中国科学: 化学 2014 年 第 44 卷 第 6 期: 927 ~ 941
SCIENTIA SINICA Chimica www.scichina.com chem.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE CHINA PRESS
评 述 化学热力学专刊

氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油的性质与应用

张盈盈[①②], 吉晓燕[②], 陆小华[①*]

① 材料化学工程国家重点实验室; 南京工业大学, 南京 210009
② 瑞典吕勒奥工业大学能源系, 吕勒奥 97187, 瑞典
*通讯作者, E-mail: xhlu@njut.edu.cn

收稿日期: 2014-01-02; 接受日期: 2014-01-21; 网络出版日期: 2014-05-12
doi: 10.1360/N032014-00001

摘要 作为绿色溶剂, 离子液体在化学和物理学科引起广泛关注. 低共融溶剂, 如氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油, 不仅被认为是一类新型的离子液体, 还具有价格低廉、环境友好及合成简便等优势. 为了促进氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油这两种低共融溶剂的应用, 本文考察了氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油的微观结构、物理化学性质及水分对其物性的影响, 并将其与传统离子液体进行了比较. 此外, 还分析了氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油在摩擦学及 CO_2 分离中的潜在应用. 已有研究结果表明, 氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油有希望应用于摩擦学及 CO_2 分离中, 但是在大规模工业应用之前依然存在很多不确定性和瓶颈, 还需要进一步在其纳米结构、实验测定及模型等方面进行研究.

关键词
低共融溶剂
氯化胆碱
尿素
甘油
CO_2 分离
润滑

1 引言

离子液体是一类熔点低于 100℃、常温下呈液态的盐[1, 2]. 典型的离子液体由体积较大且非对称的有机阳离子与有机或无机阴离子组成. 离子液体以其几乎无蒸汽压、低熔点、不可燃、良好的热稳定性、电化学稳定性、广泛的电化学窗口、良好的电导性质以及可调的物性等独特的性质被认为是合成、分析和分离等过程中[3~6]很有潜力的“绿色溶剂”. 关于离子液体性质及应用的综述工作已有很多[7~12]. 然而, 咪唑类和吡啶类离子液体一般价格高(目前市场价为 273~2132 US$/kg)、毒性大(LC50: 1~580 mg/L)且难降解, 从而限制了很多离子液体在绿色化学领域中的应用[13].

低共融溶剂是一种新型离子液体. Abbott 等[14]首次发现, 低共融溶剂由胺盐($R_1R_2R_3R_4N^+\cdot X^-$)与配位剂组成, 其中配位剂可为尿素、羧酸和乙二醇等物质[14~16], X^-代表卤素离子. 低共融溶剂具有与传统离子液体相似的物理化学性质且具有合成简单和环境友好等特性. 低共融溶剂已被广泛应用于电化学、催化、有机合成、溶解与萃取以及材料化学领域[17].

氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油是两种典型的低共融溶剂[17~21]. 氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油的合成过程简便, 可由氯化胆碱分别与尿素和甘油在 80℃下混合制备而成[14]. 氯化胆碱是一种重要的鸡饲料添加剂. 尿素作为原料和化肥被广泛用于工农业, 且产量丰富, 2012 年的年产量为 1.84 千亿吨[22]. 甘油被认为是石油工业中的废弃物, 到 2020 年其产出量将超出需求量的 6 倍. 氯化胆碱/甘油的使用将提供一条环境友好的回收利用甘油的途径[23]. 此外, 氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油的价格低廉. 氯化胆碱、尿素和甘油的价格分别为 0.09~0.55 US$/kg (氯化胆碱含量: 50%~100%)[24]、0.30 US$/kg[22]和 0.26 US$/kg (甘油含量: 80%)[25], 可大规模工业化应用.

尽管关于低共融溶剂性质及应用的综述已有很多[12, 15, 17, 18, 26~29], 然而, 关于氯化胆碱/尿素和氯化

胆碱/甘油的化学结构、性质及在摩擦学与 CO_2 分离中应用的综述还未见报道. 因此, 本文的主要目的在于调研和综述氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油的化学结构、物理性质如凝固点、熔点、热稳定性、等压热容、密度、黏度、离子电导率、表面张力、毒性和可降解性等, 以及化学结构对物性的影响及其在摩擦学和 CO_2 分离中的应用潜力分析.

2 化学结构

传统离子液体由体积较大且不对称的有机阳离子和阴离子组成. 阳离子为咪唑阳离子、吡啶阳离子、季铵盐阳离子和季鏻盐阳离子; 阴离子从简单的卤素阴离子(F^-、Cl^-、Br^-和 I^-)到有机阴离子(BF_4^-和PF_6^-). 传统离子液体中库仑力、氢键和色散力之间微妙的平衡对离子液体的特性至关重要[30]. 研究表明[30~36]: (1) 库仑作用力占主导; (2) 局部和取向性作用力如氢键等对离子液体的结构和性质有显著影响; (3) 氢键网络导致结构具有取向性(熵效应).

Abbott 等[16]提出, 低共融溶剂的形成可描述为:

$$\text{阳离子} + \text{阴离子} + \text{氢键供体} \leftrightarrow \text{阳离子} + \text{配位阴离子} \quad (1)$$

继而氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油的形成可表示为:

$$[HOC_2H_4N(CH_3)_3]^+ + [Cl]^- + n(NH_2CONH_2/CH_2OHCHOHCH_2OH) \leftrightarrow [HOC_2H_4N(CH_3)_3]^+ + (NH_2CONH_2)_n[Cl]^-/(CH_2OHCHOHCH_2OH)_n[Cl]^- \quad (2)$$

尿素和甘油均包含分子内和分子间相互作用力[37, 38]. 原则上, 胆碱类低共融溶剂的分子结构可通过改变氢键供体以及氯化胆碱与氢键供体的摩尔比进行调节. 此外, 杂质也会影响胆碱类低共融溶剂的化学结构. 当氯化胆碱与尿素的比例为 1:2 时, 其物理化学性质适合于多方面的应用.

Abbott 等[14]采用核磁共振光谱(NMR)证明了氯化胆碱/尿素中氢键的存在. 孙辉等[39]通过分子动力学模拟考察了不同尿素含量下氯化胆碱/尿素的结构性质, 并提出及解释了氯化胆碱/尿素(1:2)低熔点的形成. 图 1 所示为氯化胆碱/尿素(1:2)的结构示意图, Cl^-与两个中性尿素分子通过氢键作用形成整体阴离子, 从而降低了与胆碱阳离子的作用[40]. 水含量是氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油研究和应用的关键因素. 水的存在不仅影响氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油的氢键网络, 还影响其微观结构和性质. 在常压和60℃下, 氯化胆碱/尿素(1:2)和氯化胆碱/甘油(1:2)的水含量分别为3.5 wt%和2.9 wt%[41]. 另外, 氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油与气体及固体材料的界面微观结构及其温度、氯化胆碱/氢键供体的摩尔比以及水含量等对界面微观结构的影响是认识低共融溶剂在受限孔道或界面上纳米结构的重点, 然而相关工作还未见报道.

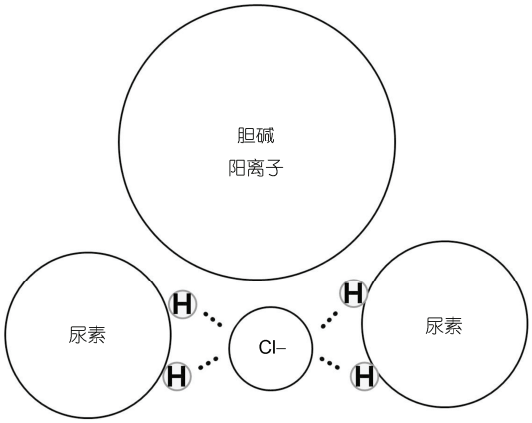


图 1 氯化胆碱/尿素(1:2)的结构示意图

因此, 离子液体在化学结构方面的研究仍有限, 相关工作还有待进一步开展, 如水含量对氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油的化学结构及界面微观性质的影响以及界面结构的研究.

3 物理性质

物理性质如凝固点、熔点、热稳定性、等压热容、密度、黏度、离子电导率和表面张力等是离子液体应用的先决条件. 物理性质往往与溶剂的本体和界面结构相关, 与涉及的物质(如水)也相关. 其他性质如毒性和可降解性等对大规模工业化应用也至关重要.

3.1 凝固点和熔点

离子液体的最低操作温度直接由凝固点(T_f)和熔点(T_m)决定. 传统的离子液体由于极性阳离子和极性阴离子之间存在强的各向异性极化[42], 其凝固点为–140~180℃[43]. 氯化胆碱/尿素(1:2)和氯化胆碱/甘油(1:2)的凝固点分别为12[14]和–35℃[44], 均低于其组分的凝固点($T_{m,\text{氯化胆碱}} = 302$℃, $T_{m,\text{尿素}} = 133$℃, $T_{m,\text{甘油}} = 18$℃). 其凝固点降低是由于氢键供体与Cl^-之间形成了氢键. 同时, 氯化胆碱/氢键供体的摩尔比对凝固

点也有显著影响. 如图 2 所示, 氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油的凝固点在氯化胆碱/氢键供体为 1:2 时达到最低, 且氯化胆碱/尿素的凝固点要高于氯化胆碱/甘油的凝固点[14, 45].

离子液体的熔点范围为–55~92℃[46]. Matsumoto 等[47]发现, 氢键并不是决定离子液体熔点的主要因素, 晶格能、离子的排布方式和离子之间的相互作用同样影响离子液体的熔点. 对于低共融溶剂, Morrison 等[48]发现, 氯化胆碱/尿素(1:2)的晶相在 17℃开始融化, 在 26℃终止融化, 其熔点为 25℃. Abbott 等[49]在专利中提到氯化胆碱/甘油(1:2)的熔点低于–35℃.

从应用角度看, 低共融溶剂的熔点和凝固点较低, 因此, 氯化胆碱/氢键供体的摩尔比为 1:2 且凝固点更低的氯化胆碱/甘油(1:2)对应用更有利.

3.2　热稳定性

离子液体和低共融溶剂的热稳定性与熔点和降解温度(T_d)相关, 且其热稳定性的温度范围介于熔点与降解温度之间, 但范围更窄[50]. 热稳定性取决于阴、阳离子的种类、阳离子的结构修饰、杂质(水、卤素离子)和升温方式(等温或渐变升温), 并与其在高温下暴露时间相关. 研究表明, 阴、阳离子间相互作用越强, 可降解温度越高[43]. 对于氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油, 阴、阳离子间的主要作用是弱氢键. 因此, 氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油的可降解温度比传统离子液体低, 且低于其组分的分解温度($T_{d,\ 氯化胆碱}$ = 302℃, $T_{d,\ 尿素}$ = 133℃, $T_{d,\ 甘油}$ = 290℃)[51].

Morrison 等[47]表征了氯化胆碱/尿素的热行为, 发现其可降解温度为 125℃. 然而, 廖儒修等[52]发现, 当有过渡金属和水存在的情况下, 氯化胆碱/尿素(1:2)在 80℃即开始部分分解, 这说明杂质的存在会降低降解温度.

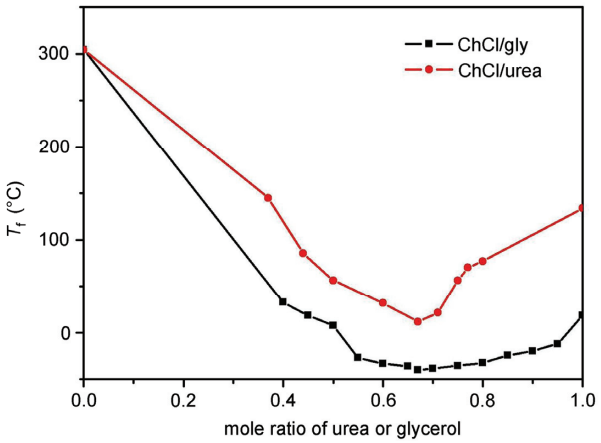


图 2　氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油的凝固点[14, 45]

尽管氯化胆碱/尿素低的热稳定性限制了其在 CO_2 分离及润滑中的应用, 氯化胆碱/尿素依然可用于低温操作过程或状态下. 氯化胆碱/甘油的降解温度未见报道, 需进一步研究.

3.3　等压热容

离子液体和低共融溶剂作为热传递介质时, 等压热容为一重要物性.

离子液体及其水溶液的等压热容[53]已有实验[54, 55]及理论[56]研究. 在 30℃下, 离子液体的等压热容为 309~1368 J/mol K, 氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油及其水溶液的等压热容见表 1[57, 58]. 由表 1 可以看出, 氯化胆碱/甘油(1:2)的等压热容高于氯化胆碱/尿素(1:2)的等压热容, 这是由于前者的分子量较高($M_{氯化胆碱/尿素(1:2)}$ = 86.58 g/mol, $M_{氯化胆碱/甘油(1:2)}$ = 107.94 g/mol)[59, 60]. 水分的存在会降低体系的等压热容. 一般而言, 氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油的等压热容低于传统离子液体的等压热容.

等压热容随温度升高而升高. 二阶经验方程可

表 1　氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油及其水溶液的等压热容

低共融溶剂	T (℃)	P (kPa)	C_p (J/(mol K))
氯化胆碱/尿素(1:2)	30~80	101.325	181.4 ± 0.5~190.8 ± 0.8[57]
氯化胆碱/甘油(1:2)	30~80	101.325	237.7 ± 0.5~254.3 ± 0.4[57]
氯化胆碱/甘油(1:2)	25	101.325	184.6 ± 0.3[58]
氯化胆碱/尿素(1:2) + H_2O (x_{H_2O} : 0.9002~0.1074)	30~80	101.325	81.51 ± 0.1~177.8 ± 0.5[57]
氯化胆碱/甘油(1:2) + H_2O (x_{H_2O} : 0.9000~0.1020)	30~80	101.325	88.9 ± 0.1~234.8 ± 1.2[57]

成功地描述温度对氯化胆碱/尿素(1:2)和氯化胆碱/甘油(1:2)等压热容的影响[57, 61]. 对于氯化胆碱/尿素(1:2)和氯化胆碱/甘油(1:2)水溶液, 李梦辉课题组[57]采用 Redlich-Kister 方程描述了组分对其过量摩尔等压热容的影响.

从应用角度看, 由于氯化胆碱/甘油(1:2)比氯化胆碱/尿素(1:2)具有更高的等压热容, 更适合作为热传递介质用于摩擦领域. 但对于采用变温解吸进行 CO_2 分离的过程, 高的等压热容会带来显热能耗的增加, 从而导致更高的再生能耗.

3.4 密度

传统离子液体和低共融溶剂的密度在过程设计及液体计量计算中至关重要[62~64]. 传统离子液体的密度[41]可以通过改变阴阳离子的种类进行调节, 其密度一般为 0.87~2.40 g/cm^3 [63]. 水分的存在会降低离子液体的密度. 部分离子液体水溶液的密度可由离子液体数据库中查得[65].

低共融溶剂的密度取决于温度、压力、氯化胆碱与氢键供体的摩尔比及水含量. 表 2 中汇总了氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油及其水溶液的密度. 氯化胆碱类低共融溶剂的密度介于氯化胆碱和氢键供体的密度之间($\rho_{\text{氯化胆碱, 20℃}}$ = 1.10 g/cm^3, $\rho_{\text{尿素, 20℃}}$ = 1.32 g/cm^3, $\rho_{\text{甘油, 20℃}}$ = 1.26 g/cm^3). 由于氢键供体的密度大于氯化胆碱的密度, 因此, 氯化胆碱的含量越高, 胆碱类低共融溶剂的密度越低. 尿素的密度大于甘油的密度, 因此, 相同氯化胆碱/氢键供体摩尔比下, 氯化胆碱/尿素的密度大于氯化胆碱/甘油的密度. 水分的加入使得氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油的密度低于无水低共融溶剂的密度. 此外, 与传统离子液体相似, 由于热膨胀和体积压缩, 氯化胆碱/尿素(1:2)和氯化胆碱/甘油(1:2)的密度随温度升高及压力下降而线性降低.

在模型方面, 离子液体的密度可通过分子动力学模拟、基团贡献法[63, 66, 67]和 COSMO-RS[68]等不同方法估算. 对于低共融溶剂而言, 密度可通过经验或半经验方法关联或估算. Popescu 等[64]、Ciocirlan 等[69]以及苏纹正等[70]采用线性方程拟合了氯化胆碱/尿素(1:2)及其水溶液的密度. Leron 等[62, 71]采用 Tait-Type 方程得到了氯化胆碱/尿素(1:2)水溶液和氯化胆碱/甘油(1:2)水溶液的密度. Shahbaz 等[72, 73]采用修正的 Rackett 方程估算了氯化胆碱/甘油(1:1)的密度, 并用神经网络与基团贡献法预测了氯化胆碱/甘油(1:1、1:2、1:3)的密度. Leron 等[74]采用 Redlich-Kister 方程得到了氯化胆碱/甘油(1:2)水溶液的密度.

总之, 对于氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油及其水溶液的密度研究较成熟, 其密度为 1.1~1.2 g/cm^3, 低于大多数传统离子液体的密度. 水分的存在会降低体系的密度.

表 2 氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油及其水溶液的密度

低共融溶剂	T (℃)	P (kPa)	密度(g/cm^3)
氯化胆碱/尿素(1:2)	25~75	101.325	1.1950~1.1680[69]
氯化胆碱/尿素(1:2)	55~100	101.325	1.1840~1.1630[64]
氯化胆碱/尿素 (1:2)	80	101.325	1.1720[64]
氯化胆碱/甘油(1:1)	25~95	101.325	1.1558~1.1191[73]
氯化胆碱/甘油(1:2)	25~95	101.325	1.1920~1.1549[73]
氯化胆碱/甘油(1:3)	25~95	101.325	1.2030~1.1652[73]
氯化胆碱/甘油(1:1)	25~95	101.325	1.1510~1.1180[72]
氯化胆碱/甘油($x_{\text{氯化胆碱}}$: 0.05~0.33)	25	101.325	1.2600~1.1800[44]
氯化胆碱/尿素(1:2) + H_2O (x_{H_2O}: 0~0.8999)	25~50	100~50000	1.2107~1.0514[71]
氯化胆碱/尿素(1:2) + H_2O (w_{H_2O}: 1~0.0056)	20~80	101.325	1.2022~0.9980[70]
氯化胆碱/甘油(1:2) + H_2O (x_{H_2O}: 0.1~0.8998)	25~50	100~50000	1.2024~1.0623[62]
氯化胆碱/甘油(1:2) + H_2O (x_{H_2O}: 0~1)	25~60	101.325	1.1912~0.9832[74]

3.5 动力学性质

3.5.1 黏度

离子液体的黏度[75]是蒸馏、吸收和萃取分离等过程设计中尤为重要的性质之一, 且与构成离子的结构及电荷位置相关[76]. 通常来讲, 常温下传统离子液体的黏度为 50~10000 mP s, 高于有机溶剂及水的黏度[77]. 黏度随温度升高而下降[78].

如表 3 所示, 与传统离子液体相似, 氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油的黏度较高(> 100 mP s). 根据空穴理论[16, 79, 80], 胆碱类低共融溶剂由大尺寸的离子与体积很小的空穴组成, 大量的氢键网络结构导致低共融溶剂中自由组分的移动性降低, 从而使黏度升高.

低共融溶剂的黏度由范德华力和氢键决定, 且受氢键供体、氯化胆碱/氢键供体的摩尔比、温度[17]及水分影响. 如图 3 和表 3 所示, 氯化胆碱/尿素(1:2)的黏度高于氯化胆碱/甘油(1:2); 氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油的黏度随氯化胆碱/氢键供体的摩尔比升高略有降低; 水分的存在会降低低共融溶剂的黏度[44].

离子液体的黏度可通过分子模拟[81]、基团贡献法[66]以及电荷杠杆偶极[82]法估算. 低共融溶剂在不同温度下的黏度可由 Arrhenius 方程[44, 69, 80, 83]表示, 即 $\ln\eta = \ln\eta_0 + E\eta/RT$.

低温下氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油的黏度均较大, 不适于 CO_2 分离, 但适合于磨擦用润滑剂[84]. 升高温度及增加水含量可降低体系黏度, 使其适用于 CO_2 分离过程.

3.5.2 离子电导率

离子电导率[15]直接关系着材料及金属制备过程中的传质. 离子液体的电导率受阴、阳离子性质的影响, 由体系中载流子的数目及流动性决定[87]. 从而离子液体的黏度是电导率的控制因素. 一般而言, 传统离子液体的电导率为 0.1~10 mS/cm[88]. 此外, 离子或载流子的移动性可通过增加水含量增强, 这是由于水分的增加会降低体系的黏度, 从而使体系的导电性增强.

氯化胆碱/尿素(1:2)和氯化胆碱/甘油(1:2)的离子电导率分别为 0.18~12.3 和 0.10~3.56 mS/cm (表 4). 一般地, 胆碱类低共融溶剂的电导率随温度和氯化胆碱/氢键供体的摩尔比升高而升高. 水分对氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油离子电导率影响的定量研究还未见报道.

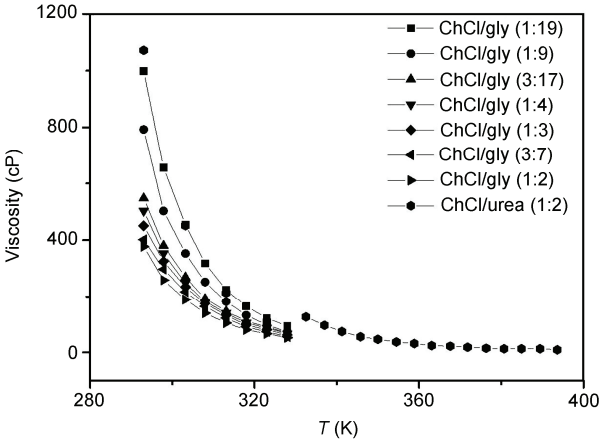


图 3 氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油在不同温度下的黏度[14, 43, 85]

表 3 氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油的黏度

低共融溶剂	T (℃)	P (kPa)	η (mPa s)
氯化胆碱/尿素(1:2)	20~50	101.325	1072~110[14]
氯化胆碱/尿素(1:2)	20~70	101.325	4675~175[83]
氯化胆碱/尿素(1:2)	50~120	101.325	127.7~11.1[85]
氯化胆碱/尿素(1:2)	25	101.325	632[28]
氯化胆碱/尿素(1:2)	80	101.325	33.57[64]
氯化胆碱/尿素(1:2)	22	101.325	790[86]
氯化胆碱/尿素(1:2)	30~80	101.325	726~37[64]
氯化胆碱/尿素(1:2)	30~45	101.325	351~121[80]
氯化胆碱/尿素(1:2)	35~75	101.325	468~41[69]
氯化胆碱/甘油($x_{\text{氯化胆碱}}$: 5%~33%)	20~55	101.325	5%: 999~94[44] 33%: 377~52[44]

表 4 氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油的离子电导率

低共融溶剂	T (℃)	P (kPa)	离子电导率(mS/cm)
氯化胆碱/尿素(1:2)	26~37	101.325	0.65~10.9[7]
氯化胆碱/尿素(1:2)	25~80	101.325	0.68~6.13[64]
氯化胆碱/尿素(1:2)	80	101.325	6.135[64]
氯化胆碱/尿素(1:2)	10~99	101.325	0.49~12.3[14]
氯化胆碱/尿素(1:2)	30~62	101.325	0.98~4.97[80]
氯化胆碱/尿素(1:2)	25	101.325	0.75[28]
氯化胆碱/尿素(1:2)	25	101.325	0.333[89]
氯化胆碱/甘油(1:2)	25	101.325	0.188[89]
氯化胆碱/甘油 ($x_{\text{氯化胆碱}}$: 0.05~0.33)	20~55	101.325	5%: 0.10~0.56 33%: 1.05~3.56[4]

空穴理论可用于研究传统离子液体及低共融溶剂离子电导率的成因. 离子液体的离子电导率与黏度相关[80], 服从 Nernst-Einstein 方程[90]. 与黏度类似, 离子电导率的温度关系可由 Arrhenius 方程描述, 即 $\ln\sigma = \ln\sigma_0 + E_\Lambda/RT$, 其中 E_Λ为传导活化能[90].

总之, 氯化胆碱/尿素较高的离子电导率使其不适合于在界面处有化学反应的纳米摩擦过程.

3.5.3 表面张力

表面张力与流体在界面处及受限空间中的行为密切相关[91]. 常温下, 传统离子液体的表面张力为 25.2~59.8 mN/m[92]. 如表 5 所示, 25℃下氯化胆碱/尿素(1:2)和氯化胆碱/甘油(1:2)的表面张力分别为 52 和 56 mN/m[93]. 表面张力随温度和氯化胆碱/氢键供体摩尔比的升高而降低[44]. 表面张力可通过空穴理论模型估算($4\pi <r^2> = 3.5\ kT/\gamma$)[15].

从应用角度看, 氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油的表面张力相对较高, 但相关研究非常有限, 特别是表面张力对于氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油在界面处及受限孔道内的行为还有待进一步开展.

3.6 生物毒性和可降解性

离子液体的生物毒性和可降解性对其可持续利用至关重要. 低共融溶剂中的组分均是药物可接受的. 氯化胆碱、尿素和甘油的可接受毒性数据分别为 3400、8471 和 12600 mg/kg (小鼠口径 LD 50)以及 3900、11 000 和 8700 mg/kg (大鼠口径 LD 50)[17].

根据欧盟委员会 2011 年颁布的规则, 胆碱类低共融溶剂通常对水生生物的急性毒性低, 但对于氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油的长期可降解性还没有充分的数据.

表 5 氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油的表面张力

低共融溶剂	T (℃)	P (kPa)	表面张力(mN/m)
氯化胆碱/尿素(1:2)	25	101.325	52[93]
氯化胆碱/甘油(1:2)	25	101.325	56[93]
氯化胆碱/甘油 ($x_{\text{氯化胆碱}}$: 0.05~0.33)	45~62	101.325	5%: 59.04~64.14[44] 33%: 45.66~48.64[44]

综上所述, 低共融溶剂除具有与传统离子液体相似的性质外, 还具有低廉的价格及低毒性. 氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油替代传统离子液体用于大规模过程的潜在成本效益高[17], 但关于氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油的研究和可行性评估仍需进一步确定.

4 应用

研究表明, 低共融溶剂在酸性气体分离和摩擦学方面的应用很有潜力, 但相关工作还未见系统汇总, 因此, 本节将着重阐述氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油在这两个领域中的应用.

4.1 摩擦

4.1.1 作为润滑剂

2001 年, 离子液体以其独特的润滑性能和抗摩擦性能[94], 首次被报道有望作为高性能润滑剂使用并受到摩擦界的广泛关注[95]. $[C_6mim][BF_4]$、$[C_2C_6im][BF_4]$、$[C_4mim][PF_6]$、$[C_{10}mim][Tf_2N]$和$[(C_8H_{17})_3NH][Tf_2N]$等离子液体作为润滑剂被广泛研究[94, 96, 97]. 结果表明, 部分传统离子液体的润滑性能优于传统润滑油, 且其独特的化学结构使得离子液体有望用于纳米摩擦领域.

关于氯化胆碱类低共融剂润滑性能方面的研究已有报道. Lawes 等[98]分别研究了 5W30 机油与氯化胆碱/尿素(1:2)在钢/钢摩擦副表面上的润滑性能, 结果发现, 在滑动速度为 0.005 m/s 30N 和 0.05 m/s 5N 时, 两种润滑剂的摩擦系数均为 0.2, 但氯化胆碱/尿素(1:2)的停留时间低于 5W30 机油. 史以俊等[99]比较了 25℃、150 N 的载荷下, 氯化胆碱/尿素(1:2)、氯化胆碱/甘油(1:2)和液压油在碳纤维填充的聚四氟乙烯材料中的摩擦性能. 结果发现, 对于碳纤维填充的聚四氟乙烯材料, 氯化胆碱/尿素(1:2)和氯化胆碱/甘油(1:2)具有比液压油更好的润滑性能, 且氯化胆碱/甘油(1:2)的润滑性能优于氯化胆碱/尿素(1:2).

传统离子液体的价格高且有毒, 而氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油价格低廉且无毒, 可考虑作为传统离子液体的替代品在摩擦领域中进行大规模化应用. 为进一步分析比较传统离子液体与氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油在摩擦领域的应用, 表 6 中列出了传统润滑油 Z-TETRAOL 和传统离子液体[C_4mim][PF_6]、氯化胆碱/尿素及氯化胆碱/甘油的与摩擦相关的性质. 对于物性, 氯化胆碱/尿素(1:2)和氯化胆碱/甘油(1:2)作为润滑剂, 其倾点、热电导率和体积电阻率未知, 氯化胆碱/甘油(1:2)的热分解温度还需进一步确定, 且 Z-TETRAOL 和[C_4mim][PF_6]的热分解温度高于氯化胆碱/尿素(1:2) (125℃), 低的热稳定性对于氯化胆碱/尿素(1:2)在摩擦方面的应用具有极大限制. 关于胆碱类低共融溶剂与离子液体润滑性能的对比还未见报道.

因此, 氯化胆碱/尿素(1:2)和氯化胆碱/甘油(1:2)可望作为传统离子液体的替代品应用于摩擦领域, 具有比传统润滑油相当甚至更优的润滑性能。在特定条件下, 氯化胆碱/甘油(1:2)的润滑性能优于氯化胆碱/尿素(1:2).

4.1.2　腐蚀问题

氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油对材料的腐蚀行为与低共融溶剂的本性、金属材料及环境相关. 根据对相似离子液体的研究结果表明, 胆碱阳离子上的羟基(–OH)有助于抑制腐蚀[100], 而 Cl 会加速腐蚀[101]. 材料种类和环境也会影响腐蚀进程. AlHazzaa 等[102]发现, 对于钢材料, 氯化胆碱/甘油(1:2)的腐蚀性大于氯化胆碱/尿素(1:2); 而对于铜和铝, 氯化胆碱/尿素(1:2)的腐蚀性大于氯化胆碱/甘油(1:2). Bakkar 等[41]发现, 金属镁对氯化胆碱/尿素(1:2)的腐蚀抵抗能力优于对氯化胆碱/甘油(1:2). 此外, 亲水性的氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油在空气中暴露会使体系的水分增加, 从而加剧对材料的腐蚀.

4.1.3　其他问题

低共融溶剂在作为润滑剂方面的研究还不充分. (1) 关于氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油与金属或复合材料界面处的纳米结构及结构的取向性鲜有报道; (2) 关于氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油在摩擦学方面的性质及性能, 如热电导率、热稳定性及氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油在不同摩擦副表面的摩擦性能方面的研究还不充分; (3) 离子液体及低共融溶剂作为润滑剂的长期性能, 如摩擦副表面的摩擦腐蚀

表 6　Z-TETRAOL、[C_4mim][PF_6]、氯化胆碱/尿素(1:2)和氯化胆碱/甘油(1:2)作为润滑剂用的相关性质

	Z-TETRAOL	[C_4mim][PF_6]	氯化胆碱/尿素(1:2)	氯化胆碱/甘油(1:2)
阳离子	–	$C_8H_{15}N_2^+$	$C_5H_{14}NO^+$	$C_5H_{14}NO^+$
阴离子	–	PF_6^-	$2(H_2NCONH_2)\cdot Cl^-$	$2(HOCH_2CHOHCH_2OH)\cdot Cl^-$
摩尔质量(g/mol)	2300[97]	284.18	86.58	107.94
T_m (℃)	–	10	25[47]	< –35[48]
T_d (℃)	320[97]	349[103]	125[47]	< 290
密度(g/cm^3)	1.75[97]	1.370(20℃) [104]	1.195[69]	1.192[72]
倾点	–67[97]	< –50[97]	–	–
黏度(cP)	–	119 (40℃)/382 20℃)[104]	632 (25℃)[105]	258 (25℃)[44]
等压热容(J/(mol K))	0.20[97]	410.3 (30℃)[53]	181.4 ± 0.5 (30℃)[58]	237.7 ± 0.6 (30℃)[58]
离子电导率(mS/cm)	–	1.14 (30℃)[61]	3.33 (25℃)[89]	1.88 (25℃)[89]
热电导率(W/(m K))	0.09[97]	0.15[43]	–	–
体积电阻率	≈10^{13}[97]	714[97]		
饱和蒸汽压(Torr)	5×10^{-7}[97]	< 10^{-9} [97]	可忽略	可忽略
极性	–	0.64[106]	0.84[106]	0.84[106]

行为及离子液体的氧化行为等还不清晰. 滑动表面的摩擦化学反应及降解产物同样影响着离子液体和低共融溶剂的润滑性能. 水含量也是一个影响因素, 如降低水含量可有效抑制腐蚀[95].

综上所述, 在摩擦学领域, 氯化胆碱/甘油(1:2)比氯化胆碱/尿素(1:2)更有优势, 两种低共融溶剂的润滑行为与传统离子液体相当, 甚至优于传统润滑油. 为了加强低共融溶剂在摩擦学领域的应用, 对氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油的热稳定性、热电导率、腐蚀行为、润滑行为以及水含量的影响研究还有待进一步开展.

4.2 CO_2的捕集与分离

大气中日益升高的 CO_2 含量和温室气体效应促进了低能耗及环境友好的捕集 CO_2 溶剂的研发. 离子液体具有低挥发度和高 CO_2 溶解度等性能, 有望替代传统醇胺溶液捕集CO_2. 但其高昂的价格和毒性成为大规模工业化应用的最大障碍. 氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油以其低价、无毒以及易回收等特性为CO_2捕集开辟了新天地.

4.2.1 CO_2的溶解度

目前, 已有很多关于气体在离子液体中溶解度的研究, 且研究结果显示, CO_2 在离子液体中的溶解度高于其他气体. 离子液体对 CO_2 的吸收既存在物理吸收又存在化学吸收. Beckman[107]提出了亲CO_2的离子液体所具备的分子特征: 非刚性和高自由体积、弱自相互作用以及 CO_2 与溶质官能团间存在多齿相互作用. Blanchard 等[108]发现, 随着压力的升高, CO_2 在离子液体中的溶解度在压力升高到一定值时达到极限, 继续升高压力并不能显著增加离子液体中的 CO_2 含量. 随着温度的升高, CO_2 在所有被测离子液体中的溶解度降低, 而 N_2 和 H_2 的溶解度在咪唑类离子液体中随温度升高而升高[109]. 离子液体中的水是最严重的杂质, 杂质水的存在会降低 CO_2 在离子液体中的溶解度[110].

表 7 中列出了 CO_2 在氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油中的溶解度, 其值低于 CO_2 在大多数传统离子液体中的溶解度, 且氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油对 CO_2 的吸收曲线大致呈线性. 氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油中存在的弱氢键相互作用是其吸收 CO_2 的关键, 其对 CO_2 的吸收属于物理吸收. 温度、压力、氢键供体的类型及氯化胆碱/氢键供体的摩尔比对 CO_2 溶解度有显著影响. CO_2 溶解度随温度升高而降低, 随压力升高而增加. CO_2 在氯化胆碱/尿素中的溶解度高于 CO_2 在氯化胆碱/甘油中的溶解度. 在氯化胆碱/尿素水溶液中, CO_2 的溶解度随水含量的升高而降低[70]. 当低共融溶剂中含水时, 氢键网络的形成会阻止水分子嵌入到容纳 CO_2 分子的空穴中, 从而降低 CO_2 溶解度. 目前还未见其他气体(如 N_2、CH_4、CO、H_2 和 H_2S 等)在氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油中溶解度的研究报道.

状态方程(EOS)[111]、分子模拟[112]、基团贡献方法[113]和经验模型[114]等已经被用于描述气体在离子液体中的溶解. 对于 CO_2 在氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油中的溶解度, 理论工作有限, 仅限于亨利定律[115, 116]和双参数 Margules 模型[70]的研究.

氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油在氯化胆碱与氢键供体比为 1: 2 时, 对 CO_2 的溶解度最高, 属于物理吸收, 其理论及实验研究相对充分[70, 115~117].

4.2.2 低共融溶剂用于捕集 CO_2

CO_2 分离过程中关键因素包括 CO_2 溶解度、气体选择性、气体溶解速率和溶液黏度等[118, 119]. 为了全面认识用于CO_2捕集的不同溶剂, 表 8 列出了商业化吸收剂单乙醇胺(MEA)、离子液体、氯化胆碱/尿素(1:2)和氯化胆碱/甘油(1:2)、水与 CO_2 吸收过程相关的性质. 高压下 CO_2 在氯化胆碱/尿素(1:2)和氯化胆

表 7 CO_2 在氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油中的溶解度

低共融溶剂	T (℃)	P (kPa)	x_{CO2} ($\times 10^{-2}$)	亨利常数(MPa)
氯化胆碱/尿素(1:2) (1:1.5、1:2、1:2.5)	40~60	100−1300	3.2~30.9	12.3~18.2[115]
氯化胆碱/甘油(1:2)	30~70	187−6347	0.58~39.9	12.96~37.23[116]
氯化胆碱/尿素(1:2) + H_2O (x_{H_2O} : 1~0.009)	30~40	100	0.052 ± 0.002~0.33 ± 0.04	180 ± 10~230 ± 10[70]
氯化胆碱/甘油(1:2) + H_2O (m_{H_2O} : 0.2~0.8)	30~40	101	–	193.4~230.9[117]

碱/甘油(1:2)中的溶解度与在传统离子液体中相当, 是 CO_2 在水中溶解度的 10 倍. 但是, 离子液体和低共融溶剂的再生能耗主要包括来自溶液温度升高带来的显热能耗、CO_2 解吸过程中的解吸焓、输送吸收剂需要的电功. 而对于 MEA, 总能耗还包括了蒸发水和 MEA 所需的蒸发焓, 因此, 一般认为, 离子液体/低共融溶剂技术的能耗比 MEA 技术所需能耗低. 水的蒸发焓较大, 且吸收容量不如氯化胆碱/尿素(1:2)和氯化胆碱/甘油(1:2)高, 但水的价格非常低廉, 在生物质气体的 CO_2 捕集中具有优势.

4.2.3 其他问题

采用氯化胆碱/尿素(1:2)和氯化胆碱/甘油(1:2)作为 CO_2 吸收剂还存在很多问题. CO_2 吸收和捕集过程中, CO_2 与其他气体(CH_4、H_2 和 CO)的选择性和吸收速率方面的研究还不充分. 采用氯化胆碱/尿素(1:2)作为吸收剂, 25℃下吹 CO_2、60℃下吹 N_2 来实现的吸收/解吸循环需 70 min, 不能满足生产要求[120]. 室温下, 氯化胆碱/尿素(1:2)和氯化胆碱/甘油(1:2)的高黏度使泵消耗的电能高, 氯化胆碱/尿素(1:2)和氯化胆碱/甘油(1:2)中水分的存在对 CO_2 分离过程有利有弊. 降低的 CO_2 溶解度及升高的饱和蒸汽压为不利因素, 而降低的黏度、摩尔等压热容以及密度为有利因素. 上述问题导致人们很难评价这一技术的优势.

为了进一步估算溶剂对 CO_2 分离的影响, 本文估算了离子液体和低共融溶剂作为 CO_2 吸收剂的再生总能耗, 并与传统醇胺法过程进行对比. 如果忽略分离过程中泵所消耗的电功, 并假定吸收塔的操作条件为 40℃和 1 bar, 解吸塔的操作条件为 60℃和 1 bar, 再生氯化胆碱/尿素(1:2)和氯化胆碱/甘油(1:2)的总能耗($\Delta H_{\text{total}} = \Delta H_{\text{sens}} + \Delta H_{\text{abs,CO}_2}$)分别为 4.22 GJ/t CO_2 和 5.76 GJ/t CO_2. 再生 30% MEA 所需总能耗($\Delta H_{\text{total}} = \Delta H_{\text{sens}} + \Delta H_{\text{abs,CO}_2} + \Delta H_{\text{vap, H}_2\text{O}}$)为 6.02 GJ/t CO_2, 比氯化胆碱/尿素(1:2)法的能耗高 30%.

表 8 单乙醇胺、传统离子液体、氯化胆碱/尿素(1:2)和氯化胆碱/甘油(1:2)的性质比较

	单乙醇胺	传统离子液体	氯化胆碱/尿素(1:2)	氯化胆碱/甘油(1:2)	水
吸收剂类型	化学	物理	物理	物理	物理
吸收剂价格(US$/kg)	1.5~2[43]	大规模: < 40 实验室规模: 1000[43]	大规模: 0.09~0.43[121] 实验室规模: 41.5[109]	大规模: 0.19~0.39[25, 121] 实验室规模: 40.1[109]	大规模: 2.26×10^{-3}~3.5 $\times 10^{-3}$ [128]
摩尔质量(g/mol)	61.09	200~750[43]	86.58	107.94	18
饱和蒸汽压(mmHg)	0.36[43]	1×10^{-6} [43]	忽略	忽略	760
T_f (℃)	10.5 [43]	140~180[43]	12[14]	35[48]	0
T_d (℃)	171[43]	> 250[43]	< 125	< 290	
最高操作温度 (℃)	150[43]	依赖稳定性[43]	< 125	< 290	100
可操作压力	低	高	高	高	高
吸收容量 (mol CO_2/mol 吸收剂)	0.5[122]	> 0.05[43]	0.051 (40℃, 1.13 MPa)[118]	0.034 (40℃, 1.239 MPa)[118]	0.0042 (40℃, 1.67 MPa)[129]
ρ (g/cm^3)	1.017[43]	0.8~1.5 [43]	1.195[123]	1.192[27, 124]	1
η (cP)	18.98[43]	20~1000[43]	632[28]	258[27]	0.91
C_p(30℃) (J/(mol K))	90[125]	309~1368[126, 127]	181.4 ± 0.5[60]	237.7 ± 0.6[60]	7.2
CO_2 溶解度 (m^3/m^3)	50~80[43]	> 2.51[43]	2.51 (40℃, 1.13 MPa)[118]	1.68 (40℃, 1.239 MPa)[73]	0.53 (40℃, 0.1MPa)[129]
CO_2/CH_4 选择性	–	8~35[43]	–	–	22~26
CO_2/H_2S 选择性	1~2[43]	2~10[43]	–	–	2.8~3.1
CO_2/H_2 选择性	–	50~150[43]	–	–	21~78
CO_2/N_2 选择性	–	30~100[43]	–	–	32~72
$\Delta_{vap}H$ (kJ/mol)	49.8[43]	> 120[43]	–	–	40.63
$\Delta_{abs} H_{CO_2}$ (kJ/mol)	85[43]	15[43]	–17[118]		–
$\Delta_{vap} H_{H_2O}$ (kJ/mol)	40[43]	可忽略	可忽略	可忽略	40.63
是否与水互溶	是	可变	是	是	–
生物可降解性	不易降解[43]	不易降解[43]	–	–	–

总之, 由于 CO_2 在氯化胆碱/尿素(1:2)中的溶解度高于其在氯化胆碱/甘油(1:2)中的溶解度, 由再生能耗角度看, 氯化胆碱/尿素(1:2)更适合作为 CO_2 分离过程中的吸收剂. 但氯化胆碱/甘油(1:2)的黏度更低, 过程速率应更快. 此外, 关于气体选择性、吸收速率、可降解性、操作温度、再生能耗以及水分对其影响方面的研究需进一步开展, 以确定氯化胆碱/尿素(1:2)和氯化胆碱/甘油(1:2)是否可以作为 CO_2 分离的吸收剂.

5 结论及展望

相比大多数传统离子液体, 氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油以其组分可降解、对人类无害等特点, 被认为是绿色溶剂. 低廉的价格使其更适用于在摩擦学领域和 CO_2 分离过程中的大规模应用. 但若要实现上述应用, 氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油在以下几方面还有待进一步研究: (1) 需要更准确的纯低共融溶剂和低共融溶剂水溶液的性质. 关于热稳定性、热导率、不同温度下的表面张力、氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油及其水溶液的气体选择性等性质还有待确定. 氯化胆碱/尿素水溶液、纯氯化胆碱/甘油和氯化胆碱/甘油水溶液的化学结构也有待进一步探讨; (2) 理论模型还有待开发和改进, 关于氯化胆碱/尿素和氯化胆碱/甘油的表面张力的模型研究还很缺乏; (3) 从润滑剂角度看, 氯化胆碱/甘油(1:2)比氯化胆碱/尿素(1:2)更合适, 但对于其在摩擦副表面的润滑行为以及界面处气固的纳米结构方面的研究还有待进一步开展; (4) 从 CO_2 分离角度, CO_2 在氯化胆碱/尿素(1:2)中的溶解度高于其在氯化胆碱/甘油(1:2)中的, 从能耗角度(不考虑电功的情况), 氯化胆碱/尿素(1:2)更合适. 若要进一步确定氯化胆碱/尿素(1:2)是否适合大规模工业化应用, 还需要进一步的研究和评估.

致谢 本工作得到国家重点基础研究发展计划(2013CB733501)、国家自然科学基金(21176112)、国家自然科学重大研究计划(91334202)、江苏高校优势学科建设工程和瑞典能源署资助, 特此一并致谢.

参考文献

1 Endres F, Zein El, Abedin S. Air and water stable ionic liquids in physical chemistry. *Phys Chem Chem Phys*, 2006, 8: 2101–2116
2 Acree WE, Grubbs LM. *Analytical Applications of Ionic Liquids*. New York: John Wiley & Sons, 2006
3 Wasserscheid P, Keim W. Ionic liquids-new “solutions” for transition metal catalysis. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39: 3772–3789
4 Welton T. Room-temperature ionic liquids. Solvents for synthesis and catalysis. *Chem Rev*, 1999, 99: 2071–2084
5 Zhao H. Innovative applications of ionic liquids as “green” engineering liquids. *Chem Eng Commun*, 2006, 193: 1660–1677
6 Tan S, MacFarlane D. *Ionic Liquids in Biomass Processing*. Heidelberg: Springer, 2010
7 Abbott AP, Capper G, Swain BG, Wheeler DA. Electropolishing of stainless steel in an ionic liquid. *Trans Inst Metal Finish*, 2005, 83: 51–53
8 Tang SK, Baker GA, Zhao H. Ether- and alcohol-functionalized task-specific ionic liquids: attractive properties and applications. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 4030–4066
9 de Maria PD, Maugeri Z. Ionic liquids in biotransformations: from proof-of-concept to emerging deep-eutectic-solvents. *Curr Opin Chem Biol*, 2011, 15: 220–225
10 Zhao H. Methods for stabilizing and activating enzymes in ionic liquids: a review. *J Chem Tech Biotechnol*, 2010, 85: 891–907
11 Abbott AP, Frisch G, Hartley J, Ryder KS. Processing of metals and metal oxides using ionic liquids. *Green Chem*, 2011, 13: 471–481
12 Gorke J, Srienc F, Kazlauskas R. Toward advanced ionic liquids. Polar, enzyme-friendly solvents for biocatalysis. *Biotechnol Bioprocess Eng*, 2010, 15: 40–53
13 Thomas JS. Ionic liquids today. http://www.iolitec.com. 2011-03-07
14 Abbott AP, Capper G, Davies DL, Rasheed RK, Tambyrajah V. Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chem Commun*, 2003: 70–71
15 Abbott AP, Boothby D, Capper G, Davies DL, Rasheed RK. Deep eutectic solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: versatile alternatives to ionic liquids. *J Amer Chem Soc*, 2004, 126: 9142–9147
16 Abbott AP, Harris RC, Ryder KS. Application of hole theory to define ionic liquids by their transport properties. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 4910–4913

17 Zhang Q, De Oliveira Vigier K, Royer S, Jerome F. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 7108–7146

18 Carriazo D, Serrano MC, Gutierrez MC, Ferrer ML, del Monte F. Deep-eutectic solvents playing multiple roles in the synthesis of polymers and related materials. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 4996–5014

19 Paraknowitsch JP, Thomas A. Functional carbon materials from ionic liquid precursors. *Macromol Chem Phys*, 2012, 213: 1132–1145

20 Parnham ER, Morris RE. Ionothermal synthesis of zeolites, metal-organic frameworks, and inorganic-organic hybrids. *Acc Chem Res*, 2007, 40: 1005–1013

21 Yue D, Jing Y, Ma J, Yao Y, Jia Y. Physicochemical properties of ionic liquid analogue containing magnesium chloride as temperature and composition dependence. *J Therm Anal Calorim*, 2012, 110: 773–780

22 Prud'homme M. Global nitrogen fertilizer supply and demand outlook. *Sci China Ser C*, 2005, 48: 818–826

23 Christoph R, Schmidt B, Steinberner U, Dilla W, Karinen R. Glycerol. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, 2000

24 Singh BS, Lobo HR, Shankarling GS. Choline chloride based eutectic solvents: magical catalytic system for carbon-carbon bond formation in the rapid synthesis of beta-hydroxy functionalized derivatives. *Catal Commun*, 2012, 24: 70–74

25 Kenar JA. Glycerol as a platform chemical: sweet opportunities on the horizon? *Lipid Technol*, 2007, 19: 249–253

26 Lobo HR, Singh BS, Shankarling GS. Deep eutectic solvents and glycerol: a simple, environmentally benign and efficient catalyst/reaction media for synthesis of *n*-aryl phthalimide derivatives. *Green Chem Lett Rev*, 2012, 5: 487–533

27 Gu Y, Jerome F. Glycerol as a sustainable solvent for green chemistry. *Green Chem*, 2010, 12: 1127–1138

28 Frank E, Abbott AP, Douglas RM. *Electrodeposition from Ionic Liquids*. Weinheim: Wiley-VCH, 2008

29 张盈盈, 陆小华, 冯新, 史以俊, 吉晓燕. 胆碱类低共融溶剂的性质及应用. 化学进展, 2013, 25: 881–892

30 Fumino K, Peppel T, Geppert-Rybczynska M, Zaitsau DH, Lehmann JK, Verevkin SP, Kockerling M, Ludwiq R. The influence of hydrogen bonding on the physical properties of ionic liquids. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 14064–14075

31 Dommert F, Wendler K, Berger R, Delle Site L, Holm C. Force fields for studying the structure and dynamics of ionic liquids: a critical review of recent developments. *ChemPhysChem*, 2012, 13: 1625–1637

32 Köddermann T, Paschek D, Ludwig R. Molecular dynamic simulations of ionic liquids: a reliable description of structure, thermodynamics and dynamics. *ChemPhysChem*, 2007, 8: 2464–2470

33 Raju SG, Balasubramanian S. Molecular dynamics simulation of model room temperature ionic liquids with divalent anions. *Indian J Chem A*, 2010, 49: 721–726

34 Maginn EJ. Molecular simulation of ionic liquids: current status and future opportunities. *J Phys: Condens Matter*, 2009, 21: 373101

35 Tokuda H, Hayamizu K, Ishii K, Susan MABH, Watanabe M. Physicochemical properties and structures of room temperature ionic liquids. 2. Variation of alkyl chain length in imidazolium cation. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 6103–6110

36 Dupont J. From molten salts to ionic liquids: a "nano" journey. *Acc Chem Res*, 2011, 44: 1223–1231

37 Langer J, Schrader B, Bastian V, Jacob E. Infrared spectra and force constants of urea in the gaseous phase. *Fresenius J Anal Chem*, 1995, 352: 489–495

38 Chelli R, Procacci P, Cardini G, Califano S. Glycerol condensed phases. Part II. A molecular dynamics study of the conformational structure and hydrogen bonding. *Phys Chem Chem Phys*, 1999, 1: 879–885

39 Sun H, Li Y, Wu X, Li GH. Theoretical study on the structures and properties of mixtures of urea and choline chloride. *J Mole Mod*, 2013, 19: 2433–2441

40 Rimsza JM, Corrales LR. Adsorption complexes of copper and copper oxide in the deep eutectic solvent 2:1 urea-choline chloride. *Comp Theor Chem*, 2012, 987: 57–61

41 Bakkar A, Neubert V. Electrodeposition onto magnesium in air and water stable ionic liquids: from corrosion to successful plating. *Electrochem Commun*, 2007, 9: 2428–2435

42 Babarao R, Jianwen J, Woodcock LV. Corresponding states theory for the freezing of ionic liquids. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 50: 234–238

43 Ramdin M, de Loos TW, Vlugt TJH. State-of-the-art of CO_2 capture with ionic liquids. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51: 8149–8177

44 Abbott AP, Harris RC, Ryder KS, D'Agostino C, Gladden LF, Mantle MD. Glycerol eutectics as sustainable solvent systems. *Green Chem*, 2011, 13: 82–90

45 Abbott AP, Cullis PM, Gibson MJ, Harris RC, Raven E. Extraction of glycerol from biodiesel into a eutectic based ionic liquid. *Green Chem*, 2007, 9: 868–872

46 Trohalaki S, Pachter R. Prediction of melting points for ionic liquids. *QSAR Comb Sci*, 2005, 24: 485–490

47 Matsumoto K, Hagiwara R. Structural characteristics of alkylimidazolium-based salts containing fluoroanions. *J Fluorine Chem*, 2007, 128: 317–331
48 Morrison HG, Sun CC, Neervannan S. Characterization of thermal behavior of deep eutectic solvents and their potential as drug solubilization vehicles. *Inter J Pharm*, 2009, 378: 136–139
49 Abbott AP, Davies DL, Capper G, Rasheed RK, Tambyrajah V. Ionic liquids and their use as solvents. US Patent, 10 381 060. 2004-05-20
50 Maria Siedlecka E, Czerwicka M, Stolte S, Stepnowski P. Stability of ionic liquids in application conditions. *Curr Org Chem*, 2011, 15: 1974–1991
51 Haerens K, Matthijs E, Binnemans K, Van der Bruggen B. Electrochemical decomposition of choline chloride based ionic liquid analogues. *Green Chem*, 2009, 11: 1357–1365
52 Liao JH, Wu PC, Bai YH. Eutectic mixture of choline chloride/urea as a green solvent in synthesis of a coordination polymer: $Zn(O_3PCH_2CO_2)\cdot NH_4$. *Inorg Chem Commun*, 2005, 8: 390–392
53 García-Miaja G, Troncoso J, Romaní L. Excess enthalpy, density, and heat capacity for binary systems of alkylimidazolium-based ionic liquids + water. *J Chem Thermo*, 2009, 41: 161–166
54 Hu HC, Soriano AN, Leron RB, Li MH. Molar heat capacity of four aqueous ionic liquid mixtures. *Thermochim Acta*, 2011, 519: 44–49
55 Valkenburg MEV, Vaughn RL, Williams M, Wilkes JS. Thermochemistry of ionic liquid heat-transfer fluids. *Thermochim Acta*, 2005, 425: 181–188
56 Valderrama JO, Toro A, Rojas RE. Prediction of the heat capacity of ionic liquids using the mass connectivity index and a group contribution method. *J Chem Thermo*, 2011, 43: 1068–1073
57 Leron RB, Li MH. Molar heat capacities of choline chloride-based deep eutectic solvents and their binary mixtures with water. *Thermochim Acta*, 2012, 530: 52–57
58 Pollet BG, Hihn JY, Mason TJ. Sono-electrodeposition (20 and 850 kHz) of copper in aqueous and deep eutectic solvents. *Electrochim Acta*, 2008, 53: 4248–4256
59 Crosthwaite JM, Muldoon MJ, Dixon JK, Anderson JL, Brennecke JF. Phase transition and decomposition temperatures, heat capacities and viscosities of pyridinium ionic liquids. *J Chem Thermo*, 2005, 37: 559–568
60 Ficke LE, Rodríguez Hc, Brennecke JF. Heat capacities and excess enthalpies of 1-ethyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids and water. *J Chem Eng Data*, 2008, 53: 2112–2119
61 Yu YH, Soriano AN, Li MH. Heat capacity and electrical conductivity of aqueous mixtures of [Bmim][BF_4] and [Bmim][PF_6]. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2009, 40: 205–212
62 Leron RB, Wong DSH, Li MH. Densities of a deep eutectic solvent based on choline chloride and glycerol and its aqueous mixtures at elevated pressures. *Fluid Phase Equilibr*, 2012, 335: 32–38
63 Lazzús J. Estimation of density as a function of temperature and pressure for imidazolium-based ionic liquids using a multilayer net with particle swarm optimization. *Int J Thermophys*, 2009, 30: 883–909
64 Popescu AM, Constantin V, Florea A, Baran A. Physical and electrochemical properties of 2-hydroxy-ethyl-trimethyl ammonium chloride based ionic liquids as potential electrolytes for metals electrodeposition. *Rev Chim*, 2011, 62: 531–537
65 Chun S, Dzyuba SV, Bartsch RA. Influence of structural variation in room-temperature ionic liquids on the selectivity and efficiency of competitive alkali metal salt extraction by a crown ether. *Anal Chem*, 2001, 73: 3737–3741
66 Gardas RL, Coutinho JAP. Group contribution methods for the prediction of thermophysical and transport properties of ionic liquids. *AIChE J*, 2009, 55: 1274–1290
67 Ye C, Shreeve JnM. Rapid and accurate estimation of densities of room-temperature ionic liquids and salts. *J Phys Chem A*, 2007, 111: 1456–1461
68 Palomar J, Ferro VR, Torrecilla JS, Rodríguez F. Density and molar volume predictions using COSMO-RS for ionic liquids. An approach to solvent design. *Ind Eng Chem Res*, 2007, 46: 6041–6048
69 Ciocirlan O, Iulian O, Croitoru O. Effect of temperature on the physico-chemical properties of three ionic liquids containing choline chloride. *Rev Chim*, 2010, 61: 721–723
70 Su WC, Wong DSH, Li MH. Effect of water on solubility of carbon dioxide in (aminomethanamide + 2-hydroxy-*N*,*N*,*N*-trimethyleth-anaminium chloride). *J Chem Eng Data*, 2009, 54: 1951–1955
71 Leron RB, Li MH. High-pressure density measurements for choline chloride: urea deep eutectic solvent and its aqueous mixtures at t = (298.15 to 323.15) K and up to 50 MPa. *J Chem Thermo*, 2012, 54: 293–301
72 Shahbaz K, Mjalli FS, Hashim MA, AlNashef IM. Prediction of deep eutectic solvents densities at different temperatures. *Thermochim*

Acta, 2011, 515: 67–72
73 Shahbaz K, Baroutian S, Mjalli FS, Hashim MA, AlNashef IM. Densities of ammonium and phosphonium based deep eutectic solvents: prediction using artificial intelligence and group contribution techniques. *Thermochim Acta*, 2012, 527: 59–66
74 Leron RB, Soriano AN, Li MH. Densities and refractive indices of the deep eutectic solvents (choline chloride + ethylene glycol or glycerol) and their aqueous mixtures at the temperature ranging from 298.15 to 333.15 K. *J Taiwan Inst Chem Eng*, 2012, 43: 551–557
75 Tokuda H, Tsuzuki S, Susan M, Hayamizu K, Watanabe M. How ionic are room-temperature ionic liquids? An indicator of the physicochemical properties. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 19593–19600
76 Spohr HV, Patey GN. Structural and dynamical properties of ionic liquids: the influence of charge location. *J Chem Phys*, 2009, 130: 104506
77 Anderson JL, Dixon JK, Brennecke JF. Solubility of CO_2, CH_4, C_2H_6, C_2H_4, O_2 and N_2 in 1-hexyl-3-methylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide: comparison to other ionic liquids. *Acc Chem Res*, 2007, 40: 1208–1216
78 Bonhôte P, Dias AP, Papageorgiou N, Kalyanasundaram K, Grätzel M. Hydrophobic, highly conductive ambient-temperature molten salts. *Inorg Chem*, 1996, 35: 1168–1178
79 Abbott AP. Application of hole theory to the viscosity of ionic and molecular liquids. *ChemPhysChem*, 2004, 5: 1242–1246
80 Abbott AP, Capper G, Gray S. Design of improved deep eutectic solvents using hole theory. *ChemPhysChem*, 2006, 7: 803–806
81 Spohr HV, Patey GN. The influence of water on the structural and transport properties of model ionic liquids. *J Chem Phys*, 2010, 132: 234510
82 Li HL, Ibrahim M, Agberemi I, Kobrak MN. The relationship between ionic structure and viscosity in room-temperature ionic liquids. *J Chem Phys*, 2008, 129: 124507
83 Abbott AP, McKenzie KJ. Application of ionic liquids to the electrodeposition of metals. *Phys Chem Chem Phys*, 2006, 8: 4265–4279
84 Bermúdez MD, Jiménez AE, Sanes J, Carrión FJ. Ionic liquids as advanced lubricant fluids. *Molecules*, 2009, 14: 2888–2908
85 Böck R, Wulf SE. Electrodeposition of iron films from an ionic liquid (ChCl/urea/$FeCl_3$ deep eutectic mixtures). *Trans Inst Metal Finish*, 2009, 87: 28–32
86 Abbott AP, Dsouza N, Withey P, Ryder KS. Electrolytic processing of superalloy aerospace castings using choline chloride-based ionic liquids. *Trans Inst Metal Finish*, 2012, 90: 9–14
87 Every H, Bishop AG, Forsyth M, MacFarlane DR. Ion diffusion in molten salt mixtures. *Electrochim Acta*, 2000, 45: 1279–1284
88 Anouti M, Jacquemin J, Lemordant D. Transport properties of protic ionic liquids, pure and in aqueous solutions: effects of the anion and cation structure. *Fluid Phase Equilibr*, 2010, 297: 13–22
89 Abbas Q, Binder L. Anodic dissolution of refractory metals in choline chloride based binary mixtures. *ECS Trans*, 2011, 33: 57–67
90 Abbott AP. Model for the conductivity of ionic liquids based on an infinite dilution of holes. *ChemPhysChem*, 2005, 6: 2502–2505
91 Sedev R. Surface tension, interfacial tension and contact angles of ionic liquids. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2011, 16: 310–316
92 Tariq M, Freire MG, Saramago B, Coutinho JAP, Lopes JNC, Rebelo LPN. Surface tension of ionic liquids and ionic liquid solutions. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 829–868
93 D'Agostino C, Harris RC, Abbott AP, Gladden LF, Mantle MD. Molecular motion and ion diffusion in choline chloride based deep eutectic solvents studied by H-1 pulsed field gradient NMR spectroscopy. *Phys Chem Chem Phys*, 2011, 13: 21383–21391
94 Ye C, Liu W, Chen Y, Yu L. Room-temperature ionic liquids: a novel versatile lubricant. *Chem Commun*, 2001: 2244–2245
95 Zhou F, Liang Y, Liu W. Ionic liquid lubricants: designed chemistry for engineering applications. *Chem Soc Rev*, 2009, 38: 2590–2599
96 Qu J, Blau PJ, Dai S, Luo HM, Meyer HM, Truhan JJ. Tribological characteristics of aluminum alloys sliding against steel lubricated by ammonium and imidazolium ionic liquids. *Wear*, 2009, 267: 1226–1231
97 Palacio M, Bhushan B. A review of ionic liquids for green molecular lubrication in nanotechnology. *Tribol Lett*, 2010, 40: 247–268
98 Lawes SDA, Hainsworth SV, Blake P, Ryder KS, Abbott AP. Lubrication of steel/steel contacts by choline chloride ionic liquids. *Tribol Lett*, 2010, 37: 103–110
99 Shi YJ, Mu LW, Feng X, Lu XH. Friction and wear behavior of CF/PTFE composites lubricated by choline chloride ionic liquids. *Tribol Lett*, 2013, 49: 413–420
100 Gabler C, Tomastik C, Brenner J, Pisarova L, Doerr N, Allmaier G. Corrosion properties of ammonium based ionic liquids evaluated by sem-edx, xps and icp-oes. *Green Chem*, 2011, 13: 2869–2877
101 Nielsen HP, Frandsen FJ, Dam Johansen K, Baxter LL. The implications of chlorine-associated corrosion on the operation of biomass-fired boilers. *Prog Energ Combust Sci*, 2000, 26: 283–298
102 AlHazzaa MI, AlNashef IM. Corrosion behavior in ionic liquids. Final research report. Riyadh: King Saud University College of

Engingeering Research Center, 2007
103 Maton C, De Vos N, Stevens CV. Ionic liquid thermal stabilities: decomposition mechanisms and analysis tools. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 5963–5977
104 Tomida D, Kumagai A, Qiao K, Yokoyama C. Viscosity of [Bmim][PF_6] and [Bmim][BF_4] at high pressure. *Int J Thermophys*, 2006, 27: 39–47
105 Abbott AP, El Ttaib K, Frisch G, McKenzie KJ, Ryder KS. Electrodeposition of copper composites from deep eutectic solvents based on choline chloride. *Phys Chem Chem Phys*, 2009, 11: 4269–4277
106 Gorke JT, Srienc F, Kazlauskas RJ. Hydrolase-catalyzed biotransformations in deep eutectic solvents. *Chem Commun*, 2008: 1235–1237
107 Beckman EJ. A challenge for green chemistry: designing molecules that readily dissolve in carbon dioxide. *Chem Commun*, 2004: 1885–1888
108 Blanchard LA, Hancu D, Beckman EJ, Brennecke JF. Green processing using ionic liquids and CO_2. *Nature*, 1999, 399: 28–29
109 Finotello A, Bara JE, Camper D, Noble RD. Room-temperature ionic liquids: temperature dependence of gas solubility selectivity. *Ind Eng Chem Res*, 2007, 47: 3453–3459
110 Hu YF, Liu ZC, Xu CM, Zhang XM. The molecular characteristics dominating the solubility of gases in ionic liquids. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 3802–3823
111 Camper D, Scovazzo P, Koval C, Noble R. Gas solubilities in room-temperature ionic liquids. *Ind Eng Chem Res*, 2004, 43: 3049–3054
112 Urukova I, Vorholz J, Maurer G. Solubility of CO_2, CO, and H_2 in the ionic liquid [Bmim][PF_6] from monte carlo simulations. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 12154–12159
113 Katritzky AR, Kuanar M, Stoyanova-Slavova IB, Slavov SH, Dobchev DA, Karelson M, Acree Jr WE. Quantitative structure-property relationship studies on ostwald solubility and partition coefficients of organic solutes in ionic liquids. *J Chem Eng Data*, 2008, 53: 1085–1092
114 Kilaru PK, Condemarin RA, Scovazzo P. Correlations of low-pressure carbon dioxide and hydrocarbon solubilities in imidazolium-, phosphonium-, and ammonium-based room-temperature ionic liquids. Part 1. Using surface tension. *Ind Eng Chem Res*, 2007, 47: 900–909
115 Li XY, Hou MQ, Han BX, Wang XL, Zou LZ. Solubility of CO_2 in a choline chloride + urea eutectic mixture. *J Chem Eng Data*, 2008, 53: 548–550
116 Leron RB, Li MH. Solubility of carbon dioxide in a eutectic mixture of choline chloride and glycerol at moderate pressures. *J Chem Thermo*, 2013, 57: 131–136
117 Lin C-M, Leron RB, Caparanga AR, Li MH. Henry's constant of carbon dioxide-aqueous deep eutectic solvent (choline chloride/ethylene glycol, choline chloride/glycerol, choline chloride/malonic acid) systems. *J Chem Thermo*, 2014, 68: 216–220
118 Muldoon MJ, Aki SNVK, Anderson JL, Dixon JK, Brennecke JF. Improving carbon dioxide solubility in ionic liquids. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 9001–9009
119 Raeissi S, Peters CJ. A potential ionic liquid for CO_2-separating gas membranes: selection and gas solubility studies. *Green Chem*, 2009, 11: 185–192
120 Li W, Zhang Z, Han B, Hu S, Song J, Xie Y, Zhou XS. Switching the basicity of ionic liquids by CO_2. *Green Chem*, 2008, 10: 1142–1145
121 Singh B, Lobo H, Shankarling G. Selective *n*-alkylation of aromatic primary amines catalyzed by bio-catalyst or deep eutectic solvent. *Catal Lett*, 2011, 141: 178–182
122 Yu CH, Huang CH, Tan CS. A review of CO_2 capture by absorption and adsorption. *Aerosol Air Qual Res*, 2012, 12: 745–769
123 Deschamps J, Padua AAH. *Fundamentals, Progress, Challenges, and Opportunities: Properties and Structure*. Washington, DC: ACS Symposium Series, 2005
124 Liu H, Liu Y, Li J. Ionic liquids in surface electrochemistry. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12: 1685–1697
125 Chiu LF, Li MH. Heat capacity of alkanolamine aqueous solutions. *J Chem Eng Data*, 1999, 44: 1396–1401
126 Waliszewski D, Stępniak I, Piekarski H, Lewandowski A. Heat capacities of ionic liquids and their heats of solution in molecular liquids. *Thermochim Acta*, 2005, 433: 149–152
127 Ge R, Hardacre C, Jacquemin J, Nancarrow P, Rooney DW. Heat capacities of ionic liquids as a function of temperature at 0.1 MPa. Measurement and prediction. *J Chem Eng Data*, 2008, 53: 2148–2153
128 Easter KW, Liu Y. Cost recovery and water pricing for irrigation and drainage projects. Agriculture and rural development discussion paper. Washington DC, 2010
129 Valtz A, Chapoy A, Coquelet C, Paricaud P, Richon D. Vapour-liquid equilibria in the carbon dioxide-water system, measurement and modelling from 278.2 to 318.2 K. *Fluid Phase Equilibr*, 2004, 226: 333–344

Properties and applications of choline chloride/urea and choline chloride/glycerol

ZHANG YingYing[1,2], JI XiaoYan[2], LU XiaoHua[1*]

1 State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China
2 Division of Energy Science/Energy Engineering, Luleå University of Technology, Luleå 97187, Sweden
*Corresponding author (email: xhlu@njut.edu.cn)

Abstract: Ionic liquids as green solvents have gained tremendous attention in chemical and physical science. Deep eutectic solvents (DESs), such as choline chloride/urea (ChCl/urea) and choline chloride/glycerol (ChCl/gly), were proposed as a new type of ionic liquids but with additional advantages in cost, environmental impact and synthesis. To promote the application of these two DESs, in this work, the available research work on the microstructure of ChCl/urea and ChCl/gly, their physicochemical properties and the water effect on properties were surveyed and compared with the tradition ionic liquids. The potential applications and the challenges in tribology and CO_2 separation were further analyzed. It was shown that ChCl/urea and ChCl/gly are promising for the application of tribology and CO_2 separation according to the available research results, however, uncertainties and bottlenecks still exist before industrial applications, and further study on the nanostructure and the properties on experimental measurements and model developments should be enhanced.

Keywords: deep eutectic solvents, choline chloride, urea, glycerol, CO_2 separation, lubricants