧化性与表面含氧活性基团有关,同时也是键合离子液体数量的关键因素。活性基团的存在使疏水性的活性炭表面形成局部亲水性区域,而活性炭的亲、疏水性对负载型催化剂的制备有重要影响。活性基团(a)~(e)表现出不同的酸性,酸性表面基团具有阳离子交换特性,氧含量低的表面基团表现出碱性特征和阴离子交换特性。

与咪唑类离子液体键合的官能团可以是羧基、酚羟基。但是酚羟基的活性不如脂肪类的羟基。活性炭表面还存在一定量的含氮官能团,活性炭的制备方法决定这些含氮官能团,如图6,氮原子可以引入[58]。

键合法将离子液体固载于功能化活性炭,制备催化剂的步骤如图7所示[59]。第一步,活性炭载体首先用硝酸进行氧化处理,在其表面形成大量的羧基活性基团,这是活性炭载体功能化的关键步骤,然后用亚硫酰氯把活性炭载体表面的羧基转换成酰氯基。第二步,用N-甲基咪唑与2-胺乙基氢溴酸反应合成溴化1-(2-胺乙基氢溴酸)3-甲基咪唑鎓盐离子液体。第三步,由功能化的活性炭载体表面的酰氯基与溴化1-(2-胺乙基氢溴酸)3-甲基咪唑鎓盐离子液体的氨基发生键合,并进一步进行碱性阴离子交换制成功能化活性炭固载离子液体催化剂。

崔露丹等[59]将浸渍法分为浸渍过滤法和浸渍蒸发法,是通过离子液体的醇溶液室温静置吸附后,过

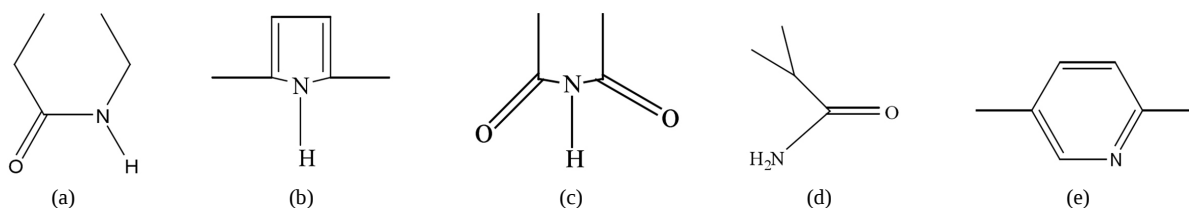


Figure 6. Surface nitrogen groups of activated carbon [58]; (a) Lactame group; (b) Pyrrolic group; (c) Imide group; (d) Amide group; (e) Pyridinic group

图6. 活性炭表面含氮官能团[58]; (a) 内酰胺基; (b) 吡咯基; (c) 酰亚胺基; (d) 酰胺基; (e) 吡啶基

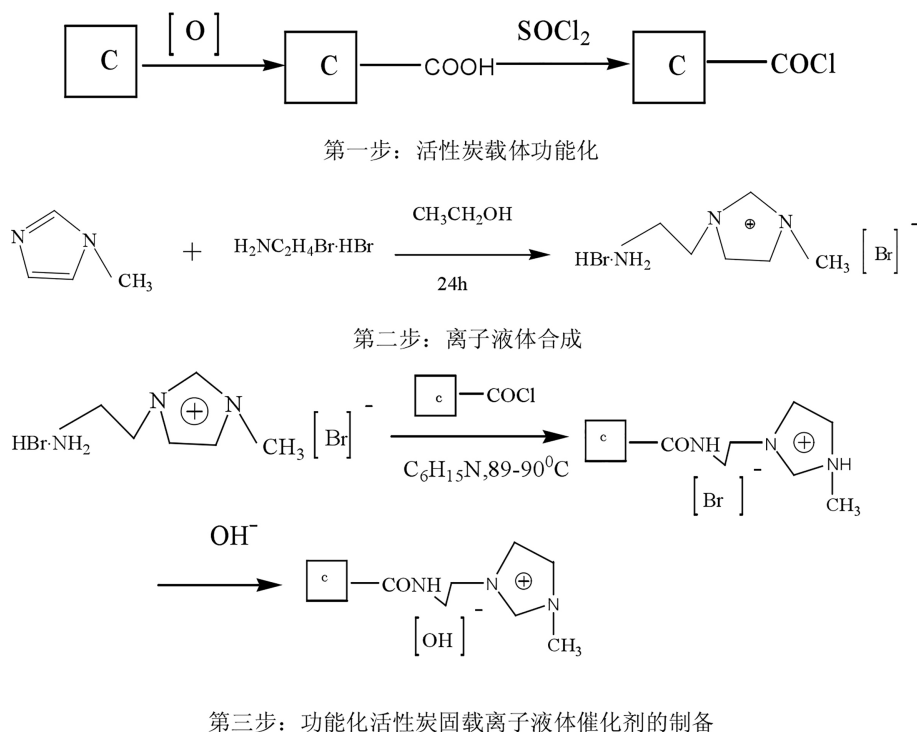


Figure 7. The procedures for preparing IL/AC catalyst [59]

图7. 功能化活性炭固载离子液体催化剂的制备[59]

滤或旋转蒸发除去醇溶剂, 得到离子液体固载活性炭样品。

董晓晨等人[60]通过嫁接法实现离子液体固载活性炭, 反应方程式如下图 8 所示。

2.2.2. 离子液体固载于碳纳米管的制备方法

彭长宏等人[61]采用等体积浸渍法将一定量的碳纳米管与一定量的二氯甲烷溶液混合, 室温振荡后真空干燥制备出 4 种离子液体固载型碳纳米管的吸附材料。刘明明等人[62]通过溶胶-凝胶法制备一种离子液体固载碳纳米管的 pH 敏感的血清蛋白分子印迹材料。

2.2.3. 离子液体固载于碳量子点的制备方法

Wang 等[63]以柠檬酸为碳源, 离子液体作为封端剂, 将[APMIm][Br]与一水合柠檬酸在水溶液中混合, 用一锅法热解获得离子液体固载化碳量子点。

Xie 等[64]用柠檬酸和 1-氨丙基-3-甲基咪唑经过一步水热处理制成了离子液体功能化碳量子点, 这是一个开关方便的可以高度灵敏和选择性探测铁离子的荧光探针。(如图 9 所示)并通过氧化还原机理将碳量子点被 Fe^{3+} 淬灭之后, 使其可以对维生素 C 进行检测。

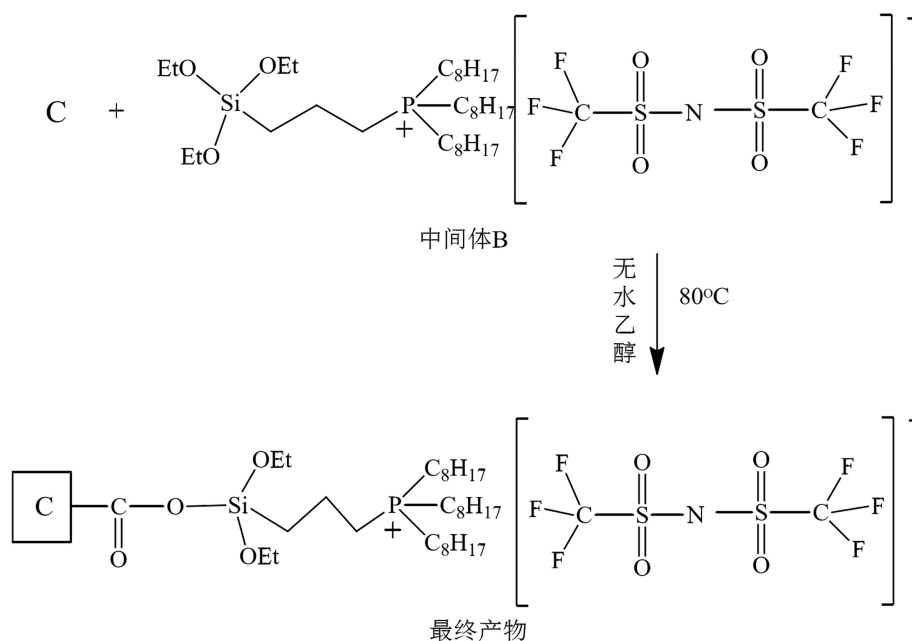


Figure 8. The procedures for ionic liquids supported on activated carbon with grafting [60]

图 8. 活性炭嫁接法固载离子液体的过程[60]

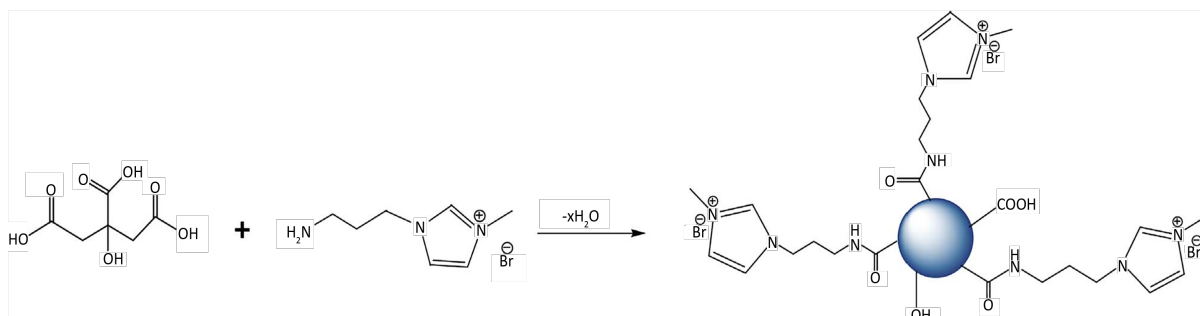


Figure 9. Ionic liquids supported on carbon quantum dots with hydrothermal treatment [64]

图 9. 水热法将离子液体固载于碳量子点的制备[64]

2.3. 离子液体固载于分子筛的制备方法

分子筛是一类基于无机前体与有机表面活性剂之间的相互作用、自组装形成的、具有长程有序孔道、孔径处于纳米级(2~50 nm)的材料[65]。分子筛具有比表面积和孔体积大、孔径均一且可调、表面易功能化等特点。将离子液体固载到分子筛上,能充分结合两种功能材料的优势,不但能增加离子液体的负载量,而且强化了传质和传热效果,从而使材料表现出更为优异的性能。

2.3.1. 直接浸渍法

直接浸渍法是一种相对简便的固载离子液体的方法,将离子液体滴加到固体载体上至其完全润湿,或将载体浸入到过量的离子液体中,浸渍后除去多余的离子液体,最后对固载离子液体进行干燥。直接浸渍法通过物理吸附将离子液体固载到载体上,固载量较高,但固载过程中载体结构容易受到破坏,且离子液体容易流失,重复利用性能较差。

Gu 等[66]将离子液体 1-辛基-3-甲基咪唑双三氟甲基磺酰亚胺([OMIm] NTf₂)浸渍到磺酸基改性的 SBA-15 分子筛上,制备出固载离子液体催化剂[OMIm] NTf₂/SBA-15,该催化剂在苯乙烯与甲醛的 Prins 环化反应中表现出良好的活性,目标产物的收率达 95%。Karimi 等[67]将离子液体 1-辛基-3-甲基咪唑硫酸氢盐([OMIm] HSO₄)浸渍到功能化的 SBA-15 分子筛上,制备出固载离子液体催化剂[OMIm] HSO₄/SBA-15,该催化剂具有强 Brønsted 酸性,产物收率均大于 87%。

2.3.2. 键合法

键合法是将离子液体通过共价键固载到载体上。固载过程是将离子液体功能化,使其结构中含有活性官能团,离子液体的活泼基团与载体表面的活泼基团发生缩合反应,将离子液体嫁接到载体上,如图 10 所示[68]。

Cheng 等[69]通过键合法将 1,2,4-三唑基离子液体(TRIL)固载到 SBA-15 分子筛上,制得固载离子液体催化剂 TRIL/SBA-15,用于催化 CO₂ 与环氧化物合成碳酸酯的反应,目标产物收率和选择性均可达 99%,催化剂重复使用 6 次活性无明显下降。Liu 等[70]通过键合法将 1-丙基-3-甲基咪唑氯盐离子液体([PMIm] Cl)固载到 SBA-15 分子筛上,制得固载离子液体催化剂,该催化剂在乙醛与丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应中表现出良好的活性,产物收率为 93.5%,重复使用 10 次后收率仍可达 86.1%。键合法使离子液体与载体之间结合得更牢固,离子液体不易脱落,制得的固载离子液体性质更稳定,重复利用性能较好。吴悦彤等[71]分别用嫁接法和水解-缩合法将离子液体[APMIm] BF₄ 分散到 SBA-15 中合成固载化离子液体 AP-IL-SBA-15 和 AP-IL(x)-SBA-15,研究表明,利用此法合成步骤更为简便,原材料用量更少,离子液体在介孔材料中分布更均匀,且离子液体在 SBA-15 上的负载量更高,得到更规整有序的介孔材料。同时,水解-缩合法合成的固载化离子液体对 Knoevenagel 反应和 Henry 反应有着较好的催化活性和良好的循环使用性能,拓展了此类催化剂在缩合反应中应用。

2.3.3. 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是将离子液体、硅源和模板剂混合,在一定条件下进行水解、缩合等化学反应,离子液体与硅基载体间形成化学键,最终得到固载离子液体,如图 11 所示。

Parivin 等[72]采用溶胶-凝胶法将 1-(3-三乙氧硅基)丙基-3-甲基咪唑氯盐([TESPMIm] Cl)固载到

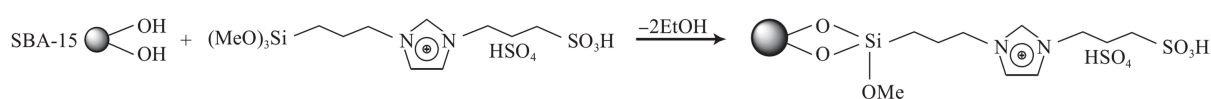


Figure 10. Ionic liquids supported on molecular sieve with bonding method [68]

图 10. 键合法将离子液体固载于分子筛[68]

SBA-15 分子筛上, 得到固载离子液体催化剂[TESPMIm] Cl/SBA-15。该催化剂在不同的芳香醛、芳杂醛与氰乙酸乙酯的 Knoevenagel 缩合反应中均表现出较高的活性。

2.4. 离子液体固载于聚合物的制备方法

聚合物是指具有很大分子量($10 \sim 10^6$)的, 分子间为许多相同的、简单的结构单元经由共价键重复连接而成的化合物[73]。将离子液体固载于聚合物上可获得良好的物化稳定性(如机械强度及热力学、化学稳定性), 而且还有低毒, 低污染, 低回收损耗, 易储存, 易分离, 易实现大规模工业化应用等优点。将离子液体因其所构成的阴阳离子差异较大而具有良好的溶解性、热稳定性和可设计性等优点, 与聚合物固有特点相结合, 在空间构型多样、可设计性强、易于合成等优势更加突出。

聚合物固载离子液体按载体主链结构不同, 可将其分成以下四类[74]: 1) 碳链型聚合物固载离子液体。主链完全由碳原子组成, 常用的载体有聚苯乙烯, 聚偏四氟乙烯。2) 杂链型聚合物固载离子液体。主链中除碳原子外, 还有氧、氮、硫等杂原子, 这类载体有聚酯、聚醚等。3) 有机元素型聚合物固载离子液体。主链由硅、硼和氧、氮等原子组成, 但侧链大多为有机基团, 常用载体为有机硅橡胶(聚硅氧烷)。4) 无机盐高分子固载离子液体。常见无机聚合物载体有分子筛、硅藻土等。

Sugimura 等人[75]以 AIBN 为引发剂将 1-乙炔咪唑基 Brønsted 酸性离子液体与苯乙烯共聚制得聚合物固载离子液体。Lou 等人[76]采用傅克反应催化合成了一系列结构新颖的大孔吸附树脂(MARs), 通过对黄酮类化合物的吸附解吸动力学数据分析, 发现其表现吸附量不符合经典吸附模型, 因为它没有考虑多维吸附区域和吸附率。因此, 基于吸附是一个无限动态平衡的过程, 作者提出一个新的理论模型“多维吸附区域”理论。这一理论产生更好地符合实验数据, 提供了一个定量解释多维吸附区域的吸附与解吸率的理论基础。Wu 等人[77]将氯甲基化聚苯乙烯微球与不同量的咪唑进行加热碱处理, 合成了一系列咪唑改性超高交联聚苯乙烯树脂(反应如图 12)。对其结构进行了表征, 获得不同的比表面积和极性, 用于 EGCG 的吸附。

Wu 等人[78]还对离子液体与改性大孔吸附树脂载体之间的多元交互影响因素进行了详细的探究。吸附机理分析表明特殊的表面区域, 分子筛效应和多重吸附相互作用是吸附的驱动力, 这些因素在吸附过程中协同作用。

2.5. 离子液体固载于磁性材料的制备方法

磁性离子液体(Magnetic Ionic Liquids, MILs)是由含有磁性中心的有机阳离子和无机或有机阴离子组

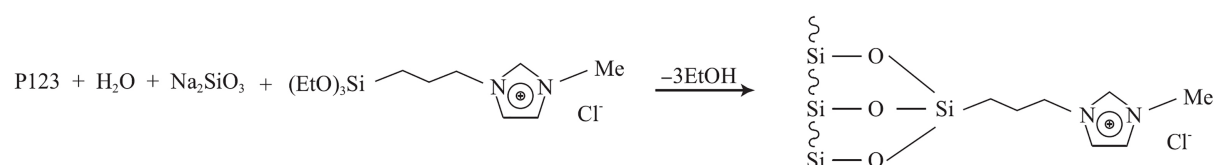


Figure 11. Ionic liquids supported on molecular sieve with sol-gel method [68]

图 11. 离子液体通过溶胶-凝胶法固载于分子筛[68]

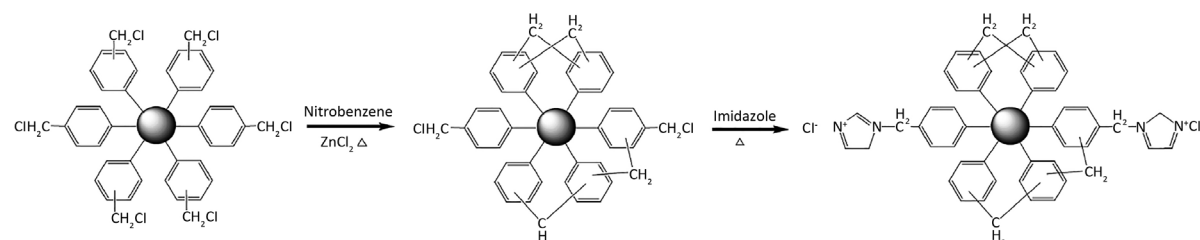


Figure 12. Reaction scheme for modifying MAR with IL [77]

图 12. 离子液体固载于改性大孔树脂的反应[77]

成的一种具有磁性的功能化离子液体,即具有单电子有机自由基结构或金属离子配合物结构。因单电子磁性中心的存在,使磁性离子液体在外界磁场作用下能够产生一定的磁化强度,且能对磁铁及对外界磁场产生宏观响应[79]。磁性材料因为具有易于在外界磁场作用下快速分离的优势而备受研究者的青睐,磁性材料负载离子液体催化剂亦得到了广泛关注。采用磁性材料为载体,在负载离子液体的同时,还能利用其磁分离特性实现催化剂的回收,有望有效解决催化剂分离困难以及常规固体催化剂存在扩散阻力大的问题。

张亚平等[80]采用微乳液-溶胶凝胶-溶剂热方法制备磁性硅胶 $\text{SiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4(\text{SCF})$ 。通过碱处理磁性硅胶制备 CoFe_2O_4 纳米粒子(CF)。再将 SCF 和 CF 经表面官能化后获得巯基功能化磁性材料;随后将烯丙基基团化离子液体与磁性材料表面的巯基进行反应,得到键联型磁性材料负载离子液体;然后通过离子交换得到磁性材料负载碱性离子液体催化剂。具体过程如图 13 所示。

以乙烯基功能化磁性纳米粒子为载体, [VRIm] Y 离子液体为聚合单体,采用接枝聚合法制备磁性功能化离子液体聚合物催化剂(MSPILCs),具体过程如图 14 所示。研究[VRIm] Y 的聚合度、侧链烷基对 MSPILs 结构的影响规律;研究 MSPILs 的结构与催化性能之间的构效关系。

Sobhani 等[81]将 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 负载离子液体用于三组分一锅法合成 2-氨基-3,5-二氰基-6-巯基吡啶过程。Zhang 等[82] [83]以包覆 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 的羟基磷灰石为载体负载离子液体并将其用于催化 Knoevenagel 缩合反应过程。磁性硅胶兼有硅胶的比表面积和孔体积大、磁性材料易于磁分离的优势,因此磁性硅胶负载离子液体催化剂已成为新的研究热点。张亚平等[84]以被疏丙基硅氧烷改性后的磁性介孔硅胶和烯丙基官能化离子液体为原料,通过加成反应得到了磁性介孔硅胶负载碱性离子液体催化剂,并对它们的结构与磁性加以表征,并评价了其在酯交换反应中的催化活性,发现离子液体侧链烷基碳个数与离子液体负载量、

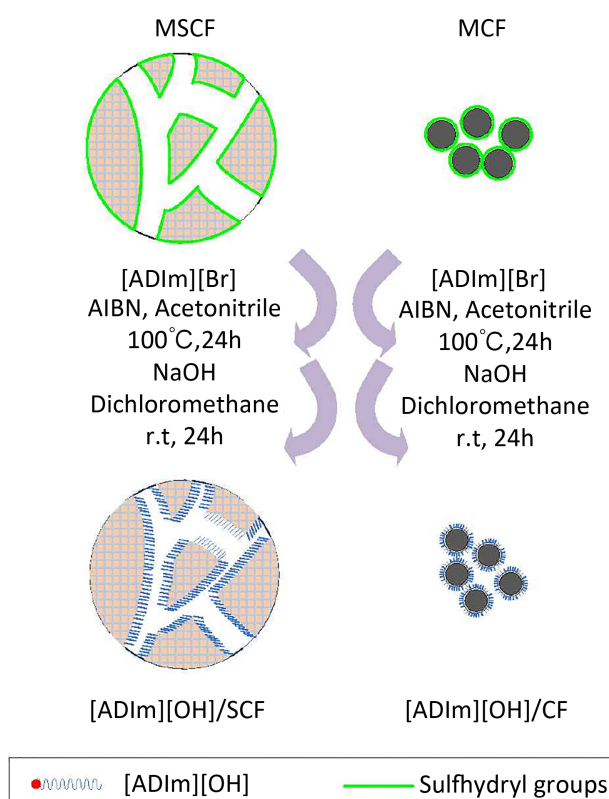


Figure 13. Ionic liquids supported on magnetic materials [80]
图 13. 磁性材料负载离子液体的制备过程示意图[80]

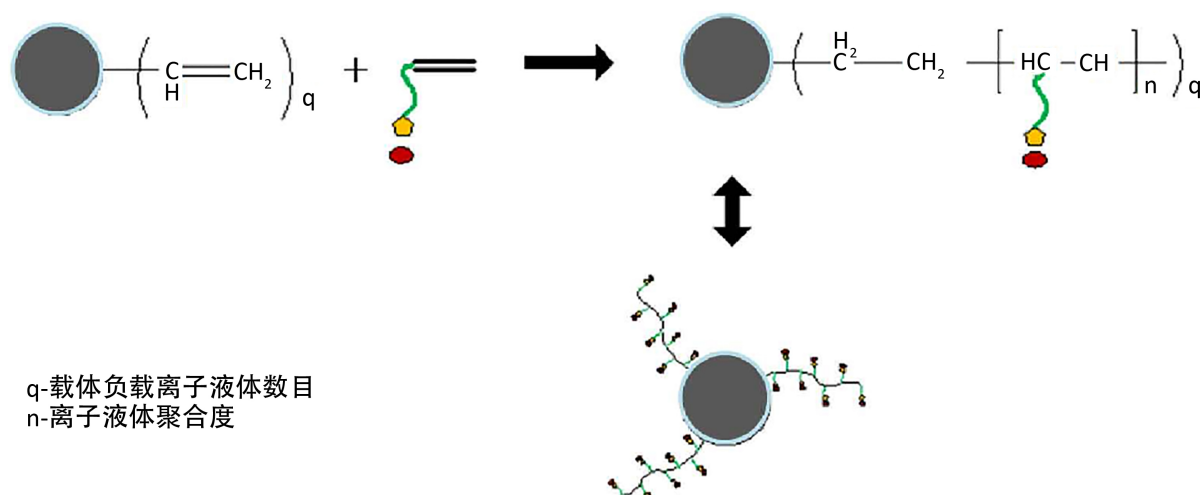


Figure 14. Preparation magnetism-functionalized poly ionic liquid [80]

图 14. 磁性功能化离子液体聚合物的制备过程示意图[80]

比表面积以及孔体积成反比, 且当离子液体侧链烷基为辛基、十二烷基或十六烷基时, 得到的目标化合物产率高于 95%, 并且重复利用性好。李磊磊[85]利用羟基功能化的离子液体对磁性壳聚糖-氧化石墨烯进行改性, 制备羟基功能化离子液体改性磁性壳聚糖-氧化石墨烯复合材料, 并对其表征, 探究表面性质。王凯等[86]采用溶胶-凝胶法, 以离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑四氟化硼([C₄mim] BF₄)作为辅助剂, 在较低焙烧温度下制备了具有介孔结构、大比表面积的锐钦矿相可磁分离 TiO₂ 复合光催化材料。所制备的磁性复合光催化材料磁饱和强度为 2.19×10^2 T, 可通过外加磁场实现回收和再利用。

2.6. 液体固载于金属氧化物的制备方法

李锐[87]通过离子液体辅助合成的方法制备了氧化锌(ZnO)、氧化锡(SnO₂)和氧化铜(CuO)纳米材料, 分别用 X 射线衍射仪、扫描电镜、透射电镜、气敏元件测试系统、电化学工作站等对材料进行表征、分析和测试。讨论了影响金属氧化物纳米结构的因素, 阐明了在离子液体参与下金属氧化物的独特生长机制。用所得纳米颗粒制成气敏元件, 对灵敏度、响应恢复时间等性能进行了测试, 并探索了其气敏工作机理。

Wu 等[88]通过自由基聚合的方法合成了咪唑硫酸氢盐的聚乙烯离子液体催化剂。以金属氧化物 Fe₃O₄ 为模板将离子液体聚合, 加入 ALBN 发泡最后洗去 Fe₃O₄, 剩余聚离子液体 PIL, 实现离子液体的固载。将其用于生产催生物柴油, 具有产量高(92.6%)和可重复利用的优点。

2.7. 离子液体固载于壳聚糖的制备方法

张聪璐[89]利用[Gly] Cl 离子液体水溶液为反应介质, 将 CS 与 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵(EPTAC)进行季铵化反应, 得到壳聚糖季铵盐(CS/EPTAC)。研究表明, 离子液体浓度是影响取代度的重要因素。以离子液体为溶剂, 不仅可以进行均相反应, 而且在很大程度上可降低反应温度, 缩短反应时间, 减少反应物配比。

3. 固载化离子液体研究的总结与展望

3.1. 原料的选择较为丰富

固载用离子液体以咪唑类阳离子使用最广, 吡啶、季铵等离子也较为常见; 阴离子如: 溴离子、醋

酸根离子、磺酸盐以及氢氧根离子使用较多；而载体以硅胶和二氧化硅的报道最为全面丰富。近年来对聚合物(包括分子筛、大孔树脂等)固载材料的报道明显增多，其应用范围也非常广泛，但还未形成系统的分类合成应用体系。随着功能化炭材料(碳纳米管和碳量子点)的快速发展，离子液体与其固载也成为炭材料发展的高效“武器”。然而因涉猎范围广泛，研究集中在应用方面，缺乏机理性的报道，所以还未形成系统化的合成方法。离子液体固载于磁性材料、金属氧化物方面的报道甚少，以期通过功能材料特性的改良以及应用领域的拓展，使其具有潜在广阔的发展空间。

3.2. 制备方法日趋成熟

目前固载型离子液体功能材料的制备方法主要分为浸渍法、化学键合法、溶胶-凝胶法三种，浸渍法的优势在于简单快速，也是最早使离子液体固载化的一种物理方法，缺点是固载量不足，物理吸附可能导致固载不够稳定。化学键合法能克服浸渍法的部分缺陷，与载体形成化学键使其结构更稳定，不易被破坏，但相对步骤复杂，成本提高。溶胶-凝胶法是近年来固载于硅胶的热门方法，原料易得，方法简单有效。这三种方法均适用于硅胶固载离子液体；浸渍法和化学键合法可用于活性炭和碳纳米管固载离子液体。近年来，亦有如聚离子液体固载化的新方法，但这些方法的机理和操作尚不完善。

3.3. 应用领域日新月异

固载型离子液体功能材料已应用于吸附分离领域，催化剂领域，电化学领域。带有酸碱性的固载型离子液体作为催化剂的应用报道较多，其优势在于非均相催化全程封闭无污染，过程连续性和稳定性较高；催化剂易于分离、回收、再利用。近年来，其在吸附分离领域的应用也越来越成熟，如吸附有害气体、吸附金属离子、吸附分离天然活性物质等。最近，固载型离子液体在电化学领域的应用也逐渐崭露头角，期望离子液体结构的可设计性和载体材料的多样性可以为固载型离子液体功能材料的应用提供更多的可能性。

致 谢

作者感谢国家重点研发计划(2017YFD0601006)，中央高校基本科研业务费专项资金项目(2572016BB01, 2572016BB02)，黑龙江省博士后科研启动金(LBH-Q16001)和东北林业大学大学双一流科研启动金项目(YQ2015-02)的资助。

参考文献

- [1] Wasserscheid, P. and Keim, W. (2000) Ionic Liquids—New “Solutions” for Transitions Metal Catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, **39**, 3772-3789. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20001103\)39:21<3772::AID-ANIE3772>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20001103)39:21<3772::AID-ANIE3772>3.0.CO;2-5)
- [2] 李雪辉, 徐建昌, 王乐夫, 张美英. 室温离子液体室[J]. 现代化工, 2001, 21(8): 58.
- [3] Mehnert, C.P. (2004) Supported Ionic Liquid Catalysis. *Chemistry—A European Journal*, **11**, 50-56. <https://doi.org/10.1002/chem.200400683>
- [4] 王和平. 咪唑类离子液体键合硅胶吸附硝基酚类化合物性能研究[D]: [硕士学位论文]. 新乡: 河南师范大学, 2014.
- [5] 张锁江. 离子液体与绿色化学[M]. 北京: 科学出版社, 2009: 569-570.
- [6] 张正敏. 负载化离子液体用于酸性气体的分离[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2008.
- [7] Valkenberg, M.H., Decastro, C. and Holderich, W.F. (2002) Immobilisation of Ionic Liquids on Solid Supports. *Green Chemistry*, **4**, 88-93. <https://doi.org/10.1039/b107946h>
- [8] Riisager, A., Fehrmann, R., Haumann, M. and Wasserscheid, P. (2006) Supported Ionic Liquids: Versatile Reaction and Separation Media. *Topics in Catalysis*, **40**, 91-102. <https://doi.org/10.1007/s11244-006-0111-9>

- [9] Riisager, A., Fehrmann, R., Haumann, M. and Wasserscheid P. (2006) Supported Ionic Liquid Phase (SILP) Catalysis: An Innovative Concept for Homogeneous Catalysis in Continuous Fixed-Bed Reactors. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **4**, 695-706. <https://doi.org/10.1002/ejic.200500872>
- [10] Li, D.M., Shi, F., Guo, S. and Deng, Y.Q. (2004) One-Pot Synthesis of Silica Gel Confined Functional Ionic Liquids: Effective Catalysts for Deoxygenation under Mild Conditions. *Tetrahedron Letters*, **45**, 265-268.
- [11] Breitenlechner, S., Fleck, M., Suppan, A. and Müller, T.E. (2004) Solid Catalysts on the Basis of Supported Ionic Liquids and Their Use in Hydroamination Reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **214**, 175-179.
- [12] Bi, W., Zhou, J. and Row, K.H. (2012) Preparation and Application of Ionic Liquid-Modified Stationary Phases in High Performance Liquid Chromatography. *Separation Science and Technology*, **47**, 360-369. <https://doi.org/10.1080/01496395.2011.608402>
- [13] Esteves, M.A., Cachudo, A., Chaves, S. and Santos, M.A. (2005) New Silica-Immobilized Hydroxypyrimidinone as Sorbent of Hard Metal Ions from Aqueous Fluids. *Journal of Inorganic Biochemistry*, **99**, 1762-1768. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2005.06.012>
- [14] 张雪红, 张云霄, 杨晓辉, 刘慧敏, 徐彬. 固载化离子液体制备方法的研究进展[J]. 化工时刊, 2008, 22(2): 68-71.
- [15] 魏作君, 李艳, 李斐瑾, 陈传杰, 刘迎新, 任其龙. 固定化 Brønsted 酸性离子液体催化酯化反应的研究[J]. 化工学报, 2009(6): 1452-1458.
- [16] 张娟娟. 硅胶固定化离子液体富集分离天然产物中的活性成分[D]: [硕士学位论文]. 南昌: 南昌大学, 2010.
- [17] 杨刚胜, 曾淦宁, 赵强, 陈徐, 陈盛积, 艾宁. 负载型氨基酸离子液体的制备及其对二氧化碳的吸附性能[J]. 燃料化学学报, 2016, 44(1): 106-112.
- [18] 王志兵, 王月, 孟庆娟, 陆琼梅, 唐民才. 硅胶固载离子液体-基质固相分散/高效液相色谱法测定禽肉与肝脏中 8 种磺胺类药物残留[J]. 分析测试学报, 2013, 32(9): 1044-1049.
- [19] 王志兵, 赵洋, 辛楠, 张胜钰, 邱芳萍. 硅胶固载离子液体基质固相分散法提取蜂房中的酚酸和黄酮类化合物[J]. 现代食品科技, 2015, 31(3): 158-164.
- [20] Brunel, D., Cauvel, A., Renzo, F.D., Moreau, P. and Fajula, F. (2000) Functionalization of Y Zeolites with Organosilane Reagents. *New Journal of Chemistry*, **4**, 807. <https://doi.org/10.1039/b002945i>
- [21] Valkenberg, M.H. (2001) Novel Lewis-Acid Catalysts (NLACs): Their Properties, Characterization and Use in Catalysis. *Topics in Catalysis*, **14**, 139. <https://doi.org/10.1023/A:1009023520210>
- [22] 张继申, 万辉, 管国锋. 硅胶负载酸性离子液体催化剂的制备及性能[J]. 化学反应工程与工艺, 2008, 24(6): 503-508.
- [23] Shi, F., Zhang, Q., Li, D. and Deng, Y.Q. (2005) Silica-Gel-Confined Ionic Liquids: A New Attempt for the Development of Supported Nanoliquid Catalysis. *Chemistry—A European Journal*, **11**, 5279-5288. <https://doi.org/10.1002/chem.200500107>
- [24] Yamaguchi, K., Yoshida, C., Uchida, S. and Mizuno, N. (2005) Peroxotungstate Immobilized on Ionic Liquid-Modified Silica as a Heterogeneous Epoxidation Catalyst with Hydrogen Peroxide. *Journal of the American Chemical Society*, **127**, 530-531. <https://doi.org/10.1021/ja043688e>
- [25] Qiao, K., Hagiwara, H. and Yokoyama, C. (2006) Acidic Ionic Liquid Modified Silica Gel as Novel Solid Catalysts for Esterification and Nitration Reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **246**, 65-69. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.07.031>
- [26] 孙琳, 刘春萍, 马松梅, 李卫凤, 刘春霞. 硅胶固定化离子液体催化合成乙酸乙酯[J]. 广州化工, 2007, 35(3): 18-20.
- [27] 刘春萍, 孙琳, 温全武, 刘文凭, 李卫凤. 硅胶固定化离子液体的合成与催化醚化性能[J]. 广州化工, 2007, 35(2): 21-26.
- [28] Tian, M., Yan, H. and Row, K.H. (2009) Solid-Phase Extraction of Tanshinones from *Salvia Miltiorrhiza* Bunge using Ionic Liquid-Modified Silica Sorbents. *Journal of Chromatography B*, **877**, 738-742. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2009.02.012>
- [29] Fang, G.Z., Chen, J., Wang, J.P., He, J.X. and Wang, S. (2010) N-Methylimidazolium Ionic Liquid-Functionalized Silica as a Sorbent for Selective Solid-Phase Extraction of 12 Sulfonylurea Herbicides in Environmental Water and Soil Samples. *Journal of Chromatography A*, **1217**, 1567-1574. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2010.01.010>
- [30] Zhang, Q., Luo, J. and Wei, Y.Y. (2010) A Silica Gel Supported Dual Acidic Ionic Liquid: An Efficient and Recyclable Heterogeneous Catalyst for the One-Pot Synthesis of Amidoalkyl Naphthols. *Green Chemistry*, **12**, 2246-2254. <https://doi.org/10.1039/c0gc00472c>
- [31] 甄彬, 黎汉生, 李原, 吴芹. 硅胶负载 B 酸离子液体催化剂的制备、表征及催化活性评价[J]. 化工进展, 2011, 30:

- 150-154.
- [32] 李原, 甄彬, 黎汉生. 硅胶负载磷钨酸离子液体催化剂的制备及其催化合成生物柴油的性能[J]. 工业催化, 2011, 19(12): 27.
- [33] Bi, W., Tian, M. and Row, K.H. (2012) Selective Extraction and Separation of Oxymatrine from *Sophora flavescens* Ait. Extract by Silica-Confined Ionic Liquid. *Journal of Chromatography B*, **880**, 108-113. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2011.11.025>
- [34] 李娟. 咪唑类离子液体修饰硅胶吸附剂的制备、表征及吸附性能研究[D]: [硕士学位论文]. 新乡: 河南师范大学, 2013.
- [35] Bagherzadeh, M. and Ghazali, E.S. (2013) Molybdenum Liquid Salts Immobilized on Ionic Liquid-Modified Silica as Efficient Heterogeneous Catalysts for Sulfoxide Reduction. *Tetrahedron Letters*, **54**, 3765-3768. <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2013.05.046>
- [36] Ochedzan, S.W. and Dziubek, K. (2014) Metallocenes and Post-Metallocenes Immobilized on Ionic Liquid-Modified Silica as Catalysts for Polymerization of Ethylene. *Applied Catalysis A*, **484**, 134-141. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.07.016>
- [37] Sheikhan, L. (2016) Adsorption Behaviors of Anionic and Cationic Dyes on Ionic Liquid-Modified Silica Gel as Sorbent. *Desalination and Water Treatment*, **57**, 8447-8453. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1022808>
- [38] Xu, H.M., Zhao, H.H., Song, H.L., Miao, Z.C., Yang, J., Zhao, J., Liang, N. and Chou, L.J.J. (2015) Functionalized Ionic Liquids Supported on Silica as Mild and Effective Heterogeneous Catalysts for Dehydration of Biomass to Furan Derivatives. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **410**, 235-241. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2015.09.020>
- [39] Nie, L.R., Lu, J., Zhang, W., He, A. and Yao, S. (2015) Ionic Liquid-Modified Silica Gel as Adsorbents for Adsorption and Separation of Water-Soluble Phenolic Acids from *Salvia miltiorrhiza* Bunge. *Separation and Purification Technology* **155**, 2-12. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2015.01.037>
- [40] Hu, K., Zhang, W.F., Yang, H.X., Cui, Y.X., Zhang, J.Y., Zhao, W.J., Yu, A.J. and Zhang, S.S. (2016) Calixarene Ionic Liquid Modified Silica Gel: A Novel Stationary Phase for Mixed-Mode Chromatography. *Talanta*, **152**, 392-400. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2016.02.038>
- [41] Tamboli, A.H., Chaugule, A.A., Sheikh, F.A., Wook, J.C. and Kim, H. (2015) Synthesis, Characterization, and Application of Silica Supported Ionic Liquid as Catalyst for Reductive Amination of Cyclohexanone with Formic Acid and Triethyl Amine as Hydrogen Source. *Chinese Journal of Materials Research*, **36**, 1365-1371.
- [42] Qian, G.F., Song, H. and Yao, S.J. (2016) Immobilized Chiral Tropine Ionic Liquid on Silica Gel as Adsorbent for Separation of Metal Ions and Racemic Amino Acids. *Journal of Chromatography A*, **1429**, 127-133. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.11.083>
- [43] Cao, Y., Zhou, H.B. and Li, J. (2016) Preparation of a Supported Acidic Ionic Liquid on Silica-Gel and Its Application to the Synthesis of Biodiesel from Waste Cooking Oil. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, **58**, 871-875. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.237>
- [44] 梁丽亚. 固载化酸性离子液体催化酯化反应研究[D]: [硕士学位论文]. 石家庄: 河北科技大学, 2013.
- [45] 魏俊发. 固载多层离子液体及其制备方法和用途[P]. 中国专利, 101049575. 2007-10-10.
- [46] 张庆华, 石峰, 邓友全. 硅胶担载离子液体催化及的制备及其在由胺制二取代脲反应中的应用[J]. 催化学报, 2004, 25(8): 607-610.
- [47] Shi, F., Deng, Y.Q., Sima, T.L., Peng, J.J., Gu, Y.L. and Qiao, B.T. (2003) Alternatives to Phosgene and Carbon Monoxide: Synthesis of Symmetric Urea Derivatives with Carbon Dioxide in Ionic Liquids. *Angewandte Chemie International Edition*, **42**, 3257-3260. <https://doi.org/10.1002/anie.200351098>
- [48] Mehnert, C.P., Mozeleski, E.J. and Cook, R.A. (2002) Supported Ionic Liquid Catalysis Investigated for Hydrogenation Reactions. *Chemical Communications*, **24**, 3010-3011. <https://doi.org/10.1039/b210214e>
- [49] 蔡源, 黄德英, 管国锋, 万辉. 硅胶固载离子液体催化剂的制备及在酯化反应中的应用[J]. 精细化工, 2007, 24(12): 1196-1199.
- [50] 张丽珍, 尹万香, 李润生, 龙俞霖, 杨骏. 硅胶固定离子液体乙酸酐醇解反应催化剂的制备及表征[J]. 暨南大学学报(自然科学版), 2010, 31(3): 303-306.
- [51] Abdolmohammad, Z.H., Galeh, A.M., Shabkhizan, S. and Mousazadeh, H. (2011) Sol-Gel Processed Pyridinium Ionic Liquid-Modified Silica as a New Sorbent for Separation and Quantification of Iron in Water Samples. *Arabian Journal of Chemistry*, **9**, S587-S594.
- [52] 杨洁. 离子液体负载化硅胶的合成及其脱硫性质的研究[D]: [硕士学位论文]. 青岛: 中国石油大学, 2013.
- [53] Arellano, I.H., Madani, S.H., Huang, J.H. and Pendleton, P. (2016) Carbon Dioxide Adsorption by Zinc-Functionalized

- Ionic Liquid Impregnated into Bio-Templated Mesoporous Silica Beads. *Chemical Engineering Journal*, **283**, 692-702. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.006>
- [54] Cameron, D.S., Cooper, S.J. and Dodgson, I.L. (1990) Carbons as Supports for Precious Metalcatalysts. *Catalysis Today*, **7**, 113-137. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(90\)85012-D](https://doi.org/10.1016/0920-5861(90)85012-D)
- [55] 邱介山. 富勒烯类炭材料作为新型载体在多相催化中的应用[J]. 炭素技术, 2001, 6: 23-30.
- [56] Shim, J.W., Park, S.J. and Ryu, S.K. (2001) Effect of Modification with HNO₃ and NaOH on Metal Adsorption by Pitch-Based Activated Carbon Fibers. *Carbon*, **39**, 1635-1642. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00290-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00290-6)
- [57] Kowalczyk, Z., Jodzis, S. and Rarog, W. (1998) Effect of Potassium and Barium on the Stability of a Carbon-Supported Ruthenium Catalyst for the Synthesis of Ammonia. *Applied Catalysis A: General*, **173**, 153-160. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00175-6](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00175-6)
- [58] Fanning, P.E. and Vannice, M.A. (1993) A Drifts Study of the Formation of Surface Groups on Carbon by Oxidation. *Carbon*, **31**, 721-730. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(93\)90009-Y](https://doi.org/10.1016/0008-6223(93)90009-Y)
- [59] 崔露丹. 功能化活性炭负载离子液体催化剂的制备与应用[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江工业大学, 2012.
- [60] 董晓晨. 活性炭负载离子液体的制备及 CO₂ 吸附性能研究[D]: [硕士学位论文]. 徐州: 中国矿业大学, 2015.
- [61] 彭长宏, 程晓苏, 曹金艳, 陈带军. 离子液体负载型碳纳米管吸附除砷研究[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2010, 41(2): 416-421.
- [62] Liu, M.M., Pi, J.Y., Wang, X.J., Huang, R., Du, Y.M., Yu, X.Y., Tan, W.F., Liu, F. and Shea, K.J. (2016) A Sol-Gel Derived pH-Responsive Bovine Serum Albumin Molecularly Imprinted Poly(ionic liquids) on the Surface of Multiwall Carbon Nanotubes. *Analytica Chimica Acta*, **932**, 29-40. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2016.05.020>
- [63] Wang, B.G., Song, A.X., Feng, L., Ruan, H., Li, H.G., Dong, S.L. and Hao, J.C. (2015) Tunable Amphiphilicity and Multifunctional Applications of Ionic-Liquid-Modified Carbon Quantum Dots. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **7**, 6919-6925. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b00758>
- [64] Xie, Z.C., Sun, X.F., Jiao, J.M. and Xia, X. (2017) Ionic Liquid-Functionalized Carbon Quantum Dots as Fluorescent Probes for Sensitive and Selective Detection of Iron Ion and Ascorbic Acid. *Colloids and Surfaces A*, **529**, 38-44. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.05.069>
- [65] Zhao, D.Y., Feng, J.L., Huo, Q.S., Melosh, N., Fredrickson, G.H. and Bradley, F. (1998) Tri-Block Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science*, **279**, 548-552. <https://doi.org/10.1126/science.279.5350.548>
- [66] Gu, Y.L., Karam, A., Jérôme, F. and Joel, B. (2007) Selectivity Enhancement of Silica-Supported Sulfonic Acid Catalysts in Water by Coating of Ionic Liquid. *Organic Letters*, **9**, 3145-3148. <https://doi.org/10.1021/ol071356j>
- [67] Karimi, B. and Vafaeezadeh, M. (2012) SBA-15-Functionalized Sulfonic Acid Confined Acidic Ionic Liquid: A Powerful and Water-Tolerant Catalyst for Solvent-Free Esterifications. *Chemical Communications*, **48**, 3327-3329. <https://doi.org/10.1039/c2cc17702a>
- [68] 万辉, 张继申, 管国锋. 键合接枝法制备固载酸性离子液体及其催化合成醋酸丁酯[J]. 石油化工, 2009, 38(2): 134-138.
- [69] Cheng, W.G., Chen, X., Sun, J., Wang, J.Q. and Zhang, S.J. (2013) SBA-15 Supported Triazolium-Based Ionic Liquids as Highly Efficient and Recyclable Catalysts for Fixation of CO₂ with Epoxides. *Catalysis Today*, **200**, 117-124. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.10.001>
- [70] Liu, Y., Peng, J.J., Zhai, S.R., Li, J.Y., Miao, J.J., Li, M.J., Qiu, H.Y. and Lai, G.Q. (2006) Synthesis of Ionic Liquid Functionalized SBA-15 Mesoporous Materials as Heterogeneous Catalyst toward Knoevenagel Condensation under Solvent-Free Conditions. *European Journal of Inorganic Chemistry*, **15**, 2947-2949. <https://doi.org/10.1002/ejic.200600289>
- [71] 吴悦彤. 新型固载化离子液体的制备、表征及应用研究[D]: [硕士学位论文]. 上海: 华东师范大学, 2013.
- [72] Parvin, M.N., Jin, H., Ansari, M.B., Oh, S.M. and Park, S.E. (2012) Imidazolium Chloride Immobilized SBA-15 as a Heterogenized Organocatalyst for Solvent Free Knoevenagel Condensation Using Microwave. *Applied Catalysis A*, **413-414**, 205-212. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2011.11.008>
- [73] Jenkins, A.D., Kratochvil, P., Stepto, R. and Stuler, U. (1996) Glossary of Basic Terms in Polymer Science. *Pure and Applied Chemistry*, **68**, 2287-2311. <https://doi.org/10.1351/pac199668122287>
- [74] 吴过. 聚合物固载离子液体表征及其在酯化反应中应用研究[D]: [硕士学位论文]. 扬州: 扬州大学, 2015.
- [75] Sugimura, R., Qiao, K., Tomida, D. and Yokoyama, C. (2007) Immobilization of Acidic Ionic Liquids by Copolymerization with Styrene and Their Catalytic Use for Acetal Formation. *Catalysis Communications*, **8**, 770-772. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2006.08.049>

- [76] Lou, S. and Di, D.L. (2012) Adsorption Features of Flavonoids on Macroporous Adsorption Resins Functionalized with Ionic Liquids. *ChemPhysChem*, **13**, 3330-3339. <https://doi.org/10.1002/cphc.201200238>
- [77] Wu, X.Y., Liu, Y., Liu, Y.F., Di, D.L., Guo, M. and Zhao, L. (2015) Synthesis, Characterization, and Adsorption properties of Ionic Liquid-Modified Hypercrosslinked Polystyrene Resins. *RSC Advances*, **5**, 72601-72609. <https://doi.org/10.1039/C5RA08273K>
- [78] Wu, X.Y., Liu, Y., Huo, T., Chen, Z.B., Liu, Y.F., Di, D.L., Guo, M. and Zhao, L. (2015) Multiple Interactions on Macroporous Adsorption Resins Modified with Ionic Liquid. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **487**, 35-41. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.09.063>
- [79] Hayashi, S. and Hamaguchi, H. (2004) Discovery of a Magnetic Ionic Liquid FeCl_4 . *Chemistry Letters*, **33**, 1590-1591. <https://doi.org/10.1246/cl.2004.1590>
- [80] 张亚平. 磁性负载型离子液体聚合物催化剂制备及其性能研究[D]: [博士学位论文]. 北京: 北京理工大学, 2015.
- [81] Sobhani, S. and Honarmand, M. (2013) Ionic Liquid Immobilized on Gamma- Fe_2O_3 Nanoparticles: A New Magnetically Recyclable Heterogeneous Catalyst for One-Pot Three-Component Synthesis of 2-amino-3,5-dicarbonitrile-6-thio-pyridines. *Applied Catalysis A*, **467**, 456-462. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.08.006>
- [82] Zhang, Y., Zhao, Y.W. and Xia, C.G. (2009) Basic Ionic Liquids Supported on Hydroxyapatite-Encapsulated Gamma- Fe_2O_3 Nanocrystallites: An Efficient Magnetic and Recyclable Heterogeneous Catalyst for Aqueous Knoevenagel Condensation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **306**, 107.
- [83] Zhang, Y. and Xia, C.G. (2009) Magnetic Hydroxyapatite-Encapsulated Gamma- Fe_2O_3 Nanoparticles Functionalized with Basic Ionic Liquids for Aqueous Knoevenagel Condensation. *Applied Catalysis A*, **366**, 141-147. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.06.041>
- [84] 张亚平, 矫庆泽, 吴芹, 黎汉生. 磁性介孔硅胶负载碱性离子液体催化剂的制备与性能[J]. 化工学报, 2014, 65(12): 4799-4804.
- [85] 李磊磊. 功能化磁性石墨烯吸附材料的制备及性能研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 济南大学, 2015.
- [86] 王凯, 底兰波, 张丽娟, 张秀玲. 离子液体助介孔 $\text{TiO}_2/\text{CoFe}_2\text{O}_4$ 磁性复合光催化材料的制备及性能[J]. 功能材料, 2014, 45(10): 10079-10083.
- [87] 李锐. 离子液体辅助合成金属氧化物纳米材料及其气敏性能的研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东大学, 2013.
- [88] Wu, Z.W., Chen, C., Guo, Q.R., Li, B.X., Que, Y.G., Wang, L., Wan, H. and Guan, G.F. (2016) Novel Approach for Preparation of Poly (ionic liquid) Catalyst with Macroporous Structure for Biodiesel Production. *Fuel*, **184**, 128-135. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.07.004>
- [89] 张聪璐. 离子液体中壳聚糖改性及改性材料的吸附性能研究[D]: [博士学位论文]. 沈阳: 东北大学, 2014.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2331-012X, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: amc@hanspub.org