

Research on Conductivity and Magnetism Properties of Ionic Liquid*

Gewu Lu^{1,2}, Guohong Tao³, Qiang Hao², Tianxiang Zhang², Yuan Kou^{1#}

¹College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing

²Aerospace Research Institute of Special Materials and Processing Technology, Beijing

³College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu

Email: #yuankou@pku.edu.cn

Received: Apr. 14th, 2013; revised: Sep. 30th, 2013; accepted: Oct. 8th, 2013

Copyright © 2013 Lu Gewu et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: The unique properties of ionic liquid (IL) have attracted increasing interest due to their potential applications in various areas. The high conductivity and strong magnetism are the critical issues to the microwave protection and stealthy technology application of IL, so the recent progress of high conductive IL and strong magnetic ILs was reviewed and discussed in this paper. High conductive ILs were obtained by modulating the combinations of cation and anion. Chloroaluminate ILs, polyammonium phosphate ILs, alkyl imidazolium hydrofluoric acid ILs were introduced as high conductive ILs. In addition, ionic liquid gel was formed by adding IL into gel or polymer electrolyte, which also has high conductivity. On the other hand, the magnetism of IL mainly came from the anion, thus the magnetic susceptibility was close related to the properties of metal contained in the IL. Two kinds of ILs with strong magnetic susceptibility were reviewed, one was the IL with magnetic metal anion and the other was the IL with lanthanide centered anion. A series of magnetic fluids-based IL was also introduced in this paper.

Keywords: Ionic Liquid; Ionic Liquid Gel; Conductivity; Magnetic Ionic Liquid

离子液体的电磁特性研究*

鲁戈舞^{1,2}, 陶国宏³, 郝强², 张天翔², 寇元^{1#}

¹北京大学化学与分子工程学院, 北京

²航天特种材料及工艺技术研究所, 北京

³四川大学化学学院, 成都

Email: #yuankou@pku.edu.cn

收稿日期: 2013年4月14日; 修回日期: 2013年9月30日; 录用日期: 2013年10月8日

摘要: 离子液体的性质可以通过阴阳离子的配伍进行调节, 因此可运用于众多领域, 而高电导和强磁性是离子液体运用于电磁防护、隐身等领域的关键要素。本文综述了离子液体的电导性质和磁性方面研究的最新进展, 特别是离子液体在高电导率和强磁性方面的研究。在离子液体电导性质研究方面, 可以通过调变阴阳离子组合, 设计出各种新型的高电导离子液体体系, 包括氯铝酸盐类离子液体、大环多铵阳离子磷酸盐离子液体、含氟离子液体、烷基咪唑鎓氢氟酸盐类离子液体, 此外离子液体添加到凝胶或聚合物电介质中形成离子液体凝胶也具有较高的电导率。在离子液体磁性研究方面, 由于离子液体的磁性主要来源于阴离子组成, 其磁化率和磁矩等磁学性能与所含金属的性能密切相关, 选择性报道了几种以铁、钴、锰为中心的金属氯配阴离子和以稀土为阴离子中心的强磁性离子液体。除此之外, 介绍了几种基于离子液体结构的磁流体。

*该研究由国家“973项目”(2011CB921402)资助。

#通讯作者。

关键词：离子液体；离子液体凝胶；导电性；磁性离子液体

1. 引言

电磁特性是物理科学、材料科学、航空航天等领域一直受到广泛关注的物理特性。随着人们对各种新型电磁材料需求的不断扩大，液态的电磁材料也逐渐进入人们的研究视野，离子液体正是针对这种需求应运而生的新型液体材料。

离子液体是一类特殊的液体熔融盐，具有独特的物理化学性质(如优良导电性、宽电化学窗口、高热稳定性、宽液态区间、可忽略蒸汽压、强极性、弱配位等)，以及可修饰/调变的阴阳离子结构，且可以循环使用，被认为是替代常用挥发有机溶剂的新型绿色溶剂。离子液体最重要的特性还是在于它的结构可调性，通过各种结构的阴、阳离子的配伍来调整离子液体化学组成，可有针对性地调变或改变离子液体的物理性质(例如：流动性/传导能力/液态范围)和化学性质(极性/酸性/手性/配位能力/溶解性)。近年来随着材料科学的蓬勃发展，离子液体的应用领域不断扩大，离子液体作为可设计的溶剂/软材料已从早先的溶剂和电解质迅速扩展到催化剂、萃取剂、润滑剂、色谱固定相、推进剂、气体吸收剂、磁性材料、光学材料等，它的用途覆盖化学合成、分析测试、化工催化、材料科学和环境科学等诸多学科，引起了化学学科和工业界的广泛重视^[1]。但是有关离子液体体系吸收电磁波方面的研究却非常少，只有 Shen 等报道了几种聚离子液体凝胶具有微波吸收特性，并且偶极子密度高的更易于吸波。他们还研究了聚离子液体凝胶材料的介电性能，发现含聚胺阳离子的聚离子液体凝胶聚对-乙烯苯基三甲基四氟硼酸胺(P[VBTMA][BF₄])的介电常数和介电损耗分别达到了 5.3 和 0.37，且在 1~10 GHz 频率范围内均稳定^[2]。其实离子液体体系中存在大量电离子，电磁波在其中传播时会激起电流，致使电磁波的能量急剧衰减，频率越高，激发电流越大，电磁波衰减也越快。使电磁波波幅降至原值的 1/e 的传播距离称为穿透深度，其与介质的电导率和磁导率密切，一般来说，电磁波通过高电导率或高磁导率的介质时迅速衰减，往往在毫米或微米级的范围内就衰减得近于零了。因此离子液体体系的电磁性能是制约其应用于电磁防护、隐身等领域的关键因素。本文主

要综述近年来离子液体体系的电导性质和磁性方面研究的最新进展。

2. 离子液体的电导性质研究

离子液体独特的全离子结构无疑会导致良好的导电性，因此离子液体最先就被应用于电化学研究。从离子液体的研究伊始，北卡州立大学的 Osteryoung，密西西比大学的 Hussey 和美国空军学院的 Wilkes 等离子液体研究的先驱者们都对离子液体作为电池电解质进行过系统的研究。研究表明，作为电解液，离子液体与有机电解液和通常水溶液为主体的电解液相比具有一系列独特优点^[1]：1) 离子液体具备其它电解液不能同时具有的高离子电导率、宽电势窗、无明显蒸汽压，不挥发，可用于高真空体系；2) 离子液体呈液态的温度区间大，可达 300℃；3) 热稳定、电化学稳定、不易燃、可传热、可流动；4) 高极性，通过对阴阳离子的设计可调节对无机物、水、有机物和聚合物的溶解性，以适应不同的研究体系；5) 可以和聚合物、纳米粒子及碳纳米管形成凝胶。此外，离子液体可避免一些金属(如锂)和水的反应，可以减轻自放电，无须一般熔融盐的高温工作条件，操作更安全，因此可用于制造新型高性能电池。近些年来随着离子液体种类的迅速增加，有关离子液体在电化学领域的应用研究也在不断拓展。离子液体在电沉积、电容器、燃料电池、太阳能电池、场效应晶体管，修饰电极等方面的应用已取得了很大进展。人们已经开始根据不同电化学应用的需要，设计具有特定官能团的离子液体，以期改善其电化学性质来满足需求。

离子液体作为电介质有如此广泛的应用前景，其本质就在于优异的非水体系下的离子导电性。离子液体室温离子电导率一般在 1 mS·cm⁻¹左右，与粘度、分子量、密度及离子大小有关。其中粘度的影响最大，粘度越大导电性越差。大部分离子液体电化学稳定电势窗为 4 V 左右，这与水和一般有机溶剂相比是比较宽的^[1]。一定条件下离子液体的离子电导率并不遵循 Arrhenius 行为。离子液体的物理、化学性质与其结构组成是有密切关系的。近几年研究者通过调变阴阳离子的不同组合，设计出各种新型的离子液体，它们的

电导率表现出了与常见离子液体不一样的性质。

2.1. 高电导率的离子液体

氯铝酸盐离子液体是电化学及离子液体研究中使用最早最广泛的离子液体, 根据铝含量的不同, 其结构组成和物化性质都可以在一定范围内进行调节。这类离子液体离子电导率比较高, 例如酸性 EmimCl/AlCl₃ (Emim = 1-ethyl-3-methylimidazolium) 离子液体的离子电导率可以达到 10 mS·cm⁻¹ (25°C) 以上^[1]。其主要缺点是对空气敏感, 所有制备使用过程必须在惰性气体气氛下操作。若采用相对低活性的金属盐如氯锌酸盐、氯锡酸盐等代替氯铝酸盐, 虽然与水的副反应消失, 得到对水稳定的 Lewis 酸性离子液体, 但离子电导率下降较多。例如 Abbott 等加热混合 [Me₃NC₂H₄OH]Cl 和 ZnCl₂ (1:2) 得到的离子液体熔点为 25°C, 离子电导率仅为 36 μS·cm⁻¹ (40°C)^[3]。

Engel 等发现, 将大环多铵阳离子和磷酸盐离子组合可以得到室温离子液体(图 1)。这类大环多铵阳离子磷酸盐在室温下是粘稠液体, 25°C 时, 离子液体离子电导率基本上维持在 50 mS·cm⁻¹ 左右, 最低的离子电导率为 22 mS·cm⁻¹, 最高的离子电导率达到 64 mS·cm⁻¹ (25°C)^[4]。其制备简单、与水不反应、高电导率和宽电势窗口等特性适合电化学方面的应用。

全氟化合物具有良好的憎水性, 氟取代基对负电荷的强离域作用减弱了它与阳离子的氢键作用, 降低了粘度。如 Bonhôte 等合成以 N(CF₃SO₂)₂⁻ 阴离子组成的烷基咪唑鎓双(三氟甲基磺酸)酰亚胺盐离子液体^[5], 不仅对水稳定, 不溶于水和低极性溶剂(如卤代烃、烷烃、醚), 还兼具低粘度、低熔点、高导电性的优点, 粘度可低至 34 cP, 离子电导率可高达 8.8 mS·cm⁻¹ (20°C)。Watanabe 等将咪唑和双(三氟甲基磺酸)酰亚胺(超强酸)以适当比例混合, 室温下可以形成液体, 等摩尔混合可形成中性盐, 熔点为 73°C。若咪唑过量时体系的离子电导率较高, 当咪唑摩尔分数占到 0.8 时, 离子电导率达到 10 mS·cm⁻¹ (40°C)^[6]。

目前已知离子液体中电导率最高的毫无疑问是烷基咪唑鎓氢氟酸盐类离子液体, 由烷基咪唑鎓阳离子和 (HF)_nF_{n+1}⁻ 阴离子构成。其中, 最典型的离子液体 EmimF·2.3HF (EMIF 是 1-甲基-3-乙基咪唑氟化物) 离子电导率达到 120 mS·cm⁻¹ (25°C), 这么高的电导率可能得益于体系中强的氢键网络和氟离子大的电荷密

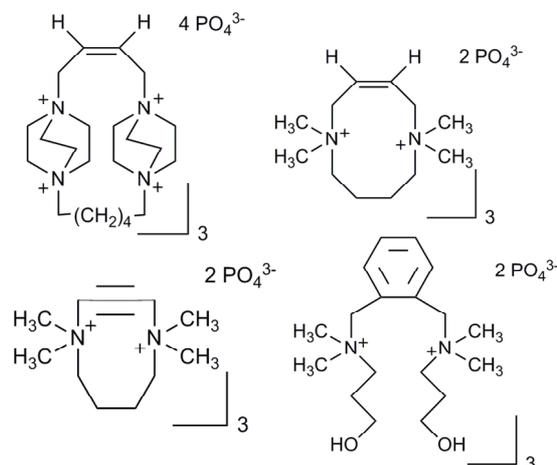


Figure 1. Structures of polyammonium phosphates ionic liquids^[4]
图 1. 大环多铵磷酸盐离子液体结构^[4]

度。氢氟酸盐类离子液体还有个非常好的优点, 其粘度也是目前已知离子液体中最低的, 只有 4.85 cP (25°C)。这种高电导率、低粘度的离子液体是一种非常好的电介质。

2.2. 高电导率的离子液体凝胶

凝胶或聚合物电介质与离子液体电介质相比, 具有不流动、不泄漏、安全、稳定、易成型等优点, 但常见的凝胶或聚合物电介质的电导率很低, 离子液体添加到凝胶或聚合物电介质中可以大大提高电介质的电导率。研究者尝试聚合熔融盐以制备高离子传导固体膜。使用这类膜, 电化学设备将变小变轻。但由于聚合使物质粘度提高, 可移动离子数目减少, 必然导致离子传导率的大幅度降低。Ohno 等报道了新型聚合物凝胶电解液(图 2), 聚环氧乙烷(PEO)链段或碳氢链的存在使单体聚合后离子传导率相对较高, 在 30°C 时离子电导率可以达到 1 mS·cm⁻¹ 的量级^[7]。研究发现, 离子液体凝胶电导率提高是因为 PEO 链段的加入能阻止离子液体因自聚引起的电导率下降现象, 并且其电导率随 EO 含量或乙烯含量的增加而增加, 这表明乙烯基聚合物和末端咪唑阳离子的间距是高离子电导率的关键因素。另外的研究表明, 在离子液体凝胶中加入无机盐也能使其电导率提高, 但是提高能力有限, 因为无机盐的加入会使凝胶的玻璃化温度升高。目前有文献报道在离子液体凝胶中加入镁盐或锌盐得到在很宽的温度范围内电导率达 1 mS·cm⁻¹ 的离子液体凝胶^[8]。

Lianos 等以溶液-凝胶法制得含离子液体的纳米

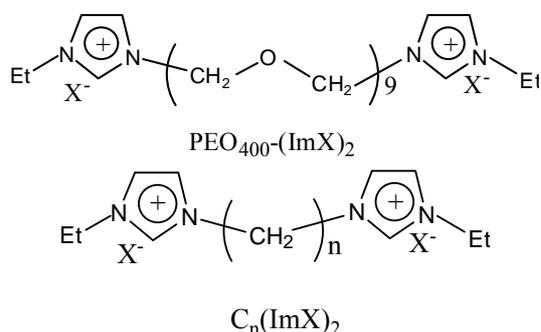


Figure 2. Structure of molten salt matrices (X = Br, TFSI)^[7]
图 2. 离子液体聚合物凝胶结构(X = Br, TFSI)^[7]

TiO₂ 复合物凝胶电介质^[9], 离子液体的加入提高了该准固态电介质的离子电导率, 离子电导率最高可达到 0.37 mS·cm⁻¹, 得到 5.4% 的电池效率。

2003 年, Fukushima 在 Science 上发表文章指出单壁碳纳米管与咪唑类离子液体通过研磨(或超声)混合即可形成一种黑色凝胶^[10]。该体系的形成可能由于单壁碳纳米管束间的弱物理交联作用。通过阳离子- π 电子相互作用, 单壁碳纳米管将咪唑阳离子吸引在其 π 电子周围, 使离子液体分子有序化。当进一步采用可聚合离子液体形成的凝胶进行原位聚合时(图 3), 单壁碳纳米管的添加不但增强了聚合物的动力学硬度, 还使其具备极高的电导率, 添加了 3.8 wt% 单壁碳纳米管的咪唑类离子液电导率在室温时就可以高达 0.56 S·cm⁻¹。这种聚合物已被应用于新型电子装置、覆盖物和抗静电物等方面^[11]。

3. 离子液体的磁性研究

尽管离子液体的研究热潮掀起了十多年, 离子液体的磁性特征直到 2004 年才被注意到。Hamaguchi 等人合成了由 1-丁基-3-甲基咪唑阳离子和四氯化铁阴离子构成的化合物 1-丁基-3-甲基咪唑四氯化铁盐 ([bmim]FeCl₄, bmim = 1-butyl-3-methylimidazolium), 并对其磁学性能展开研究, 发现 [bmim]FeCl₄ 离子液体能在磁场环境中向磁场方向运动(图 4), 并且其磁化率 χ_g 达到了 $40.6 \times 10^{-6} \text{ emu} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[12], 在磁性流体范围内, 其磁化强度仅次于在极低温度下冷却的液态氧。这是离子液体磁学性能的最早报道, 也是首次提出了磁性离子液体的概念。[bmim]FeCl₄ 磁性离子液体与一般的磁性液体不同, 其具有离子液体具有的所有特性, 如高温稳定性、没有明显的蒸汽压, 不易挥发等等。进一步研究表明, [bmim]FeCl₄ 离子液体的磁性

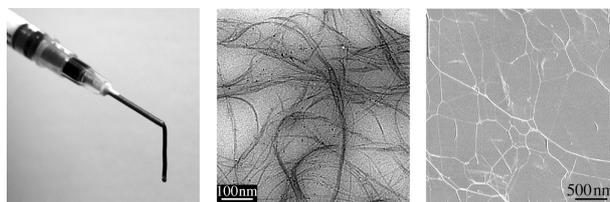


Figure 3. SWNTs-Ionic liquid gel^[11]
图 3. 单壁碳纳米管-离子液体凝胶^[11]

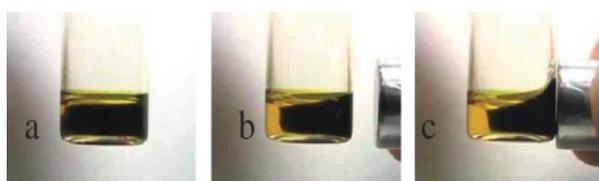


Figure 4. Response of [bmim]FeCl₄ to the magnet^[12]
图 4. [bmim]FeCl₄ 离子液体对磁场的响应^[12]

来源于阴离子中的铁元素, 推测把具有磁性的金属盐进行取向性结晶后就能让其呈现出磁性。

经过多年研究, 人们发现磁性离子液体是一类具有磁性的功能化离子液体, 其磁性和离子液体的特性使其可以应用于众多领域。比如说, 磁性离子液体可以催化吡咯、噻吩等单体合成导电高分子, 在起到溶剂和模板的同时, 还可以通过外加磁场调整产物的微结构; 可以充当 Lewis 酸催化剂催化傅克反应等化学反应, 有望通过外加磁场实现简单回收和重复利用。此外, 磁性离子液体在吸收有机挥发物和分离分析等方面也有其独特优势。另一方面, 新型磁性离子液体的发现可以实现单一组分的液体磁性材料, 而不必额外添加具有强磁性的小颗粒, 从而避开磁性固体不易溶解的难题。从现有磁性离子液体的结构来看, 往往是以含磁性金属为阴离子配伍季铵、季磷、咪唑、吡啶等阳离子组合而成。磁性金属阴离子又分为以铁、钴、锰为中心的金属氯配阴离子 [MCl₄] 和以稀土 Dy 为中心的阴离子。而离子液体的磁性来源于阴离子组成, 其磁化率和磁矩等磁学性能与所含金属的性能密切相关。

Mudring 等采用原位方法制备了磁性 [C₂mim][FeCl₄] 离子液体, 并获得了这种离子液体在低温下的单晶结构(图 5)。比热测量显示在室温下, [C₂mim][FeCl₄] 是顺磁性液体, 在绝对温度 3.8 K 以下, [C₂mim][FeCl₄] 存在磁性有序状态。在大于 4 T 的磁场强度条件下, 该离子液体发生全磁极化现象, 其磁化率出现异常, 在更高的 B 场中, 其磁化率受到完全抑制(图 6)^[13]。

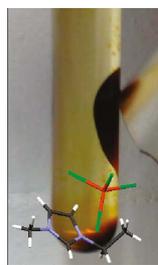


Figure 5. [C₂mim][FeCl₄] magnetic ionic liquid^[13]
图 5. [C₂mim][FeCl₄]磁性离子液体^[13]

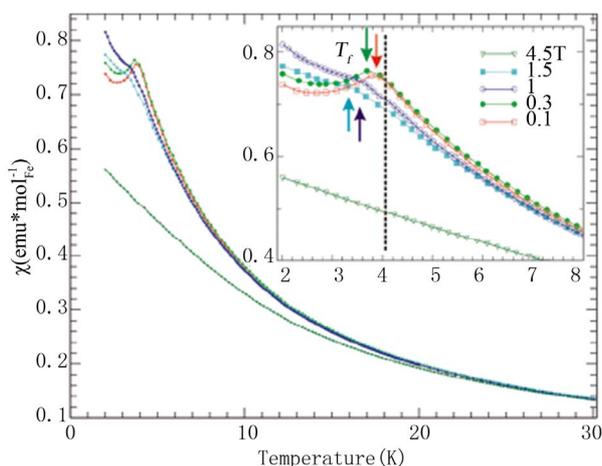


Figure 6. [C₂mim][FeCl₄] ionic liquid and its magnetic susceptibility as a function of temperature at different fields, emphasizing the low temperature region^[13]

图 6. [C₂mim][FeCl₄]离子液体及其在低温区域不同磁场强度下磁化率随温度的变化^[13]

Del Sesto 等制备了几种季磷阳离子的过渡金属离子液体, 包括氯铁酸盐[PR₄][FeCl₄]、氯钴酸盐[PR₄]₂[CoCl₄]、氯锰酸盐[PR₄]₂[MnCl₄]、异硫氰酰钴酸盐[PR₄]₂[Co(NCS)₄]、氯钆酸盐[PR₄]₃[GdCl₆]等。通过对离子液体磁学性能的研究和比较, 发现该类离子液体对磁场的响应来自于其阴离子的顺磁特性^[14]。

Ho 和 Sun 等合成了一系列基于正二价阳离子的氯锰酸盐[MnCl₄]和氯钴酸盐[CoCl₄]离子液体。通过对这类正二价阳离子的离子液体磁学性能的研究发现, 这些双阳离子的离子液体存在着弱的反铁磁相互作用, 并且它们的磁化率要高于原先报道的相同阴离子具有正一价阳离子的离子液体。同时, 发现[MnCl₄]型离子液体磁化率 χ_{mol} 高于[CoCl₄]型离子液体的磁化率。这类双阳离子盐表现出弱反铁磁相互作用^[15]。

Warner 等报道了具有氨基酸阳离子和[FeCl₄]阴离子的手性离子液体的磁性, 该类离子液体的磁化率范围为 0.0129~0.0135 emu·mol⁻¹, 与 Fe(III)的磁化率

相当; 其有效磁矩为 5.52~5.66 μB ^[16]。

一些稀土元素也是永磁材料重要的组成成分。2008 年 Mudring 等发现了[C₆mim]_{5-x}[Dy(SCN)_{8-x}(H₂O)_x]结构的含稀土组分离子液体的强荧光和磁响应性质。该类离子液体由于含有稀土组分 Dy, 因此对磁场具有很强的响应, 其响应程度远远强于已知的过渡金属磁性离子液体^[17](图 7)。此外, Mudring 采用[C₁₂mim]的长链阳离子与[DyBr₆]阴离子配伍, 获得了磁性液晶材料。[C₁₂mim]₃[DyBr₆]的有效磁矩室温下可以达到 $\mu_{\text{eff}} = 9.6 \mu\text{B}$, 该材料同时显示出超顺磁性^[18]。

从另一角度来说, 离子液体的出现也为磁性固体的溶解带来可能, 导致了基于离子液体结构的磁流体的出现。2009 年, Rubim 等将 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 和 CoFeO₄ 纳米粒子分散到 BMIBF₄ 离子液体中, 得到了稳定的磁流体。研究发现该类磁流体由于在纳米粒子周围可以形成半有机保护层(图 8), 因而对水具有良好的稳定性。对不同含量纳米粒子的磁流体的磁学性能的研究表明, 30%w/wNPs/BMIBF₄ 的磁流体在磁场作用下, 具有良好的稳定性, 并且饱和磁化率为 18 emu·g⁻¹ (图 9)。通过不同温度下磁化率的动力学测试结果发现, BMIBF₄ 离子液体中 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子的 SPM 行为呈现 Vogel-Fulcher 相关性(图 10), 这一现象充分说明在 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 纳米粒子之间存在弱耦合相互作用^[19]。

2011 年, López-López 等人将磁性纳米粒子分散到 1-甲基-3-乙基咪唑鎓乙基硫酸盐离子液体([EMIM][EtSO₄])中制备含磁性纳米离子的悬浮液。采用磁沉降和离心手段, 考察了悬浮液的稳定性。测试结果表明它们的屈服应力与磁场具有函数关系。与非保护的裸核纳米粒子比较发现, 使用油酸保护的磁性纳米离子在离子液体中能够形成稳定的铁流体(图 11), 说明空间排斥作用可以用来稳定离子液体基的铁流体^[20]。

4. 结论

总体来说, 离子液体作为环境友好离子型软材料在电学和磁学领域中已经显示出光明的应用前景。目前离子液体电学性质的研究已经拓宽到电解、电镀、电催化、电池、电沉积、电分析化学和电容技术等多领域, 但磁性性质的研究还刚刚起步。要兼顾性能和实用性, 如何针对不同的需求, 定向设计合成具有独



Figure 7. Response of $[C_6mim]_{5-x}[Dy(SCN)_{8-x}(H_2O)_x]$ to a neodymium magnet^[17]

图 7. $[C_6mim]_{5-x}[Dy(SCN)_{8-x}(H_2O)_x]$ 离子液体对磁场的响应^[17]

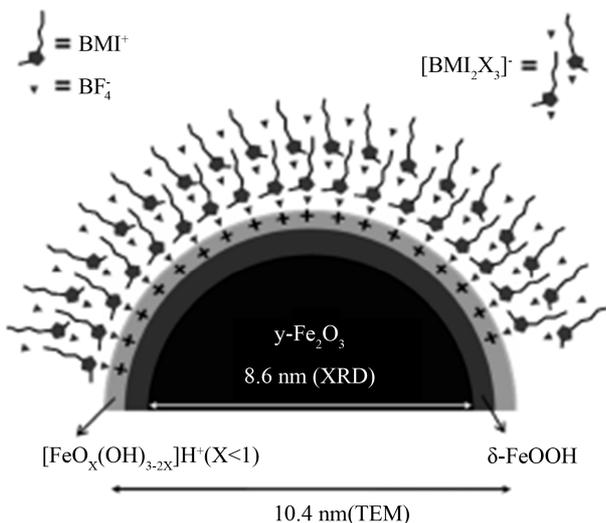


Figure 8. Schematic representation of the magnetite nanoparticle and the protective layer formed by $[(BMI)_2(BF_4)_3]^-$ supramolecular aggregates^[19]

图 8. 磁性纳米粒子和表面上形成的离子液体 $[(BMI)_2(BF_4)_3]^-$ 聚集体系示意图^[19]

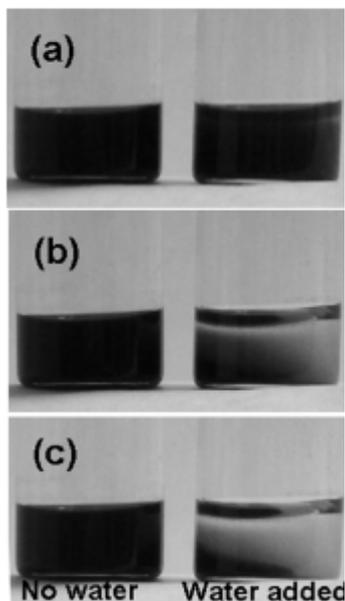


Figure 9. Stability of dry (left) and wet(right) $CoFe_2O_4/BMIBF_4$ in the presence of an applied magnetic field^[19]

图 9. 干(左)和湿(右) $CoFe_2O_4/BMIBF_4$ 聚集体系在外磁场存在下的稳定性^[19]

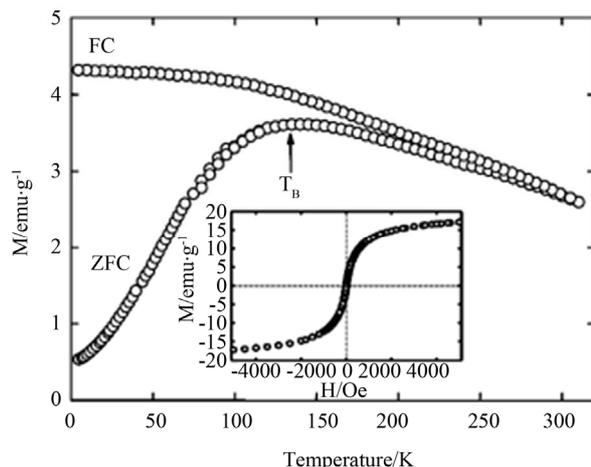


Figure 10. Temperature dependence of magnetization for the $CoFe_2O_4/BMIBF_4$ ^[19]

图 10. $CoFe_2O_4/BMIBF_4$ 聚集体系磁化率随温度的变化^[19]

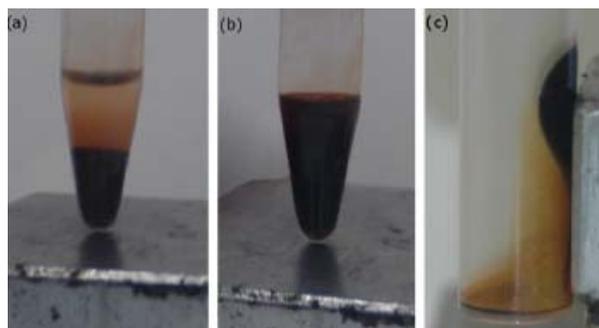


Figure 11. Samples BM (a) and OAM (b) after 10 min under the application of a magnetic field gradient of $mT\ mm^{-1}$; (c) Supernatant of sample OAM after 30 min of centrifugation at 5000 rpm (BM: bare magnetite; OAM: oleic acid coated magnetite)^[20]

图 11. 裸核(a)和油酸保护的磁性纳米粒子离子液体铁流体在外加磁场 $11\ mT/mm$ 10 分钟后的变化; (c)离子液体中能够形成稳定的铁流体油酸保护的磁性纳米粒子离子液体铁流体在 30 分钟 5000 rpm 离心后的上清液^[20]

特性能的离子液体将是今后研究的发展方向。进一步探索离子液体结构/组成与其电学和磁学性能之间的定量关系,使离子液体这种新的环境友好型溶剂在电磁学研究中发挥更大的作用,进一步的研究值得期待。

参考文献 (References)

- [1] Wasserscheid, P. and Keim, W. (2000) Ionic liquids-new "solutions" for transition metal catalysis. *Angewandte Chemie International Edition*, **39**, 3772-3789.
- [2] Tang, J.B., Radosz, M. and Shen, Y.Q. (2008) Poly(ionic liquids) as optically transparent microwave-Absorbing materials. *Macromolecules*, **41**, 493-496.
- [3] Abbott, A.P., Capper, G., Davies, D. L., et al. (2001) Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains. *Chemical*

- Communications*, 2010-2011.
- [4] Lall, S.I., Mancheno, D., Castro, S., et al. (2000) Polycations. Part X. LIPs, a new category of room temperature ionic liquid based on polyammonium salts. *Chemical Communications*, 2413-2414.
- [5] Bonhôte, P., Dias, A., Papageorgiou, N., et al. (1996) Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorganic Chemistry*, **35**, 1168-1178.
- [6] Noda, A., Susan, M.A.B.H., Kudo, K., et al. (2003) Brønsted acid-base ionic liquids as proton-conducting nonaqueous electrolytes. *Journal of Physical Chemistry B*, **107**, 4024-4033.
- [7] Ito, K., Nishina, N. and Ohno, H. (2000) Enhanced ion conduction in imidazolium-type molten salts. *Electrochimica Acta*, **45**, 1295-1298.
- [8] Morita, M., Shirai, T., Yoshimoto, N., et al. (2005) Ionic conductance behavior of polymeric gel electrolyte containing ionic liquid mixed with magnesium salt. *Journal of Power Source*, **139**, 351-355.
- [9] Stathatos, E. and Lianos, P. (2003) A quasi-solid-state dye sensitized solar cell based on a sol-gel nanocomposite electrolyte containing ionic liquid. *Chemistry of Materials*, **15**, 1825-1829.
- [10] Fukushima, T., Kosaka, A., Ishimura, Y., et al. (2003) Molecular ordering of organic molten salts triggered by single-walled carbon nanotubes. *Science*, **300**, 2072-2074.
- [11] Aida, T. and Fukushima, T. (2007) Soft materials with graphitic nanostructures. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, **365**, 1539-1552.
- [12] Hayashi, S. and Hamaguchi, H. (2004) Discovery of a magnetic ionic liquid [bmim]FeCl₄. *Chemistry Letters*, **33**, 1590-1591.
- [13] Bäcker, T., Breunig, O., Valldor, M., et al. (2011) In-situ crystal growth and properties of the magnetic ionic liquid [C₂mim][FeCl₄]. *Crystal Growth & Design*, **11**, 2564-2571.
- [14] Del Sesto, R.E., McCleskey, T.M., Burrell, A.K., et al. (2008) Structure and magnetic behavior of transition metal based ionic liquids. *Chemical Communications*, 447-449.
- [15] Chang, J.C., Ho, W.Y., Sun, I.W., et al. (2011) Synthesis and properties of new tetrachlorocobaltate (I) and tetrachloromanganate (II) anion salts with dicationic counterions. *Polyhedron*, **30**, 497-507.
- [16] Li, M., De Rooy, S.L., Bwambok, D.K., et al. (2009) Magnetic chiral ionic liquids derived from amino acids. *Chemical Communications*, 6922-6924.
- [17] Mallick, B., Balke, B., Felser, C., et al. (2008) Dysprosium room-temperature ionic liquids with strong luminescence and response to magnetic fields. *Angewandte Chemie International Edition*, **47**, 7635-7638.
- [18] Getsis, A., Balke, B., Felser, C., et al. (2009) Dysprosium-based ionic liquid crystals: thermal, structural, photo- and magneto-physical properties. *Crystal Growth & Design*, **9**, 4429-4437.
- [19] Oliveira, F.C.C., Rossi, L.M., Jardim, R.F., et al. (2009) Magnetic fluids based on γ -Fe₂O₃ and CoFe₂O₄ nanoparticles dispersed in ionic liquids. *Journal of Physical Chemistry C*, **113**, 8566-8572.
- [20] Rodríguez-Arco, L., López-López, M.T., González-Caballero, F., et al. (2011) Steric repulsion as a way to achieve the required stability for the preparation of ionic liquid-based ferrofluids. *Journal of Colloid and Interface Science*, **357**, 252-254.