Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова
Российской академии наук
(ИОНХ РАН)

На правах рукописи



Котцов Сергей Юрьевич

СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ИОНОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ, А ТАКЖЕ ИМИДАЗОЛИЕВЫХ И АММОНИЕВЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ

1.4.15. Химия твердого тела

2.6.6. Нанотехнологии и наноматериалы

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научные руководители:

академик РАН, доктор химических наук Иванов Владимир Константинович

кандидат химических наук Баранчиков Александр Евгеньевич

Москва – 2026

СОДЕРЖАНИЕ

1. ВВЕДЕНИЕ ... 3
2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ ... 10
2.1. Ионные жидкости: свойства и применения ... 10
2.2. Материалы на основе ионогелей ... 43
2.3. Заключение из обзора литературы: проблемы химического конструирования экстрагентов на основе ионогелей ... 68
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ ... 70
3.1. Используемые реактивы ... 70
3.2. Получение ионогелей ... 71
3.3. Кондуктометрическая оценка стабильности ионогелей в водной фазе ... 76
3.4. Экстракционные эксперименты с участием ионогелей ... 78
3.5. Методы анализа полученных материалов ... 79
4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ ... 83
4.1. Структура ионогелей на основе тетрафторобората 1-метил-3-октилмидазолия и пирогенного диоксида кремния (Aerosil® A380) ... 83
4.2. Физико-химические свойства ионогелей на основе SiO_2, полученных различными методами ... 97
4.3. Кондуктометрический метод анализа стабильности ионогелей при контакте с водной средой ... 118
4.4. Стабильность в водной среде ионогелей на основе нанопористых синтетических полимеров ... 142
4.5. Экстракционные характеристики наноструктурированных ионогелей на основе Aliquat 336 и SiO_2 ... 151
4.6. Экстракция железа (III) ионогелями на основе нанопористых полимеров ... 170
5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ ... 182
6. ВЫВОДЫ ... 184
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ ... 186
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ ... 189
ПУБЛИКАЦИИ, В КОТОРЫХ ИЗЛОЖЕНЫ ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ 231
ПРИЛОЖЕНИЯ ... 233
БЛАГОДАРНОСТИ ... 240

1. ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования и степень ее разработанности

Ионные жидкости, органические соли с температурой плавления ниже 100°C, перспективны в качестве экстрагентов, растворителей и катализаторов, компонентов электрохимических устройств. Важнейшими достоинствами ионных жидкостей, определяющими возможности их практического применения, являются электропроводность, низкая летучесть, химическая и термическая стабильность, высокая сольватирующая способность. В то же время, широкомасштабному использованию ионных жидкостей препятствует ряд недостатков – высокая вязкость и адгезия к твердым поверхностям, способность формировать устойчивые эмульсии или смешиваться с водными растворами, что приводит к необратимым потерям ионных жидкостей при реализации технологических процессов.

Одним из способов преодоления указанных недостатков является иммобилизация ионных жидкостей в твердофазных нанопористых носителях, приводящая к получению особого класса наноструктурированных материалов – ионогелей. В ионогелях уникальные свойства ионных жидкостей сочетаются с постоянством формы и высокой механической прочностью, присущими твердофазным материалам.

Характерной особенностью ионогелей является существенное искажение пространственной структуры и изменение физико-химических свойств ионной жидкости, находящейся в нанопорах твёрдой фазы. Такие изменения, связанные с эффектами пространственного ограничения, делают решение классической для химии твердого тела задачи по установлению корреляций «состав – структура – свойства» особенно важным для этого типа материалов как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. Необходимо подчеркнуть, что сведения об особенностях физико-химических характеристик и функциональных свойств ионогелей, полученных с использованием различных синтетических подходов, носят фрагментарный характер.

Важной проблемой, связанной с практическим использованием функциональных материалов на основе ионогелей, является их низкая стабильность при контакте с водой за счет частичного или полного высвобождения ионной жидкости и ее перехода в водную фазу. К настоящему времени методы количественного анализа таких процессов не разработаны, что препятствует развитию подходов к получению стабильных ионогелей. Особое значение это имеет для создания новых материалов на основе ионогелей для экстракции ценных компонентов из водных растворов. Разработка экстрагентов на основе ионогелей особенно перспективна,

поскольку позволяет исключить из технологического процесса стадию разделения двух формирующих эмульсии жидкостей и снизить потери дорогостоящих и токсичных ионных жидкостей.

Целью настоящей работы является разработка физико-химических основ направленного синтеза ионогелей на основе нанопористых твердофазных матриц диоксида кремния и синтетических полимеров, а также имидазолиевых и аммониевых ионных жидкостей и определение особенностей состава, структуры и свойств ионогелей, получаемых с использованием различных синтетических подходов.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Сравнительный анализ двух основных подходов к синтезу ионогелей на основе диоксида кремния: золь-гель синтеза в присутствии ионной жидкости, а также пропитки ионной жидкостью аэрогелей или лиогелей SiO_2. Изучение особенностей микроструктуры и физико-химических свойств ионогелей, полученных различными методами.

2. Синтез и исследование физико-химических свойств ионогелей на основе пирогенного диоксида кремния, диоксида кремния, синтезированного золь-гель методом, синтетических полимеров (полиолефинов и полиамида 6,6), а также имидазолиевых или аммониевых ионных жидкостей.

3. Сравнительный анализ физико-химических свойств ионных жидкостей, находящихся в индивидуальном состоянии или в условиях пространственного ограничения в нанопористой твердофазной матрице, с использованием взаимодополняющих физико-химических методов.

4. Разработка метода количественного анализа стабильности ионогелей при контакте с водной фазой. Изучение влияния условий синтеза, состава и структуры кремнийоксидных и полимерных ионогелей на их стабильность при контакте с водной фазой.

5. Анализ механизма экстракции и экстракционных характеристик (эффективность и скорость экстракции и реэкстракции, циклируемость) ионогелей на основе нанопористых матриц диоксида кремния или синтетических полимеров и коммерческого экстрагента Aliquat 336 в процессах извлечения железа(III) из водных растворов. Сопоставление экстракционных характеристик ионогелей и индивидуального жидкофазного экстрагента.

Объекты исследования

Объектами исследования являются композитные твердофазные наноматериалы – ионогели на основе нанопористых диоксида кремния или полимеров (полиолефинов и полиамида 6,6), содержащие имидазолиевые или аммониевые ионные жидкости.

Научная новизна

1. Впервые выполнен систематический сравнительный анализ физико-химических свойств наноструктурированных ионогелей на основе диоксида кремния, полученных различными методами, включая золь-гель синтез в присутствии ионной жидкости, а также пропитку ионной жидкостью лиогелей и аэрогелей. Получены и систематизированы сведения о структуре нанопористых носителей в составе ионогелей, эффектах пространственного ограничения ионной жидкости в нанопористых твердофазных матрицах, химическом составе и функциональных свойствах ионогелей, а также о воспроизводимости характеристик таких материалов, полученных с использованием различных методов.
2. Предложен метод анализа стабильности ионогелей при контакте с водой, основанный на определении количества высвобождаемой из них ионной жидкости путем непрерывного измерения проводимости водной фазы. Впервые проведено систематическое исследование корреляций “состав – структура – стабильность в водной среде” для ионогелей на основе нанопористых диоксида кремния и синтетических полимеров.
3. Показано, что в зависимости от состава ионогелей на основе нанопористого пирогенного диоксида кремния и тетрафторобората 3-метил-1-октилимидазолия наблюдается систематическое изменение длины полярно-аполярных корреляций в ионной жидкости в диапазоне 2,2–2,6 нм.
4. Установлено влияние состава и структуры твердофазной матрицы ионогелей (нанопористых диоксида кремния или синтетических полимеров), содержащих коммерческий экстрагент Aliquat 336, на механизм экстракции, а также на эффективность и скорость экстракции и реэкстракции железа(III) из водных растворов.
5. Предложен новый метод получения полимерных ионогелей, основанный на пропитке ионными жидкостями нанопористых полимерных аэрогелей на основе полиолефинов и полиамида 6,6.

Практическая значимость работы

1. В результате сравнительного анализа физико-химических характеристик ионогелей на основе диоксида кремния, полученных различными методами, показано, что золь-гель синтез пористой матрицы ионогеля в присутствии ионной жидкости обеспечивает получение материалов с более воспроизводимыми характеристиками, чем методы синтеза, основанные на пропитке ионной жидкостью аэрогелей и лиогелей.
2. Предложен метод количественного анализа стабильности ионогелей в водной среде, позволяющий определять кинетические параметры процесса высвобождения ионных жидкостей из этих материалов. Методика валидирована методом ВЭЖХ, оценены её повторяемость и

определены источники систематических погрешностей. Применение данного метода анализа по отношению к материалам различного состава позволило выработать рекомендации по повышению эксплуатационных характеристик ионогелей.

3. Предложен способ регенерации ионогелей на основе диоксида кремния, используемых для извлечения железа (III) из водных растворов, основанный на выдерживании ионогелей в растворе хлорида натрия. Показано, что использование химически инертных нанопористых полимеров в качестве матриц позволяет избежать деградации экстракционных свойств ионогелей при циклировании, присущей ионогелям на основе диоксида кремния. Выявленные закономерности могут быть использованы при разработке новых гидрометаллургических технологических процессов с участием твердофазных экстрагентов, содержащих иммобилизованные ионные жидкости.

Методология и методы исследования

Методологическую основу работы составляет установление взаимосвязей «состав – структура – свойство» для функциональных наноструктурированных материалов – ионогелей, получаемых с использованием различных синтетических подходов. Для получения ионогелей использованы методы пропитки твердофазных мезопористых материалов на основе диоксида кремния и синтетических полимеров, а также золь-гель синтез диоксида кремния в присутствии ионных жидкостей.

Для решения поставленных в работе задач использованы следующие физико-химические методы исследования: рентгенофазовый анализ (РФА), рентгенофлуоресцентный анализ (РФлА), CHNS-элементный анализ, оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой, высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ), спектроскопия в УФ-видимой области в режимах диффузного отражения и пропускания; колебательная (ИК- и КР-) спектроскопия, ЯМР-спектроскопия, термогравиметрия и дифференциальный термический анализ (ТГА-ДТА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), гелиевая пикнометрия, низкотемпературная адсорбция азота, растровая электронная микроскопия (РЭМ), малоугловое рассеяние рентгеновского излучения (МУРР); спектроскопия электрохимического импеданса, механические испытания образцов на сжатие.

Положения, выносимые на защиту

1. Результаты экспериментальных исследований физико-химических свойств и микроструктуры ионогелей, полученных различными методами – гелированием диоксида кремния в присутствии имидазолиевых или аммониевых ионных жидкостей, пропиткой

ионными жидкостями нанопористого диоксида кремния или аэрогелей, полученных из синтетических полимеров (полиамида 6,6 и полиолефинов – полиэтилена и полипропилена).

2. Результаты анализа свойств ионогелей на основе нанопористых диоксида кремния или полимеров, указывающие на различия в характеристиках индивидуальных ионных жидкостей в сравнении с ионными жидкостями, иммобилизованными в твердофазных матрицах.

3. Обратная корреляция между длиной полярно-аполярных корреляций (в диапазоне 2,2–2,6 нм) в пространственной структуре тетрафторобората 3-метил-1-октилимидазолия и содержанием этой ионной жидкости в ионогелях на основе пирогенного диоксида кремния.

4. Методика кондуктометрического анализа процесса высвобождения ионных жидкостей из ионогелей в водную среду и результаты кондуктометрических исследований влияния состава и структуры ионогелей на основе нанопористых диоксида кремния и синтетических полимеров на их стабильность в водной среде.

5. Экстракционные характеристики (эффективность экстракции и реэкстракции железа(III) из водных растворов, циклируемость) ионогелей на основе ионной жидкости Aliquat 336 и нанопористых диоксида кремния и полимеров (полиамида 6,6 и полипропилена). Результаты сравнительного анализа экстракционных характеристик ионогелей различного состава и индивидуальной ионной жидкости.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных результатов обеспечена применением взаимодополняющих физико-химических методов исследования веществ и материалов с использованием современного оборудования. Полученные результаты воспроизводимы, внутренне непротиворечивы, согласуются с литературными данными и соответствуют общим физико-химическим законам.

Соответствие паспорту научной специальности

Диссертация соответствует пп. 2, 7 паспорта специальности 1.4.15. – Химия твердого тела и пп. 3.2, 3.7 паспорта специальности 2.6.6. – Нанотехнологии и наноматериалы (Химические науки).

Личный вклад автора

Основу работы составляют результаты научных исследований, выполненных лично автором или при его непосредственном участии в рамках обучения в очной аспирантуре Факультета наук о материалах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (ФНМ МГУ) и в ходе работы в Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН в 2021–2025 гг. Личный вклад автора заключается в анализе литературных

источников, подготовке, планировании и проведении экспериментальной работы, включая работу со студентами ФНМ МГУ и Факультета химии НИУ ВШЭ, а также в обработке, интерпретации и обсуждении экспериментальных данных.

Автором осуществлен синтез всех образцов ионогелей, выполнены экстракционные эксперименты, проведены исследования методами гелиевой пикнометрии, низкотемпературной адсорбции азота, измерения краевого угла смачивания, ИК- и КР-спектроскопии, РФА, РЭМ, спектроскопии поглощения в УФ-видимой области. Автором проведена обработка и интерпретация результатов ЯМР-спектроскопии, полных изотерм низкотемпературной адсорбции азота, РФлА, элементного анализа, ТГА-ДТА, низкотемпературной ДСК и измерений электрохимического импеданса. Обсуждение результатов выполнено совместно с научными руководителями при участии соавторов соответствующих публикаций.

Часть работ была выполнена в рамках подготовки магистерской квалификационной работы А.О. Бадулиной (ФНМ МГУ), у которой автор являлся соруководителем. В работе использовано оборудование Центра коллективного пользования ИОНХ РАН. Исследования методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения проведены на базе Объединенного института ядерных исследований и Курчатовского комплекса кристаллографии и фотоники НИЦ «Курчатовский институт».

Апробация работы

Результаты работы представлены на XIII и XV Конференциях молодых учёных по общей и неорганической химии (Москва, 2023, 2025 гг.); Международной конференции молодых ученых «Современные тенденции развития функциональных материалов» (Сочи, 2023 г.); Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2023» (Москва, 2023 г.); XXI и XXIII Всероссийских школах-конференциях молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии» (Красновидово, 2022, 2024 гг.); Всероссийской молодежной научной конференции с международным участием «Функциональные материалы: Синтез. Свойства. Применение» YOUNG ISC (Санкт-Петербург, 2024 г.) и VII Международной евроазиатской конференции «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-гель 2025»» (Гомель, Беларусь, 2025 г.).

Часть результатов получена при поддержке Российского научного фонда (проект № 23-73-00028). Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение о предоставлении гранта №075-15-2024-534).

Публикации

Основные результаты диссертационной работы изложены в 5 статьях в рецензируемых научных журналах, включенных в Перечень ведущих рецензируемых изданий, рекомендованных ВАК при Минобрнауки РФ, а также в 8 тезисах докладов на российских и международных научных конференциях

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа изложена на 240 страницах машинописного текста, включая список литературы (518 наименований), 84 рисунка, 20 уравнений, 3 схемы, 40 таблиц и приложения.

2. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

Обзор литературы состоит из трёх разделов. В первом разделе рассмотрены ионные жидкости, их физико-химические свойства, способы получения, пространственная структура и области практического применения, в т.ч. для реализации экстракционных процессов. Второй раздел посвящен иммобилизации ионных жидкостей в твердой фазе, т.е. получению ионогелей. Рассмотрены ионогели различного состава, методы их получения, ключевые свойства и области применения, а также преимущества использования ионных жидкостей в иммобилизованном состоянии. Особое внимание во втором разделе уделено эффекту пространственного ограничения ионных жидкостей, иммобилизованных в пористой твёрдой фазе. Третий, заключительный, раздел посвящен основным проблемам химического конструирования функциональных материалов и экстрагентов на основе ионогелей.

2.1. Ионные жидкости: свойства и применения

2.1.1. Определение

Ионные жидкости (**ИЖ**) – расплавы органических солей, находящиеся в жидком состоянии при комнатной температуре (или при температурах ниже 100°C, в зависимости от определения данного термина) [1, 2, 3, 4]. В состав ИЖ входят объемные и асимметричные органические катионы, а также органические или неорганические анионы (рис. 1). Структура ионов в составе ионных жидкостей обусловливает низкие энергии кристаллической решетки этих веществ, что обеспечивает их плавление уже при невысокой температуре.

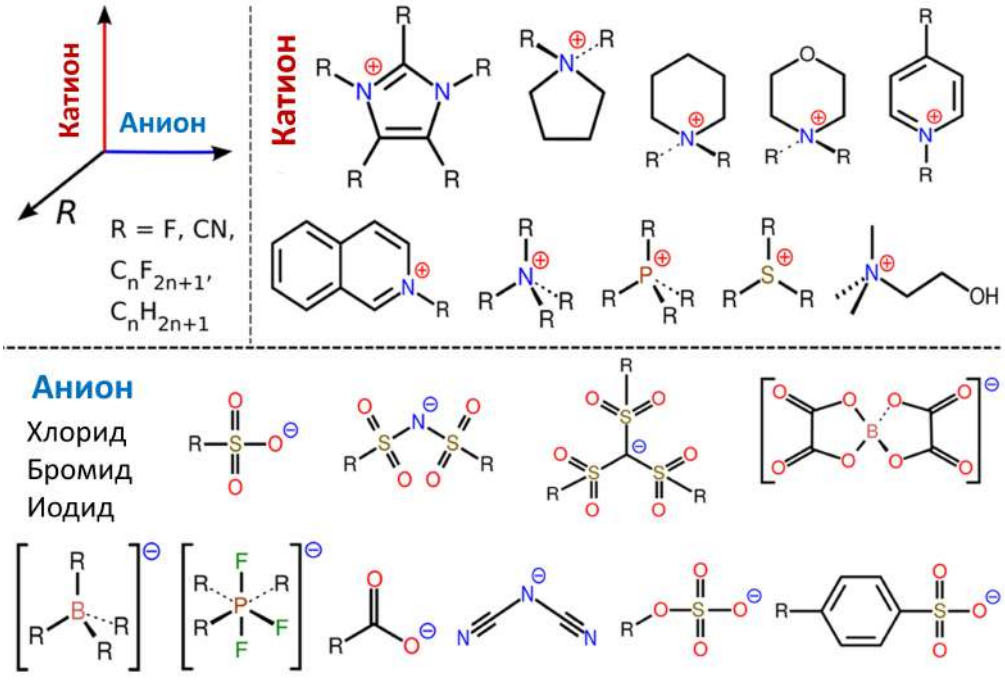


Рисунок 1. Разнообразие составов ионных жидкостей [5].

Нечеткость определения понятия «ионная жидкость» обусловлена историческими причинами. Первой ионной жидкостью считается нитрат этаноламмония ([OH-EtNH$_3$][NO$_3$]) с температурой плавления 52–55°C, полученный Габриэлем и Вейнером в 1888 г. [6]. Первой ИЖ, жидкой при комнатной температуре ($t_{пл}$ = 12°C), является нитрат этиламмония ([EtNH$_3$][NO$_3$]), синтез которого опубликован Паулем Вальденом в Известиях Императорской Санкт-Петербургской академии наук в августе 1914 г. [7]. Вышедшая в самом начале Первой Мировой войны, эта работа не вызвала значительного интереса, однако сегодня признается научным сообществом в качестве первой в области синтеза и исследования ионных жидкостей [4]. Определение ИЖ как солей, плавящихся при температуре менее 100°C, предложено именно в работе Вальдена. Очевидно, что данная температура условна и не имеет особого физического или химического значения. Определение ИЖ через плавление при комнатной температуре также условно и вызвано удобством работы с такими ИЖ, не требующей дополнительного нагрева.

Ионные жидкости не находили широкого применения и считались «химической диковинкой» [2] на протяжении десятилетий. Ситуация изменилась в 1970-е годы, когда были получены ионные жидкости на основе смесей хлорида алюминия с хлоридами 1-бутилпиридиния [C$_4$Py]Cl/AlCl$_3$ (60–67 мол. % AlCl$_3$) [8, 9] и особенно 1-этил-3-метилимидазолия [C$_2$MIm]Cl/AlCl$_3$ (~30–70 мол. % AlCl$_3$) [10, 11], нашедшие применение в качестве электролитов для электрохимического осаждения металлов. В таких системах хлорид алюминия, являющийся кислотой Льюиса, находится в форме ионов $[AlCl_4]^-$, $[Al_2Cl_7]^-$, и даже $[Al_3Cl_{10}]^-$. Ключевым недостатком таких систем являлась подверженность анионов гидролизу в присутствии даже следовых количеств воды, что требовало работы с ними в сухой атмосфере.

В 1992 г. Вилкис и Заворотко получили стабильные к действию воды ионные жидкости на основе 1-этил-3-метилимидазолия: [C$_2$MIm]X (X = $[CH_3CO_2]^-$, $[NO_3]^-$ и $[BF_4]^-$) [12]. Впоследствии показано, что состав и физико-химические свойства таких ИЖ могут изменяться в очень широких пределах. Большой набор доступных катионов и анионов, а также возможность модификации ионов алкильными и другими заместителями позволяют оценить количество возможных ионных жидкостей в 10^{12} индивидуальных соединений [4]. Важным шагом к развитию области ионных жидкостей явилось получение Гретцелем ионных жидкостей с бис(трифторметилсульфонил)имид (TFSI) или трифторметилсульфонил (OTF) анионами, что позволило получить ИЖ, практически не смешивающиеся с водой и обладающие высокой электрохимической стабильностью [13]. Возможность простого управления химическими и физическими свойствами 1,3-диалкилимидазолиевых ионных жидкостей и их химическая стабильность привели к быстрому развитию химии этих соединений. Интерес научного сообщества к ионным жидкостям стабильно растет начиная с 1990-х годов (рис. 2).

Для обозначения ионных жидкостей обычно используют сокращенную номенклатуру вида $[C_nC_mIm][An]$, где Im – имидазолий или другой ароматический катион, например пиридиний – Pyr; n и m – число атомов углерода в углеводородных заместителях в ароматическом цикле катиона (в положениях 1 и 3 для 1,3-алкилзамещенного имидазолия); а An – анион. Часто для низших гомологов углеводородных заместителей используют первую букву его латинского названия (M – метил (C_1), E – этил (C_2), B – бутил (C_4) и т.д.). Например: [BMIm][TFSI] – бис(трифторметилсульфонил)имид 1-бутил-3-метилимидазолия. Катионы четвертичного аммония и фосфония обычно называют по принципу $[N_{1234}]^+$ и $[P_{1234}]^+$, где цифрами обозначено число атомов углерода в алкильных заместителях при четвертичном атоме азота или фосфора. Например: $[N_{8881}][Cl]$ и $[N_{10,10,10,1}]Cl$ – хлориды триоктилметиламмония и тридецилметиламмония, компоненты ИЖ Aliquat 336, являющейся продуктом многотоннажного производства. Типичными анионами в составе ионных жидкостей являются: хлорид (Cl^-), нитрат ($[NO_3]^-$), тетрафторборат ($[BF_4]^-$), гексафторфосфат ($[PF_6]^-$), дицианимид ($N{\equiv}C\text{-}N\text{-}C{\equiv}N^-$, DCA), трифторметилсульфонат (трифлат, $F_3C\text{-}SO_3^-$, OTF) и бис(трифторметилсульфонил)имид ($(F_3C\text{-}SO_2)N^-$, TFSI).

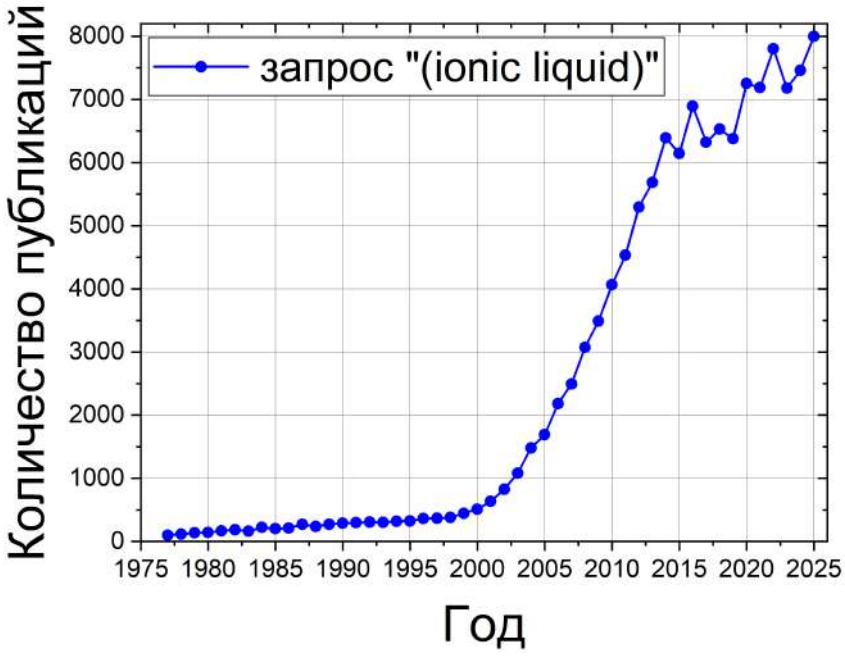


Рисунок 2. Рост числа публикаций, посвященных ионным жидкостям (данные базы dimensions.ai). Дата запроса: 30.06.2026.

2.1.2. Свойства ионных жидкостей

Характерные свойства ионных жидкостей и типичные диапазоны соответствующих величин представлены в табл. 1:

Таблица 1. Диапазон значений ключевых свойств ионных жидкостей [14]

Свойство	**Нижняя граница диапазона для известных ИЖ и соответствующий пример**	**Диапазон величин для наиболее типичных ИЖ**	**Верхняя граница диапазона для известных ИЖ и соответствующий пример**
Температура плавления, °C	-96 $[C_2MIm]Cl/AlCl_3$ (мольн. соотношение 1:2)	0–60	100 (по определению)
Электропроводность, См/см	$5\cdot10^{-5}$ $[C_8MIm][PF_6]$	$10^{-5} – 10^{-2}$	$7\cdot10^{-2}$ $[C_2MIm][DCA]$
Плотность, г/см^3	0.92 $[C_6C_1pyr][DCA]$	1.1–1.6	2.2 $[C_2MIm]Br/AlBr_3$ (мольн. соотношение 1:2)
Вязкость, мПа·с	14 $[C_2MIm]Cl/AlCl_3$ (мольн. соотношение 1:2)	40–800	40900 $[C_4MIm]Cl$ (переохлажденная)
Давление насыщенного пара, Па при 25°C	0.01 $[C_4MIm][DCA]$	0.1–1	6.2 [Li(триглим)][TFSI]
Температура термического разложения, °C	200 $[C_2MIm][OAc]$	230–300	400 $[C_2MIm][TFSI]$
Теплоемкость, Дж/(моль·К)	247 $[C_4MIm][MeSO_4]$	300–400	654 $[C_8MIm][TFSI]$
Поверхностное натяжение, мН/м	22 $[C_{12}MIm][PF_6]$	30-50	77 $[C_4C_1Im][Zn_3Cl_7]$
Растворимость в воде	<1% $[P(C_2F_5)_3F_3][TFSI]$	Ограниченная смешиваемость с водой	Полная смешиваемость характерна для ИЖ, содержащих $[RSO_3]^-$, [DCA] анионы
Гидролитическая стабильность аниона	Характерен гидролиз для ИЖ, содержащих $[BF_4]^-$, $[PF_6]^-$, $[AlCl_4]^-$ анионы	-	ИЖ, содержащие [TFSI], [OTF], $[CH_3SO_3]^-$ анионы
Токсичность	$LD_{50,мыши}$=2 500 мг/кг холинацетат	Умеренно-токсичны, токсичность растет с увеличением липофильности ИЖ	$LD_{50,мыши}$ = 36 мг/кг $[C_8MIm][Br]$
Цена, евро/кг (2010)	~3 $[HNR_3][HSO_4]$	25-250	~1000 $[(C_4,C_1)C_1Im][TFSI]$

Специфика структуры ионных жидкостей, их жидкое агрегатное состояние и ионное строение наделяют их рядом уникальных и практически полезных свойств. Большинство свойств ионных жидкостей монотонно изменяется с увеличением длины алкильного заместителя в составе катиона.

Плотность

Плотность, ρ, ионных жидкостей обычно измеряется пикнометрически или прямым взвешиванием известного объема вещества. Большинство ИЖ тяжелее воды (имеют плотность 1–2 г/см^3). ИЖ с длинными углеводородными заместителями в составе, как правило, имеют более низкую плотность, чем ИЖ с более короткими углеводородными заместителями. ИЖ, содержащие тяжелые атомы (Br, Cl) отличаются повышенной плотностью. Например: ρ([C_4MIm]Cl) = 1.09 г/см^3, ρ([C_8MIm]Cl) = 1.01 г/см^3, а ρ([C_4MIm]Br) = 1.38 г/см^3.

Температура плавления

Температура плавления – одна из основных характеристик ионных жидкостей. Она определяет диапазон существования ИЖ в жидком состоянии (от температуры плавления до температуры термического разложения). Температура плавления ($t_{пл}$) ИЖ главным образом зависит от типа аниона и длины алкильного заместителя в составе катиона. Например, $t_{пл}$([C_2MIm][DCA]) = -21°C, $t_{пл}$([C_2MIm][BF_4]) = 15°C, а $t_{пл}$([C_4MIm][BF_4]) = -78°C. Кроме того, низкие $t_{пл}$ характерны для ИЖ, содержащих низкосимметричные катионы (например, $t_{пл}$([N_{5555}]Br) = 101°C, а [N_{7775}]Br плавится при комнатной температуре, несмотря на большую молекулярную массу катиона). Температура плавления ИЖ также зависит от наличия водородных связей или возможности π-стекинга между ароматическими катионами. Так, Холбри и Седдон исследовали температуры плавления гомологов [C_nMIm][BF_4] и обнаружили, что с увеличением длины алкильного заместителя до n = 5 $t_{пл}$ снижалась, поскольку снижалась плотность упаковки молекул в твёрдом веществе, а при дальнейшем увеличении длины алкильного заместителя температура плавления возрастала, поскольку значимым фактором становилось возрастание молекулярной массы катиона [15]. Эта же группа показала, что ИЖ с алкильными заместителями в составе аниона обладают существенно более низкой температурой плавления по сравнению с ИЖ, содержащими анионы без алкильных фрагментов [16]. Карда-Брох и соавт. исследовали влияние разветвленности алкильного заместителя на температуру плавления ИЖ состава [C_4MIm][PF_6] и установили, что она составляет 64, 83 и 160°C для *н*-бутила, втор-бутила и трет-бутила, соответственно [17].

Для многих ИЖ точное определение температуры плавления невозможно, поскольку при охлаждении они переходят в стекловидное состояние или в состояние переохлаждённой

жидкости. Примеси (вода, органические растворители, ионы металлов и галогенид-ионы) оказывают сильное влияние на температуру плавления ИЖ [18].

Термическая стабильность

Ионные жидкости известны своей высокой термической стабильностью по сравнению со многими традиционными молекулярными растворителями, что делает их привлекательными для применения в процессах, протекающих при высоких температурах. Температура термического разложения для различных ИЖ составляет от ~100 °C до >400 °C и определяется природой как катиона, так и аниона. Например, почти все хлористые соли четвертичного аммония характеризуются низкой термической стабильностью и разлагаются при температурах не выше 150 °C. Напротив, имидазолиевые ИЖ намного более термически устойчивы, $[C_2MIm][BF_4]$ стабильна до 300 °C, а $[C_2MIm][TFSI]$ остается стабильной даже выше 400 °C. Наиболее стабильны ионные жидкости со слабополярными анионами (например, TFSI). Наибольшей термической стабильностью (470 °C) отличается ИЖ $[C_4(MIm)_2][TFSI]_2$ [19].

На термическую стабильность ИЖ может оказать существенное влияние наличие примесей (например, воды или растворенного кислорода). Следует учитывать, что полученные значения термической стабильности ИЖ обычно измеряются при нагревании в инертной атмосфере, и стабильность ИЖ при нагревании на воздухе может оказаться существенно ниже.

Вязкость

Вязкость является значимым параметром для практических применений ионных жидкостей. При комнатной температуре вязкость подавляющего большинства ИЖ находится в диапазоне 40–1000 мПа·с, что значительно выше, чем вязкость молекулярных растворителей. Вязкость ИЖ, сильно снижается при разбавлении водой или другими молекулярными растворителями [20], а также при нагревании (примерно на порядок при нагреве на 100°C) [21].

Вязкость ИЖ зависит главным образом от размера входящих в их состав ионов, и чем крупнее ионы (например, за счет наличия алкильных заместителей), тем выше вязкость. Кроме того, вязкость ИЖ повышается в результате межмолекулярных взаимодействий (водородные связи, ван-дер-ваальсовы и кулоновские взаимодействия).

В работе [22] был составлен ряд вязкости ИЖ, содержащих катион $[C_4MIm]$ и различные анионы: $[AlCl_4]^- < [C(CN)_3]^- < [DCA] < [FeCl_4]^- < [SCN]^- < [FeBr_4]^-$,$[TFSI] < [CF_3CO_2]^- < [OTF] < [NPf_2]^- < [O_2CMe]^- < [NO_3]^- < [BF_4]^-$,$[O_3SOC1]^- < [ONf]^-$, $[O_3SOC_2]^- < [PF_6]^- < [O_3SOC_8]^-$.

В случае необходимости более вязкие ИЖ могут быть разбавлены менее вязкими. Вязкость смесей ионных жидкостей обычно линейно зависит от их состава [23].

Электропроводность

Под электропроводностью ионных жидкостей подразумевают их ионную проводимость. Электропроводность ионных жидкостей является одним из самых важных их свойств, обусловливающим разнообразие электрохимических применений ИЖ [24]. Интересно, что ионные жидкости были получены Вальденом как раз для иллюстрации предложенного им правила постоянства произведения электропроводности (Λ) и вязкости (η) для растворов и расплавов полностью диссоциированных электролитов ($\Lambda \cdot \eta = const$). График Вальдена (рис. 3) позволяет оценить соответствие ионной жидкости модели полностью диссоциированного электролита. Для «хороших» ИЖ ход графика будет подобен графику 1 М р-ра KCl (полностью диссоциированного электролита). Отрицательные отклонения от линии полностью диссоциированного электролита означают затрудненный транспорт ионов и говорят об их ассоциации, положительные – о наличии дополнительных механизмов электропроводности [25]. Отметим, что практически полная диссоциация на ионы даже в индивидуальном веществе является отличительной особенностью ИЖ.

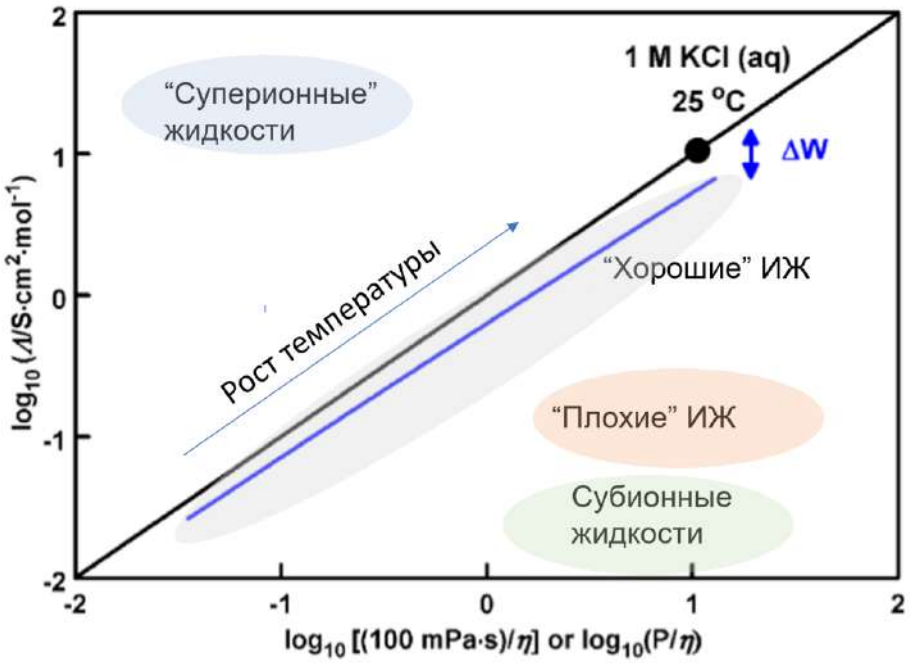


Рисунок 3. График Вальдена. Черная линия – 1М р-р KCl (как пример полностью диссоциированного электролита). Синяя прямая – [C_4MIm][TFSI]. Величина ΔW связывается некоторыми авторами со степенью ассоциации ионов в электролите [25].

Ионная проводимость ИЖ зависит от размера и молекулярной массы входящих в ее состав ионов, а также от вязкости. Электропроводность ИЖ обычно определяется диффузионными процессами, и большей электропроводностью обладают ИЖ, содержащие меньшие по размеру ионы [26]. ИЖ с длинными алкильными фрагментами в составе катиона обладают относительно низкой электропроводностью. Протоногенные ИЖ обладают повышенной электропроводностью за счет частичной диссоциации катиона (например

σ([HPyr][TFSI]) = 39.6 мСм/см, а σ([BMPyr][TFSI]) = 2.12 мСм/см [27]). Электропроводность ИЖ (равно как и вязкость, см. выше) сильно зависит от температуры. Высокая термическая стабильность ИЖ позволяет повысить их электропроводность на несколько порядков путём нагрева [28].

Летучесть

Давление насыщенного пара над ионными жидкостями так мало (как правило, <1 Па [29]), что их летучестью можно пренебречь. Низкая летучесть ионных жидкостей обусловлена сильными кулоновскими (межионными) взаимодействиями. Летучесть ионных жидкостей настолько низка, что их можно анализировать с использованием высоковакуумного аналитического оборудования, например, электронных микроскопов [30] (рис. 4).

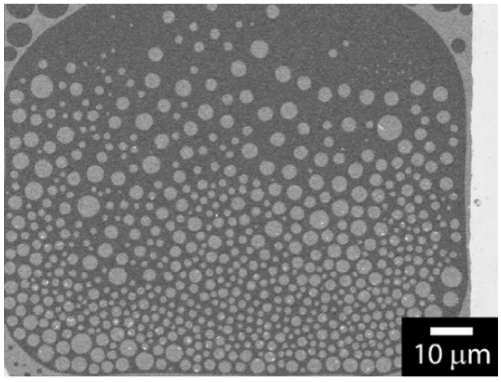


Рисунок 4. Наблюдение эмульсии воды в ИЖ ($[C_4MIm][BF_4]$) в растровом электронном микроскопе Hitachi SU8000 в режиме высокого вакуума (~10^{-4}Па) [31].

Сольватирующая способность

Способность растворять другие вещества является важным свойством ИЖ. Сольватирующая способность ИЖ определяется слабыми (водородными, дипольными, ван-дер-ваальсовыми и др.) взаимодействиями между ионами ИЖ и растворенным веществом. Молекулярные (в частности, неполярные) вещества, как правило, легче растворяются в ИЖ, чем ионные [32]. Широкое разнообразие ионных жидкостей позволяет подбирать ИЖ-растворитель под конкретное вещество [32, 33]. Ярким примером использования ИЖ в качестве растворителя является способность некоторых ИЖ, прежде всего содержащих ацетат-анион, растворять целлюлозу (вплоть до 20–30 масс. %). Отметим, что при растворении целлюлозы в ИЖ возможно изменение ее кристаллической структуры (снижение степени кристалличности) и химического состава (функционализация) [34]. Другими примерами объектов, которые способны сольватироваться ионными жидкостями, являются металлокомплексы, ферменты, наночастицы металлов и их оксидов, углеродные точки и металлорганические каркасные полимеры [35]. В астробиологии даже обсуждается возможность жизни в среде нелетучих и термически стабильных ионных жидкостей [36].

Растворимость в воде

Растворимость ионных жидкостей в воде (*S*) обычно описывается в терминах гидрофильности (высокая растворимость в воде) и гидрофобности (низкая растворимость). Это не совсем корректно, поскольку поверхность даже самых низкорастворимых ИЖ ([C_8MIm][TFSI], $S \ll 1$ г/л) хорошо смачивается водой [37, 38]. Для имидазолиевых ИЖ растворимость в воде зависит от типа аниона и длины алкильной цепи в катионе [37, 38, 39]. ИЖ, содержащие анионы типа [DCA], $[BF_4]^-$, $[HSO_4]^-$, Cl^- хорошо растворимы в воде, часто до полного смешения, а анионы с неполярными фрагментами – [TFSI], [OTF], – практически нерастворимы в воде ($S < 1$ масс. %). ИЖ, содержащие катионы с длинными неполярными алкильными фрагментами, отличаются низкой растворимостью в воде (например, при 25°C растворимость [C_4MIm][TFSI] – 1.6 масс. %, [C_8MIm][TFSI] – 0.21 масс. %) [40].

Поверхностное натяжение

Ионные жидкости обычно имеют более высокие значения коэффициента поверхностного натяжения, σ, по сравнению с молекулярными растворителями, что является следствием их ионного строения. Типичные значения $\sigma_{ИЖ}$ находятся в диапазоне 25–55 мН/м, что существенно ниже поверхностного натяжения воды (72 мН/м при комнатной температуре), но значительно выше σ типичных молекулярных растворителей (например, н-гексана, 18 мН/м, или бензола, 29 мН/м). Поверхностное натяжение ионных жидкостей существенно зависит от их состава. Наличие длинных алкильных заместителей уменьшает коэффициент поверхностного натяжения (σ([C_2MIm][TFSI]) = 39 мН/м, σ([C_8MIm][TFSI]) = 29.5 мН/м), а наличие компактного симметричного аниона – повышает его (σ([C_2MIm][BF_4]) = 55 мН/м). Отметим, что поверхностное натяжение ИЖ, как правило, на порядок ниже, чем расплавов неорганических солей (экстраполяция температурной зависимости коэффициента поверхностного натяжения для NaCl на 25°C дает величину $\sigma_{25°C}$(NaCl) = 176 мН/м [41]).

Токсичность и биосовместимость

В целом, экспериментально полученные величины LC_{50} (концентрация, при которой погибает 50% организмов) для различных ИЖ различаются на 2–3 порядка в зависимости от их состава. Среди ИЖ можно выделить как сравнительно безопасные, так и весьма токсичные.

В то же время, несмотря на обширный массив экспериментальных исследований и ряд обзорных работ [42, 43, 44], посвященных изучению токсичности и биосовместимости ионных жидкостей, анализ результатов этих работ зачастую сводится к простому перечислению полученных эмпирических данных. При этом фундаментальные механизмы токсического воздействия ИЖ на биологические системы практически неизвестны. Важно отметить, что

отсутствие унифицированной методологии оценки токсичности ИЖ значительно затрудняет комплексное описание их токсикологического профиля. Токсичность может быть оценена на широком спектре биологических объектов, таких как бактериальные и клеточные культуры, микроорганизмы, растения и млекопитающие. Разная природа биологических объектов, для которых получены данные по токсичности ИЖ, затрудняет обобщение полученных результатов в виде зависимостей «состав ИЖ – структура – токсичность». Возможным решением этой проблемы является использование методов науки о данных. Так, группой Ананикова собрана база данных по цитотоксичности 1227 различных ИЖ [45], и уже при первичном ее анализе были обнаружены четкие закономерности: наибольшая цитотоксичность была характерна для ИЖ, содержащих длинные алкильные заместители (LC_{50} ~20 мМ для $[C_2MIm]Cl$ и ~0.1 мМ для $[C_{14}MIm]Cl$). Цитотоксичность в меньшей степени зависела от типа аниона в составе ИЖ, наименее токсичными являлись галогениды, а наиболее – ИЖ, содержащие ионы с CF_3-группами (OTF, TFSI).

Обсуждая токсичность ИЖ, следует помнить о характерной для этих соединений низкой скорости разложения в условиях окружающей среды, что может вызывать их пролонгированное токсичное действие на живые организмы [46].

2.1.3. Виды ионных жидкостей

Ионные жидкости состоят из алифатического или ароматического катиона с четвертичным атомом азота или фосфора или третичного атома серы. На свойства ИЖ оказывает существенное влияние наличие и длина углеводородного заместителя в составе катиона. В некоторых случаях углеводородный заместитель может быть дополнительно модифицирован функциональными группами (-COOH, -COH, -OH, $-NH_2$, $-SO_3H$ и т.д.).

В классическим обзоре Сингха и Савоя [2] предложена классификация ионных жидкостей, основанная на их химических составе и области применения этих веществ. Авторы выделяют следующие типы ИЖ:

Кислотные, основные и нейтральные ионные жидкости

Ионные жидкости классифицируют по способности отдавать и принимать электроны (кислотность/основность по Льюису) и протоны (кислотность/основность по Брёнстеду) (рис. 5)

Среди кислотных ИЖ различают кислоты по Льюису и по Брёнстеду (протоногенные). Протоногенные ИЖ иногда выделяют в отдельный класс ИЖ из-за присущей им низкой вязкости и способности формировать водородные связи за счет протоногенной группы ($-SO_3H$, -COOH) [2,32]. В состав кислотных по Льюису ИЖ входит анион – акцептор электронной пары ($[AlCl_4]^-$, $[ZnCl_3]^-$). Такие ИЖ часто являются катализаторами реакций органического синтеза.

К основным ИЖ относят соединения, содержащие анионы, способные выступать в качестве акцепторов протонов или являющиеся нуклеофилами, например, лактат, формиат или дицианимид. Такие ИЖ обладают низкой вязкостью, высокой сольватирующей способностью и могут использоваться в органическом синтезе, например при проведении альдольной конденсации, реакции Марковникова, аза-реакции Михаэля [35]. Основные ИЖ могут содержать и основные катионы (1,1-диалкилимидазолий, аклилпиридиний и т.д.) [47].

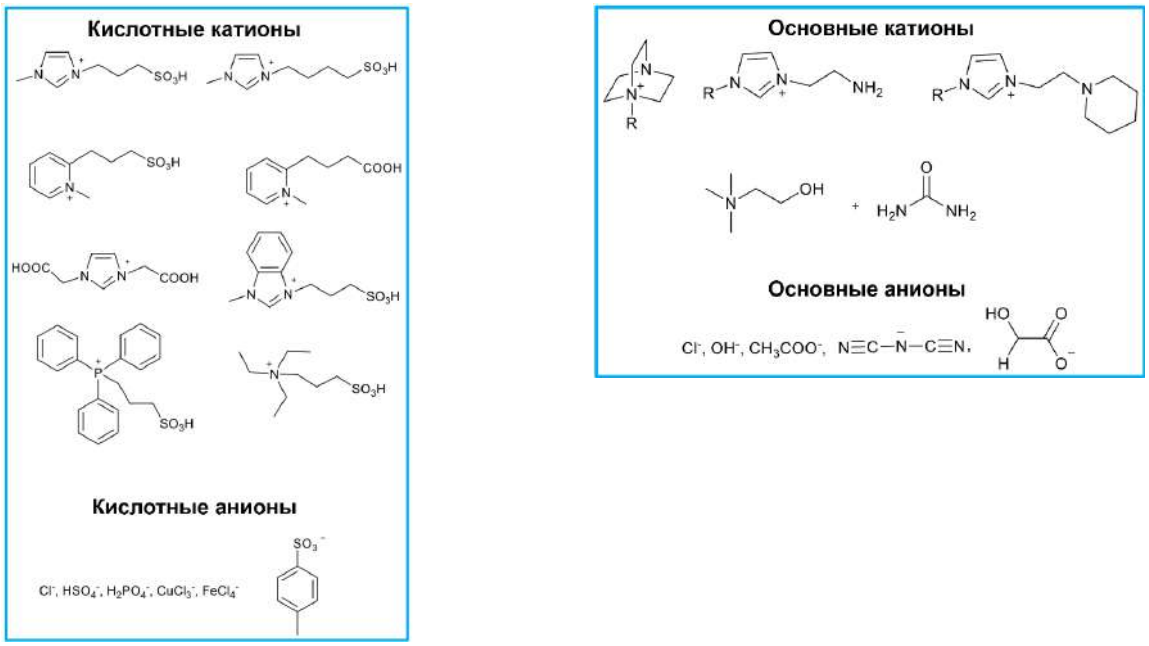


Рисунок 5. Примеры ионов в составе основных и кислотных ИЖ [2].

Нейтральными называют все остальные ИЖ, которые в отсутствие сильных кислот и оснований не проявляют выраженных кислотно-основных свойств. В них алкильные фрагменты в составе катионов не имеют функциональных групп, а анионы, как правило, симметричны ($[PF_6]^-$, TFSI). Такие ИЖ характеризуются более слабыми межионными взаимодействиями [32]. Стоит отметить, что протон в имидазолиевом кольце в положении C_2 проявляет слабые кислотные свойства и может способствовать протеканию химических реакций в среде ИЖ [48].

Металлсодержащие ионные жидкости

Этот класс ИЖ представляет собой расплавы солей металлсодержащих анионов ($[AlCl_4]^-$, $[Al_2Br_7]^-$, $[CuCl_3]^-$, $[FeCl_4]^-$, $[SnCl_3]^-$, $[AuCl_4]^-$ и т.д.). Известны металлсодержащие ИЖ, имеющие в своем составе катионы на основе ферроцена [49].

Наличие в составе ИЖ парамагнитных ионов ($[FeCl_4]^-$, $[GdCl_6]^-$, $[CoCl_4]^-$, $[MnCl_4]^-$) обеспечивает возможность получения жидкостей с магнитными свойствами, которые можно отделять от других компонентов жидкофазной системы с помощью постоянного магнита [50] (рис. 6).

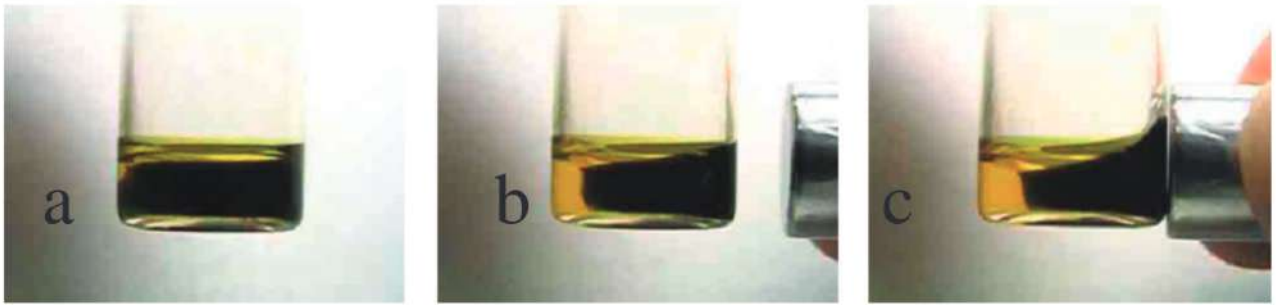


Рисунок 6. Магнитное разделение [C_4MIm][$FeCl_4$] и воды: (**a**) смесь ИЖ и воды (**b**,**c**) отделение магнитной ИЖ с помощью неодимового магнита [51].

Целеспецифичные ионные жидкости (task-specific ionic liquids, TSIL)

К этому типу относят ИЖ, состав которых был специально подобран для реализации конкретного химического или химико-биологического процесса – энантиоселективного катализа [52, 53], сорбции газов [54], экстракции переходных металлов [55] и др.

Хрестоматийным примером TSIL является рутенийсодержащая фосфониевая ИЖ [55] – гетерогенный катализатор циклоприсоединения диенов. Использование рутенийсодержащего катализатора в форме ИЖ позволило практически полностью исключить его потери в ходе реализации каталитического процесса и обеспечить эффективное повторное использование [56].

Целеспецифичные ИЖ обычно показывают крайне высокую эффективность, но обладают сложной структурой (разветвленные заместители при ароматическом цикле, обилие функциональных групп). Их синтез весьма сложен, а стоимость таких веществ крайне высока, что ограничивает их практическое применение.

Оптически активные ионные жидкости

Оптически активные ионные жидкости являются подклассом целеспецифичных ионных жидкостей и используются для реализации хиральной жидкостной хроматографии и стереоселективного синтеза (в т.ч. полимеров), а также для создания жидких кристаллов. Такие ИЖ имеют оптически активные центры в составе катиона или аниона (рис. 7). Хиральные ИЖ отличаются сложностью синтеза [2, 57].

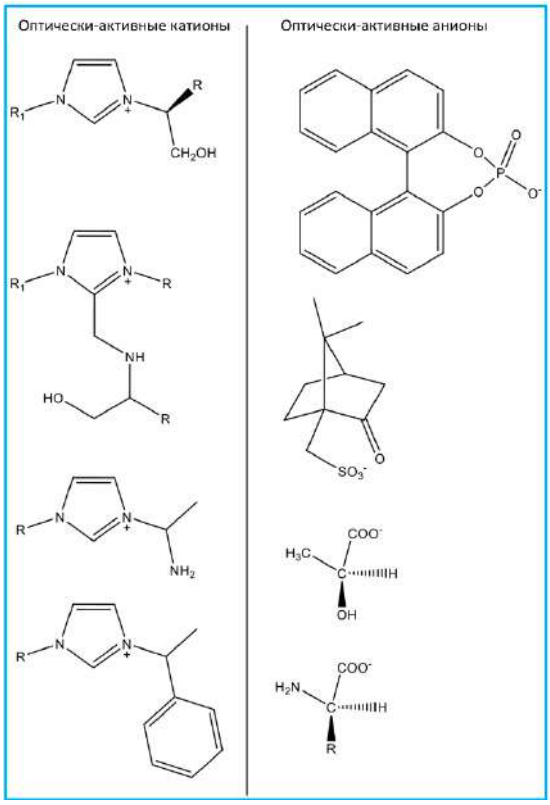


Рисунок 7. Примеры оптически активных катионов и анионов в составе ионных жидкостей [2].

Высокоэнергетические ионные жидкости

Пренебрежимо малое давление насыщенного пара и высокая термическая стабильность делают ИЖ привлекательной платформой для создания устойчивых к спонтанной детонации высокоэнергетических веществ, например, взрывчатых веществ и монотоплив (в их состав входит и восстановитель, и окислитель). Такие ИЖ содержат большое количество атомов азота (в составе пиразолового, триазолового, тетразолового гетероциклов, -NO_2, N_3, CN, гуанидиновой групп т.д.) [2, 32].

Ионные жидкости с изменяемой полярностью

К этой группе относятся вещества, которые могут легко переходить из ионной формы в недиссоциированную (например, из аммониевой соли во вторичный амин), например в результате взаимодействия с углекислым газом [58].

$$NHR_2 \overset{+CO_2}{\Longleftrightarrow} \underset{\text{Карбаминовая к}-\text{та}}{R_2NCOOH} \overset{+NHR_2}{\longleftrightarrow} \underset{\text{Карбаматная соль}}{[R_2NH_2][R_2NCOO]} \qquad (1)$$

В частности, переход бикарбоната N,N-диметил-*n*-октиламина из ионной в недиссоциированную форму под действием CO_2 может быть использован в процессе экстракции и последующей реэкстракции двухвалентного кобальта из водных растворов с помощью этой ионной жидкости [59].

Биосовместимые ионные жидкости

Ионные жидкости, содержащие длинные алкильные заместители, обычно токсичны и практически не разлагаются в окружающей среде. К наиболее биосовместимым ИЖ относят вещества на основе холина (2-гидроксиэтилметиламмония), некоторых белков и полисахаридов [60].

Глубокие эвтектические растворители (deep-eutectic solvents, DES)

Следует особо упомянуть близкие по своим свойствам к ионным жидкостям глубокие эвтектические растворители, являющиеся двухкомпонентными смесями с низкой температурой эвтектики. Строго говоря, ранее упоминавшаяся (см. раздел 2.1.1.) смесь $[C_2MIm]Cl/AlCl_3$ является глубоким эвтектическим растворителем, т.к. температура ее плавления ниже комнатной (или 100°C). Для глубоких эвтектических растворителей разница $\Delta T_f = T_{lin} - T_e$ (рис. 8) между линейной комбинацией температур плавления индивидуальных компонентов T_{lin} и температурой плавления эвтектической смеси T_e может достигать сотен градусов.

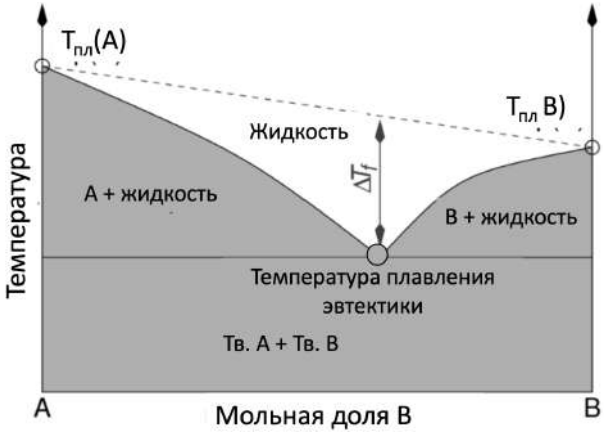


Рисунок 8. Фазовая диаграмма простейшей (фазы A и B не образуют твердых растворов.) двухкомпонентной системы с эвтектикой [61].

Обычно глубокие эвтектические растворители имеют состав $Cat^+X^- – zY$, где Cat^+X^- – соль четвертичного аммония или фосфония, Y – органическое вещество или соль металла. Водородные связи или донорно-акцепторные взаимодействия между компонентами способствуют делокализации заряда, снижают энергию кулоновского взаимодействия и приводят к понижению температуры плавления смеси. В обзоре Смитт и соавт. приведена классификация глубоких эвтектических растворителей на 4 группы (табл. 2) [61]. В первых двух группах делокализация заряда на катионе достигается за счет донорно-акцепторных взаимодействий со вторым компонентом (например, хлоридом металла), в третьей – за счет водородных связей с органическим соединением (спиртом, кислотой или амином). К четвертой группе относятся глубокие эвтектические растворители, содержащие неорганические катионы, в частности жидкие при комнатной температуре смеси $ZnCl_2$ с мочевиной, ацетамидом, этиленгликолем или 1,6-гександиолом [62].

Таблица 2. Классификация глубоких эвтектических растворителей [61]

Тип	Общая формула	Представители
Тип I	$Cat^+X^- – zMCl_x$	M = Zn, Sn, Fe, Al, Ga, In
Тип II	$Cat^+X^- – zMCl_x \cdot yH_2O$	M = Cr, Co, Cu, Ni, Fe
Тип III	$Cat^+X^- – zRZ$	Z = $CONH_2$, COOH, OH
Тип IV	$MCl_x + RZ \rightarrow MCl_{x-1}^+ \cdot RZ + MCl_{x+1}$	M = Al, Zn; Z = $CONH_2$, OH

По своим свойствам глубокие эвтектические растворители обычно уступают однокомпонентным ИЖ (на порядок более высокое давление насыщенного пара, относительно низкая электропроводность и термическая стабильность) [63]. В присутствии примесей (воды, соединений металлов, наночастиц и т.п.) может произойти фазовый распад системы и кристаллизация компонентов. Несмотря на это, глубокие эвтектические растворители обладают важным преимуществом: они могут быть легко получены смешением доступных веществ, например, хлорида холина (ChCl) и сахаров, мочевины, органических кислот (малоновой, уксусной, молочной), многоатомных спиртов и т.д. Это обеспечивает низкую стоимость и высокую биосовместимость таких смесей [64, 65, 66].[1]

Полиионные жидкости

Полиионные жидкости являются ионными олигомерными или полимерными соединениями. Они находят применение в качестве электролитов в составе топливных ячеек, солнечных батарей, химических источников тока, суперконденсаторов, а также для создания сенсоров, электропроводящих связующих, ингибиторов коррозии, диспергирующих добавок и стабилизаторов [67].

Примером полиионных жидкостей являются соли N-(2-(диметиламино)этил)метакрилата (DMAEMA) и органических кислот (уксусной, масляной, олеиновой, октановой, бензойной и т.д.), синтезируемые по схеме 1 [68].

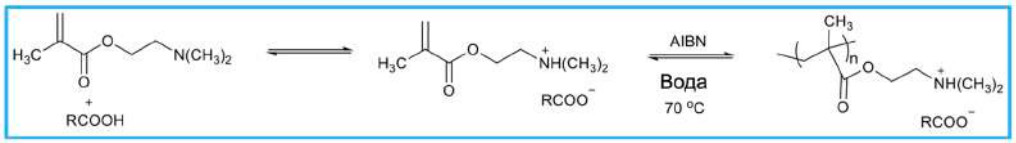


Схема 1. Свободнорадикальная полимеризация DMAEMA и органических кислот в полиионную жидкость [68].

Полиионные жидкости могут быть получены и иными способами, в частности, заменой аниона в поли(диаллилдиметиламмоний) хлориде (коммерчески доступная ИЖ). Другой способ состоит в полимеризации диаллилдиметиламониевых ИЖ, содержащих те или иные анионы.

[1] Для оценки масштаба: по данным библиографической базы dimension.ai в 2024 г. опубликовано ~3 000 статей, посвященных глубоким эвтектическим растворителям, и ~7 000, посвященным однокомпонентным ИЖ.

Полученные таким образом полиионные жидкости могут быть использованы в качестве электролита в твердотельных Li-ионных батареях [69].

Химически иммобилизованные ионные жидкости (supported ionic liquids, SIL)

К этому классу относятся ИЖ, химически иммобилизованные на какой-либо матрице (полимере, металлорганическом каркасе, оксиде кремния). Хотя такие вещества и не являются жидкими, их обычно относят к особому подтипу ИЖ [2, 32] из-за ионного строения, высокой электропроводности, сорбционной и каталитической активности. При этом такие композиты лишены недостатков классических ИЖ: текучести, растворимости и высокой адгезии к твердым поверхностям.

Примером такой композитной ИЖ является гидросульфат N-(3-силилпропил)-имидазолия, химически иммобилизованный на оксиде кремния (рис. 9), показавший высокую каталитическую активность и возможность повторного использования при одностадийном синтезе α-аминонитрилов при комнатной температуре [70].

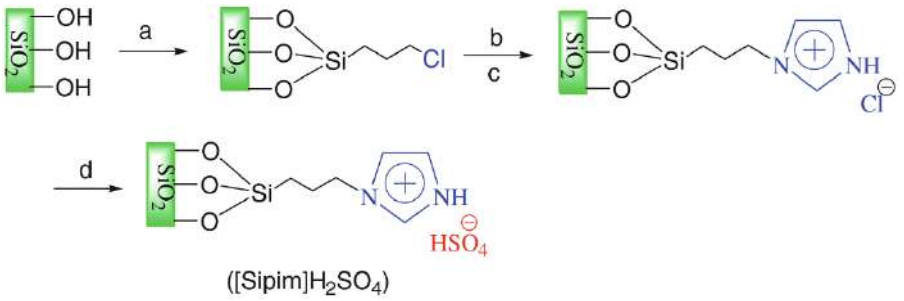


Рисунок 9. Схема синтеза гидросульфата N-(3-силилпропилмидазолия), химически иммобилизованного на SiO_2 [70].

Мегерт и соавт. провели химическую иммобилизацию родийсодержащей ИЖ на кремнийоксидном носителе и получили композитный Rh-IL-SiO_2 катализатор гидроформилирования с возможностью повторного использования [71]. Сингх и Дфепе продемонстрировали подход, основанный на согелировании ИЖ, 3-хлоропропилтриметоксисилана и тетраэтоксисилана для получения композита с однородно расположенными на поверхности брёнстедовскими кислотными центрами – катализаторами деполимеризации лигнина [72].

2.1.4. Пространственная структура ионных жидкостей

Для ионных жидкостей характерно наличие определенной пространственной структуры, обусловленной кулоновскими и ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями между составляющими их ионами. Пространственная структура ИЖ определяет их реологические свойства, температуру фазовых переходов, электропроводность, каталитическую активность и способность растворять другие вещества [73, 74, 75, 76, 77].

В структуре ионных жидкостей обычно выделяют три характерных типа упорядочения. Малым корреляционным длинам ($d < 3$ Å) соответствует упорядочение, характеризующее среднее расстояние между соседними ионами в жидкости (K^+–A^- где K^+ – катион, а A^- – анион, соответственно). Упорядочение в этом диапазоне типично и для молекулярных жидкостей, где соответствует среднему расстоянию между соседними атомами. В области промежуточных корреляционных длин (3 Å < d < 10 Å) проявляется упорядочение, характеризующее среднее расстояние между одноименными зарядами (K^+–K^+, A^-–A^-). На больших масштабах ($d > 10$ Å) наблюдается третий тип упорядочения, вызванный наличием в структуре ИЖ как полярных (ионы), так и неполярных (длинные алкильные заместители) фрагментов [78]. На кривых рассеяния ионных жидкостей структурные упорядочения проявляются в виде характерных широких пиков (рис. 10, 11). Эти пики имеют устоявшуюся англоязычную номенклатуру: CP (contact peak, пик упорядочения соседних разноименных зарядов), COP (charge-ordering peak, пик упорядочения чередующихся – катион-анион-катион и анион-катион-анион – зарядов) и PNP (polar-nonpolar peak, пик полярного-аполярного упорядочения). Получить информацию о мезоструктуре ИЖ можно при помощи методов широко- и малоуглового рассеяния рентгеновского и нейтронного излучения (рис. 10), при этом результаты обычно представляют в метрике обратного пространства, q ($q = 2\pi/d$).

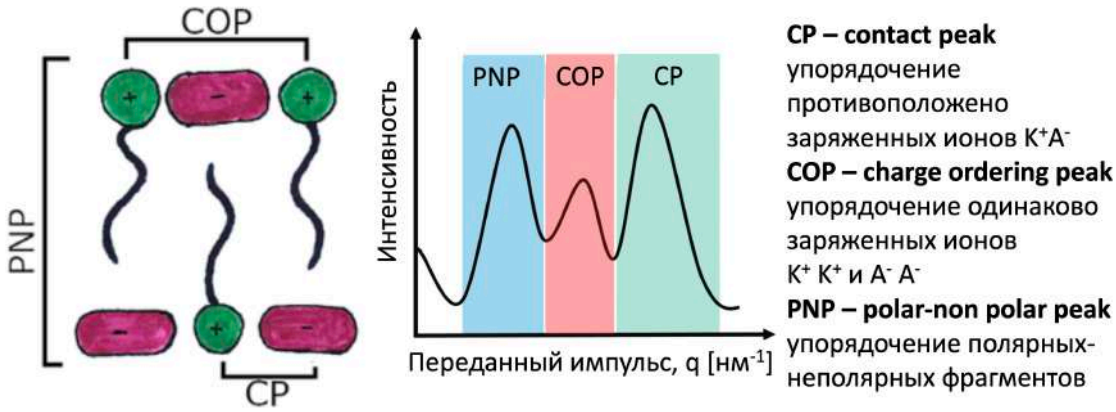


Рисунок 10. Мезоструктура ионных жидкостей [77, 79].

Наиболее подробно изучено упорядочение полярных и неполярных фрагментов в структуре ИЖ (PNP-упорядочение). Так, Бернандес и соавт. [74] провели расчет структуры различных имидазолиевых ИЖ [C_nC_nIm][TSFI] и сопоставили теоретические кривые рассеяния для расчетных структур с экспериментальными данными (рис. 11). Было показано, что максимум на кривых рассеяния в области малых q действительно связан с упорядочением полярных и неполярных фрагментов в структуре ИЖ, при этом он наблюдается только для жидкостей с достаточно длинной алкильной цепью ($\geq C_6$) в составе катиона. При меньшей длине полярное-аполярное упорядочение энергетически невыгодно, и соответствующий максимум на кривых рассеяния отсутствует.

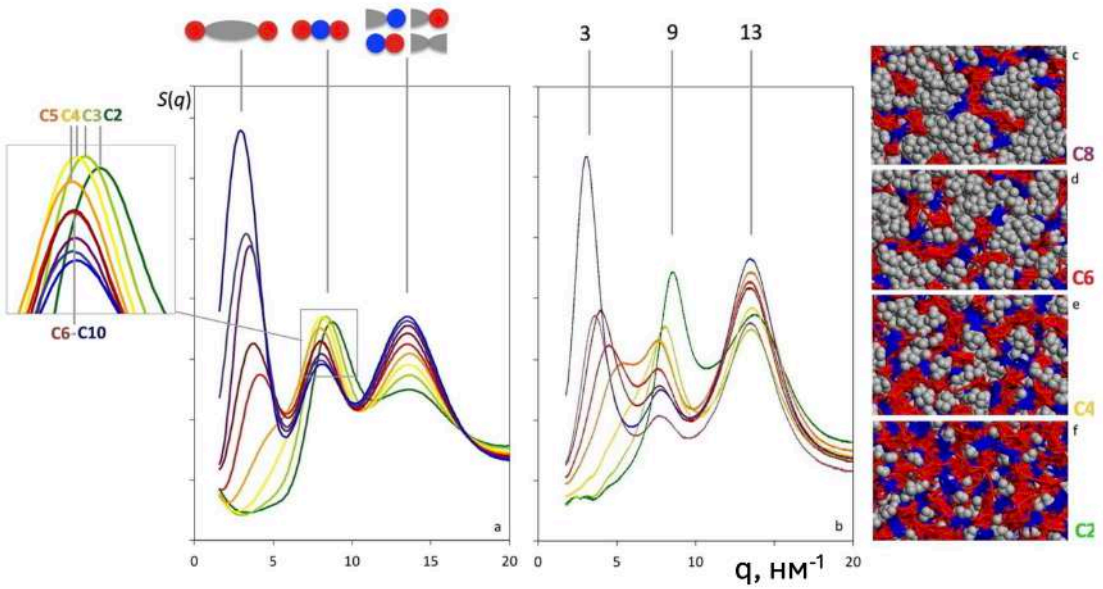


Рисунок 11. Результаты анализа структуры гомологов [C_nC_nIm][TFSI]. (a) Рассчитанные кривые МУРР; (b) экспериментальные данные; (c-f) Результаты моделирования структуры ИЖ методом молекулярной динамики (синие сферы – катионы, красные – анионы, серые – алкильные цепочки) [74].

В обзоре [75] представлен систематический анализ влияния состава ИЖ на их структуру. Показано, что для имидазолиевых ИЖ [C_nC_mIm][TFSI] с симметричными катионами (n = m) интенсивность пика полярного-аполярного упорядочения (PNP) выше, чем для ИЖ с асимметричными катионами, а длина соответствующих корреляций меньше (d_{C7C1Im} = 17.0 Å, d_{C4C4Im} = 10.8 Å). При введении в алкильный заместитель полярных фрагментов (в частности, терминальных -OH и -OEt групп) максимум в области малых *q* (больших *d*) не наблюдался, что дополнительно подтверждало его природу, обусловленную упорядочения полярных и неполярных фрагментов [80]. Пространственная структура ИЖ может иметь и иные типы упорядочения. Например, в структуре ИЖ, содержащих малополярные перфторалкильные фрагменты, может наблюдаться сегрегация на высокополярные, малополярные и неполярные области [81].

2.1.5. Получение ионных жидкостей

Синтез ионных жидкостей чаще всего осуществляют посредством двухстадийного процесса, включающего в себя получение соли, содержащей четвертичный атом азота или фосфора, с последующей заменой противоиона на целевой (схема 2) [2]. В качестве примера можно привести синтез нитрата этиламмония добавлением азотной кислоты к охлажденному раствору этиламина. Избыток этиламина, оставшийся после реакции, удаляется путем выдерживания реакционной смеси при 60°C в вакууме [82]. Следует отметить, что при использовании аминов с высокой молекулярной массой удаление непрореагировавших исходных веществ представляет собой сложную задачу, требующую применения специализированных

методов разделения. Аналогичный методический подход может быть использован для синтеза широкого спектра других ионных жидкостей, солей четвертичного аммония и фосфония. Альтернативный способ синтеза включает в себя алкилирование с использованием галогеналканов [32].



Схема. 2. Типичная схема синтеза ионных жидкостей [32].

Далее в полученном четвертичном основании (или соли) необходимо заменить анион на желаемый. Это может быть сделано либо путем непосредственного взаимодействия галогенида четвертичной соли аммония ([NR_3R'][X]) с кислотами Льюиса, либо путем анионного обмена. Получение солей имидазолия обычно проводят путем замены аниона в соответствующем хлориде (например, [C_4MIm]Cl). Первый способ приводит к получению кислотных по Льюису ИЖ, которые в то же время весьма склонны к гидролизу. В связи с этим, для синтеза ИЖ чаще всего используют реакции ионного обмена, например, с солью одновалентного металла:

$$AgBF_4 + [C_2MIm]I \rightarrow [C_2MIm][BF_4] + AgI\downarrow \qquad (2)$$

Типичные реагенты, используемые для получения ИЖ методом ионного обмена, приведены в табл. 3.

Таблица 3. Типичные реагенты, используемые для синтеза ИЖ методом ионного обмена [2]

Анион	Реагент	Анион	Реагент	Анион	Реагент
$[N(CN)_2]$	$NaN(CN)_2$, $AgN(CN)_2$	$[CF_3SO_3]$	$CF_3SO_3CH_3$, $NH_4CF_3SO_3$	$[(CF_3SO_2)_2N]$	$Li(CF_3SO_2)_2N$
[SCN]	NaSCN	$[CH_3CO_2]$	$AgCH_3CO_2$	$[CB_{11}H_{12}]$	$AgCB_{11}H_{12}$
$[BF_4]$	HBF_4, NH_4BF_4,$NaBF_4$	$[CF_3CO_2]$	$AgCF_3SO_2$	$[AuCl_4]$	$HAuCl_4$
$[PF_6]$	HPF_6	$[CF_3(CF_3)_3CO_2]$	$KCF_3(CF_3)_3CO_2$		

Помимо реакций ионного обмена используют реакции нейтрализации, например, взаимодействие водного раствора амина (или четвертичного аммониевого основания) с соответствующей кислотой. Единственным побочным продуктом таких реакций является вода, которую затем отгоняют в вакууме. ИЖ, содержащие комплексные анионы ($[FeCl_4]^-$, $[AuCl_4]^-$)

обычно получают прямым взаимодействием соответствующего органического галогенида с неорганической солью [83].

Для синтеза ИЖ используют различные подходы “мягкой химии”. Так, микроволновой синтез позволяет получать $[C_nMIm]Cl$ без использования дополнительных растворителей с выходом >70% за 2 минуты [84]. Синтез в микроволновом поле использовали для получения хиральных [85] и аминокислотных ИЖ [86]. Синтез ИЖ под действием ультразвука показывает особую эффективность при взаимодействии двух несмешивающихся жидкофазных реагентов [87].

2.1.6. Области применения ионных жидкостей

Уникальные свойства ионных жидкостей делают их важными веществами для широкого спектра применений как в лаборатории, так и в промышленности:

Электрохимические применения

Высокая ионная проводимость, широкое электрохимическое окно стабильности (разница между величиной потенциалов окисления и восстановления), термическая стабильность и широкий диапазон температур существования в жидком состоянии обеспечивают востребованность ионных жидкостей в электрохимии. Электрохимические процессы, протекающие на границе раздела ИЖ/электрод (диффузия ионов и процессы переноса электронов) определяют эффективность использования ИЖ в каждом конкретном приложении. Электрохимические свойства ИЖ зависят от их электропроводности, поляризуемости и размера ионов, типа межмолекулярных взаимодействий и реакций, протекающих на границе раздела ИЖ/электрод. Наиболее часто ИЖ используются в электрохимии для реализации следующих задач:

Электроосаждение

Электроосаждение металлов из растворов солей в легкоплавких ИЖ может протекать при комнатной температуре [88]. Впервые электроосаждение ионов лития (а также Fe и Nd) из ИЖ было проведено в 1985 году [89]. Для этого к ИЖ на основе хлорида алюминия было добавлено эквивалентное количество LiCl, после чего был проведен процесс электроосаждения лития на вольфрамовый, стеклоуглеродный или алюминиевый электроды. В целом, для электроосаждения нецелесообразно использовать ИЖ, являющиеся кислотами Льюиса, поскольку они способны вызывать коррозию электродов и электроосаждаемых покрытий. Электроосаждением из растворов в ИЖ можно получить широкий набор металлических покрытий на основе Ga, In, Sn, Sb, Te, Co, Cu, Zn и т.д. [88].

Электрохимический органический синтез

Электропроводность и электрохимическая стабильность ИЖ позволяют использовать их в качестве электролита при проведении электрохимического синтеза. В качестве примеров можно привести реакцию циклоприсоединения CO_2 к эпоксидам [90, 91], реакцию Анри, позволяющую получать нитроспирты с высоким выходом в мягких условиях [90], а также синтез электропроводящих полимеров – полианилина [92], полипиррола [93] или политиофенов [94].

Электрокаталитические процессы

Использование ИЖ в электрокаталитических реакциях в качестве растворителя или модификатора поверхности позволяет управлять селективностью, активностью и стабильностью катализатора. Так, применение $[C_4MIm][BF_4]$ в качестве электролита в реакции окисления водорода позволяет достичь в три раза большего обменного тока для электрокатализаторов на основе переходных металлов (молибдена) по сравнению с наиболее эффективным в этом процессе электрокатализатором на основе дорогостоящей платины [95]. Эта же ИЖ явилась селективным электрохимическим катализатором окисления бензилового спирта до бензальдегида на платиновом электроде [96]. Описано эффективное электрохимическое превращение фенола и 3-трет-бутилфенола в фенилтрифлат в среде $[C_2MIm][TFSI]$ [97].

Высокая вязкость ИЖ позволяет использовать их в качестве проводящего связующего в электродах на основе угольных паст [98] или в качестве проводящей подложки для электрокатализаторов на основе металлических наночастиц [99].

Растворители и катализаторы

Нелетучесть и высокие сольватирующие свойства делают ионные жидкости альтернативой традиционным летучим молекулярным растворителям в органическом синтезе. Ионные жидкости часто называют «зелеными растворителями» [1] за их минимальный расход в технологических процессах и возможность повторного использования, а также «дизайнерскими растворителями» [100] за возможность подбора нужной ИЖ из широкого набора ($\sim 10^{12}$) [4].

Ионные жидкости как растворители в органическом синтезе

Органический синтез в ионных жидкостях изучен достаточно подробно. Обычно реакции в ионных жидкостях и сильно полярных растворителях протекают аналогичным образом. Однако, иногда проявляются специфичные эффекты, характерные для ионных жидкостей. Классическим примером специфичных сольватирующих свойств ИЖ является реакция дедиазотирования фенилдиазониевого катиона [101]. В этой реакции TFSI анион, обычно не обладающий нуклеофильными свойствами, взаимодействует с фенилдиазонием гораздо активнее, чем содержащийся в реакционной системе нуклеофильный бромид-ион.

Нуклеофильность бромид-иона оказывается понижена за счет взаимодействия с катионами ИЖ и формирования водородных связей.

Обнаружено, что реакции Бейлиса-Хиллмана (присоединение активированного алкена и альдегида) протекает в $[C_4MIM][PF_6]$ в 33 раза быстрее, чем в ацетонитриле, хотя и с умеренным выходом (14–72%) [102]. Относительно низкий выход целевого продукта связан с тем, что протон в C_2 положении имидазолиевого кольца легко отщепляется в присутствии оснований типа триэтиленамина, что приводит к образованию карбенов [103]. Такие карбены реагируют с альдегидом, приводя к образованию побочных продуктов. Повысить выход до 99% можно за счет использования более инертных пиридиниевых ($[C_2Py][PF_6]$) и 2,3-диметилимидазолиевых ИЖ [104].

Известны примеры использования ИЖ для коммерческого органического синтеза – реакция Соногаширы (кросс-сочетание винил- и арилгалогенидов с терминальными алкинами) в присутствии тетраалкилфосфониевых ИЖ в технологическом процессе, разработанном компанией Central Glass Company; технологический процесс, разработанный компанией Eli Lilly & Co, в котором деметилирование ариловых эфиров проводится при участии ИЖ $[C_6Py]Cl$, где хлорид-ион выступает в роли нуклеофила [101].

Ионные жидкости как растворители для неорганического синтеза

Ионные жидкости используют для синтеза неорганических материалов — наночастиц металлов, пористых структур (цеолитов, мезопористого оксида кремния, металл-органических каркасов). Интерес к ИЖ в неорганическом синтезе объясняется их способностью взаимодействовать с заряженными поверхностями зародышей наночастиц. За счет этого и невысокого поверхностного натяжения и высокой вязкости ИЖ оказывают существенное влияние на процессы зародышеобразования и роста наночастиц, выступая при синтезе одновременно растворителем и стабилизатором [105, 106]. В ряде случаев пространственная структура ИЖ может выступать в качестве темплата при формировании наноструктур [107]. На размер и морфологию получаемых наночастиц оказывает влияние наличие в структуре ИЖ длинных алкильных фрагментов [108]. Для синтеза наночастиц с заданной морфологией используют ИЖ, функционализованные, например, тиольными группами [109]. Сорбция ИЖ на поверхности зародышей твердой фазы стабилизирует кристаллографические плоскости с высокой поверхностной энергией, замедляя рост зародышей по соответствующим направлениям. Такой подход реализован при получении микропирамид гексагонального ZnO (рис. 12) [110]. ИЖ могут использоваться одновременно в качестве негорючего растворителя и структурообразующего темплата в сольвотермальных процессах синтеза цеолитов и мезопористого оксида кремния [101, 111, 112].

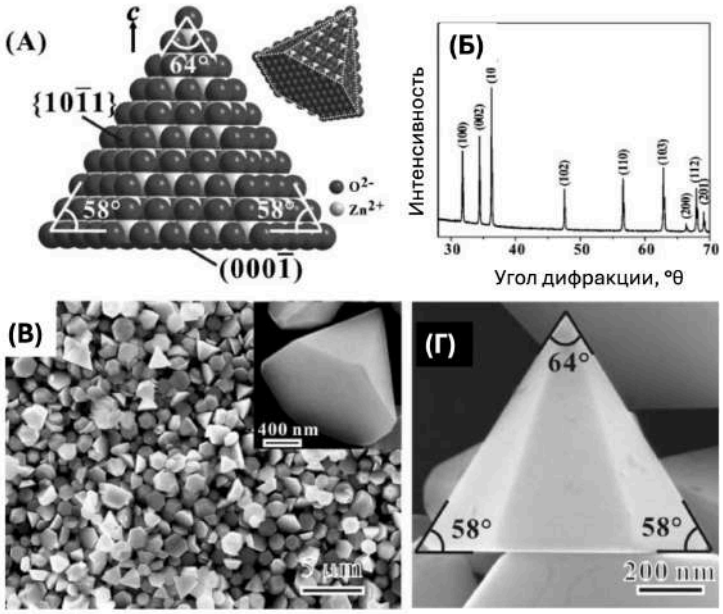


Рисунок 12. (а) Схематическое представление микропирамид *h*-ZnO, полученных в среде ИЖ (олеата триоктиламмония), (б) порошковая дифрактограмма полученных частиц. (в,г) Изображения РЭМ полученных микропирамид [110].

Ионные жидкости как катализаторы органических реакций

Кислотные (по Брёнстеду или по Льюису) ИЖ находят широкое применение в качестве катализаторов таких реакций как перегруппировка по Бекману, ассиметричная альдольная конденсация, аза-реакция Михаэля, реакция Прина, синтез халькоценов, фурфуролов, и т.д. [113].

Основные функционализированные ИЖ используются в качестве катализаторов реакций Анри, реакции присоединения по Михаэлю, альдольной конденсации, в синтезе хинолина, реакциях конденсации карбонилов с гидроксиламином и т.д. [47, 113].

Так, Ху и соавт. разработали экологичный метод реализации реакции Михаэля (присоединение аминов к α,β-ненасыщенным карбонильным производным) в мягких условиях в присутствии основной ИЖ [C_4MIm]OH как возобновляемого катализатора и, одновременно, реакционной среды [114]. Продукты реакции можно было отгонять напрямую из раствора в ИЖ, что сделало процесс пригодным для крупномасштабного синтеза без применения других органических растворителей.

Аналитическая химия

Ионные жидкости используют для проведения высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), в качестве буферных неводных электролитов для электрофореза, а также в спектрометрическом анализе [32]. Так, пропитанный ионными жидкостями силикагель часто используется в качестве стационарной фазы при проведении ВЭЖХ для разделения спиртов, эпоксидов, диолов и ацилированных аминов. Хиральные ИЖ могут обеспечить

стереоселективное разделение в газовой хроматографии. Из-за своей нелетучести и высокой стабильности ИЖ привлекательны для использования в сенсорных материалах, особенно при высоких давлениях и температурах. ИЖ могут применяться в качестве матриц для матрично-активированной лазерной десорбции-ионизации (MALDI). [115].

Химическая инженерия

Высокая термическая стабильность, относительно невысокая вязкость при повышенной температуре, высокие теплопроводность и теплоемкость, широкий диапазон температур нахождения в жидком состоянии делают ионные жидкости привлекательными теплоносителями. Так, например, теплоносители в системах аккумулирования энергии на основе солнечных параболических зеркал должны обладать следующими качествами: термической стабильностью, температурой кристаллизации ниже 0°C и низкой летучестью. ИЖ $[C_1C_2Im][BF_4]$ оказалась первым органическим соединением, удовлетворяющими этим требованиям. По сравнению с традиционными теплоносителями, эта ИЖ обладала большей термической стабильностью при сопоставимой теплоемкости [116].

Нелетучесть и высокая термическая стабильность позволяют использовать ИЖ в качестве смазок для различных пар трения (сталь-сталь, сталь-медь, сталь-SiO_2). ИЖ могут быть использованы для разделения азеотропных и близкокипящих смесей (этанол-вода, ацетон-вода, ТГФ-вода, уксусная кислота-вода и т.д.) за счет лучшего удержания одного из компонентов смеси. Тем не менее, подобные области применения ИЖ всё ещё недостаточно проработаны [14].

Ионные жидкости могут быть использованы как добавки, улучшающие эксплуатационные характеристики материалов, например, вводиться в качестве пластификаторов полимеров (ПВХ и ПММА). Для этих целей обычно используют относительно дешевые неимидазолиевые ИЖ и глубокие эвтектические растворители. Так, компания 3M использует ИЖ как антистатические добавки, а Evonik – как стабилизатор водных пигментов [117].

Несмотря на возможность использования ионных жидкостей для широкого круга применений, в реальности наиболее значимо применение ИЖ в экстракционных технологиях. Применение ИЖ в экстракции подробно изучено как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения [4, 117] и требует отдельного обсуждения.

2.1.7. Ионные жидкости в экстракционных технологиях

Одним из наиболее привлекательных практических применений ионных жидкостей является возможность их использования в экстракционных системах [32, 117, 118]. В ходе экстракции ИЖ обычно выступает в роли несмешивающегося с экстракционным раствором

экстрагента, обладающего большим сродством к целевому компоненту. При этом экстрагенты на основе ИЖ отличаются повышенной химической и термической стабильностью, а также нелетучестью. После проведения экстракции две фазы разделяют и проводят реэкстракцию целевого компонента из ИЖ. По сравнению с молекулярными растворителями использование ИЖ позволяет проводить извлечение и разделение веществ в менее жестких условиях, при этом обеспечивает повышенную селективность и эффективность. Важно, что экстрагенты на основе ионных жидкостей пригодны для многократного использования. Многообразие ионных жидкостей позволяет подобрать ИЖ, наиболее подходящую к конкретному технологическому процессу по своим экстракционным свойствам (стабильности, эффективности экстракции, простоте отделения от фазы экстракта, экономическим параметрам).

Особенно интересна возможность создания экстрагентов на основе бифункциональных ионных жидкостей, то есть ИЖ, способных экстрагировать целевой компонент как по катионообменному, так и по анионообменному механизму. Типичным примером бифункциональных ИЖ являются органофосфаты четвертичного аммония [119] или фосфония [120], их использование позволяет значительно (вплоть до нескольких порядков) повысить эффективность процессов экстракции и разделения [121].

Экстракция органических соединений ионными жидкостями

Ионные жидкости широко используются для извлечения биологически активных веществ из природного сырья [32]. Различают твердо-жидкостную и жидкость-жидкостную экстракцию.

Твердо-жидкостная экстракция реализуется, в частности, при экстракции из твердой биомассы. Так, в 2007 г. Ду и соавт. успешно провели твердо-жидкостную экстракцию транс-ресвератрола из растений при помощи [C_4MIm][Br] [122]. Эта работа вызвала большое внимание к разделению и экстракции природных соединений, таких как лигнаны, сапонины, алкалоиды, терпеноиды, фенолы, флавоноиды и т.д., с использованием либо индивидуальных ИЖ, либо их водных или спиртовых растворов [123]. Твердо-жидкостная экстракция может быть дополнена воздействием ультразвука или микроволнового излучения для повышения скорости процесса и снижения количества используемого экстрагента.

Извлечение ценных природных веществ из твердой биомассы обычно приводит к получению целевого продукта, загрязненного множеством побочных соединений. Чтобы этого избежать, применяют жидкость-жидкостную экстракцию целевых компонентов из первичного экстракта. Для экстракции биологических веществ применяют умеренно гидрофильные ИЖ,

которые (вместе с сорастворителем) позволяют добиться расслоения раствора на две водные фазы, одна из которых обогащена ИЖ и экстрагируемым веществом [32].

Ионные жидкости для экстракции ионов металлов

Ионные жидкости активно применяются для экстракции ионов металлов [118]. Наиболее изучена экстракция лития, щелочных металлов, тяжелых металлов, элементов платиновой группы и РЗЭ. В принципе, с использованием ионных жидкостей могут извлекаться ионы любых металлов от лития до трансурановых элементов [124]. В некоторых системах применение ИЖ может увеличить эффективность экстракции на несколько порядков по сравнению с молекулярными органическими растворителями [125]. Однако, высокая стоимость ИЖ оправдывает их коммерческое использование лишь для высокоэффективной (>99%) экстракции дорогостоящих элементов (металлов платиновой группы, индия, РЗЭ) [126, 127].

Наиболее часто рассматривается экстракция ионов металлов ионными жидкостями – солями четвертичных аммониевых и фосфониевых оснований. Экстракционных процессы с участием таких ИЖ наиболее изучены, существуют коммерческие экстрагенты, производящиеся в большом объеме.

Экстракция металлов фосфониевыми ионными жидкостями

Наиболее известными экстрагентами на основе фосфониевых ИЖ являются Cyphos 101 (хлорид тригексил(тетрадецил)фосфония) и Cyphos 104 (бис(2,4,4-триметилпентил)фосфинат тригексил(тетрадецил)фосфония). Cyphos 104 позволяет количественно экстрагировать Ge(IV), In(III), Zn(II), Sn(II) из отходов электроники. Эффективность экстракции галлия с помощью Cyphos 104 достигает 99.8% [128], а индия, цинка и олова – 100, 98.9 и 100%, соответственно [129].

Для ионов индия известен механизм экстракции с помощью Cyphos 104 (3):

$$In^{3+}{}_{aq.} + 3Cl^{-}{}_{aq.} + 2[cat^{+}an^{-}]_{org} \leftrightarrow [InCl_3 \cdot 2cat^{+}an^{-}]_{org} \qquad (3)$$

где *cat* и *an* – катион и анион Cyphos 104, соответственно.

В работе [130] использовали смесь Cyphos 104 и $Д_2$ЭГФК (ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты), что позволило добиться количественной экстракции Eu^{III} из хлоридной среды. При этом индивидуальный Cyphos 104 показывал более высокую эффективность экстракции, чем индивидуальная $Д_2$ЭГФК, но меньшую эффективность разделения ионов РЗЭ (Y^{3+}, Ce^{3+}, Eu^{3+} и La^{3+}).

Раствор Cyphos 101 в толуоле оказался эффективным экстрагентом Au(III) из тиосульфатных растворов (извлечение 99%) [131], а индивидуальная Cyphos 101 обеспечила

количественное извлечение Pt(V) и Pd(II) из кислотных растворов продуктов переработки каталитических систем [132]. Смесь ИЖ [$P_{6.6.6.14}$][MA] и [$P_{6.6.6.14}$][NO_3], являющихся аналогами Cyphos 101 и содержащих тетра(2-этилгексил)малонат- и нитрат-ионы, соответственно, оказалась эффективным экстрагентом трехвалентных ионов РЗЭ из отходов переработки люминесцентных ламп и магнитов, обеспечив высокую степень разделения РЗЭ и переходных металлов [133].

В работе [134] был разработан непрерывный процесс селективного извлечения *d*-элементов, в частности Co(II), из сточных вод при помощи олеата тетраоктилфосфония, обеспечивший высокую эффективность и скорость извлечения (96% за 15 мин).

Аналог Cyphos 104, содержащий катион тетрабутилфосфония, был использован для извлечения лития. Эффективность экстракции оказалась намного выше по сравнению с бис(2,4,4-триметилпентил)фосфониевой кислотой (аналогичным неионным соединением): 94% против <5%, при этом ионная жидкость могла быть многократно использована [135].

Раствор ИЖ [$P_{6.6.6.14}$][hfac] (hfac – 1,1,1,5,5,5 – гексафторо-2,4-пентадионат) был использован для экстракции радионуклидов U(VI) , Pu(IV) , Am(III), а также Eu(III) из кислотной среды с возможностью полной (98–99%) и быстрой (15 мнут) реэкстракции ионов [136].

Ионные жидкости на основе четвертичных аммониевых соединений для экстракции металлов

Ионные жидкости – соли четвертичного аммония – обычно применяют для экстракции элементов V и VI группы, переходных элементов 4 периода, благородных, щелочных и редкоземельных металлов, а также других *d*-элементов. Эти ИЖ менее растворимы в воде, менее дороги и менее токсичны, чем наиболее распространенные имидазолиевые ИЖ. В то же время они достаточно вязки и часто требуют разбавления органическими растворителями [118].

Одной из самых распространенных ИЖ на основе соединений четвертичного аммония является Aliquat 336 (A336Cl, хлорид метилтриалкиламмония, где алкил – октил (80%) или децил (20%)). Эта ИЖ отличается стабильностью в широком диапазоне pH.

Ванг и соавт. [137] использовали растворенную в сульфированном керосине Aliquat 336 для количественного извлечения следовых количеств V^{5+} из водного раствора вольфрамата аммония. В другой работе Aliquat 336 использовали для экстракции Mo^{6+} в присутствии Al^{3+}, Cu^{2+} и Ni^{2+} [138].

В работе [139] была разработана технологическая карта разделения Al^{3+} и V^{5+} из растворенных в щавелевой кислоте ванадийсодержащих сланцев с использованием Aliquat 336,

растворенной в сульфированном керосине (Схема 3). Авторам удалось подобрать параметры системы для экстракции 99% ванадия за 3 минуты (фактор разделения $\beta(V^{5+}/Al^{3+}$ составлял 1200). Реэкстракция в 6 М HCl достигалась за 3 минуты, деградации ИЖ не наблюдали, прецизионного контроля параметров экстракции не требовалось. Предполагаемый механизм экстракции включал в себя анионообменную реакцию:

$$2[R_4N]Cl_{org.} + VO(C_2O_4)_2^{2-}{}_{aq.} \leftrightarrow [R_4N]_2[VO(C_2O_4)_2]_{org.} + 2\ Cl^-{}_{aq.} \quad (4)$$

Aliquat 336 (и её аналоги, содержащие другие анионы) могут быть использованы для извлечения элементов 4 периода и их отделения от РЗЭ (например, при переработке металлогидридных аккумуляторов, а также Nd-Fe-B и Sm-Co магнитов) [140].

Aliquat 336 используют для экстракции благородных металлов. Например, достигнута количественная экстракция Au^{3+}, Pt^{4+}, Pd^{6+} из 0.1 М раствора HCl за 5 минут [141]. При этом, используя галогенпроизводные А336, можно отделить ионы платины и палладия от золота [142].



Схема 3. Технологическая карта разделения V(V) и Al(III) из растворенных в щавельной кислоте ванадийсодерджащих сланцев [139].

Экстракция РЗЭ при помощи Aliquat 336 и её производных достаточно хорошо изучена, и в литературе существует множество примеров. Разработана математическая модель, описывающая процесс экстракции РЗЭ (Nd^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}) из хлоридных растворов при помощи соответствующего олеата [143]. Модифицирование Aliquat 336 с помощью Cyanex 272 (бис-

(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота) и $Д_2$ЭГФК позволило реализовать разделение Ce^{3+} и Ce^{4+} из растворов [144]. Бифункциональные ИЖ на основе А336 и $Д_2$ЭГФК или ди(2-этилгексил)ортофосфината показали удовлетворительную селективность в процессах разделения различных РЗЭ (β до 9.5), включая Tm, Er, Yb, Lu, Nd [145]. Высокую селективность по отношению к различным РЗЭ показала и ИЖ на основе А336 с октилфеноксиуксусной кислоты [146].

Бифункциональную ионную жидкость [A336][Cy272] (Cy272 – анион Cyanex 272), использовали для количественного извлечения Cu^{II} из раствора, содержащего другие двухвалентные металлы [147]. [A336][SCN] и [A336][NO_3] были использованы для селективного извлечения Co^{II} и Cu^{II} на фоне Sm^{III}. При этом нитратсодержащая ИЖ оказалась более стабильной в условиях проведения процесса (кислая среда и повышенная температура) [148].

Известны примеры ИЖ-экстрагентов на основе других аммониевых солей. Так коммерческая ИЖ на основе первичного амина (Primene JMT) использовалась для экстракции ионов индия [149]. ИЖ на основе тетрагексил- и тетраоктиламмония использовали для экстракции благородных металлов и разделения ионов золота и платины [150]. Четвертичные аммонийные соли $Д_2$ЭГФК использовали для экстракции лития [135]. Диоктилдигликомат тетраоктиламмония явился достаточно эффективным экстрагентом РЗЭ, причем для ряда лантан–иттербий эффективность экстракции возрастала от ~40 (La) до >90% (Yb) [151].

Экстракция металлов ионными жидкостями, содержащими гетероциклические катионы

Имидазолиевые ИЖ также используют в экстракционных процессах. Однако по сравнению с соединениями четвертичного аммония и фосфония, имидазолиевые ИЖ отличаются высокой стоимостью и токсичностью, и кроме того, в мягких условиях эффективность экстракции переходных металлов имидазолиевыми ИЖ достаточно низка.

В качестве примера можно привести работу, в которой при помощи [C_8MIm][BF_4] ионы Zn^{2+} и Cd^{2+} были отделены от Fe^{3+} и Cu^{2+} [152]. При этом использование [C_4MIm][PF_6] и [C_4MIm][TFSI] обеспечивает возможность разделения цинка и кадмия. В другой работе [153] имидазолиевые ИЖ различного состава были использованы для количественного удаления следовых количеств Zn^{2+} и Cu^{2+} из дизельного топлива. Имидазолиевые ИЖ, содержащие кетоновые группы, могут быть альтернативой летучему и легковоспламеняемому метилизобутилкетону для экстракции ионов Ta^{5+} [154] . Показана также возможность использования имидазолиевых ИЖ для разделения золота и платины [155], а также Pd^{2+}, Ru^{3+}, Rh^{3+} [156].

Известны экстрагенты металлов на основе ИЖ, содержащих другие гетероциклические катионы (пиридиний, пиперидиний, пирролидиний, морфолиний, бензилимидазолий и т.д.). Их основными преимуществами являются меньшая вязкость и низкая растворимость в воде по сравнению с солями четвертичного аммония. К примерам таких экстрагентов можно отнести ИЖ на основе оксима 1-(3-пиридил)ундекан-1-ана, позволившую провести извлечение ионов Pb^{II}, Cu^{2+} и Mo^{6+} [157, 158, 159]. ИЖ на основе катионов пиридиния, пирролидиния и пиперидиния с бис(трифторметилсульфонил)имид-анионом использовали для экстракции ионов благородных металлов из водных растворов [160]. ИЖ на основе бензимидазолия, содержащая TFSI анион, показала высокую эффективность и селективность при экстракцию золота из раствора с высоким содержанием фоновых ионов [161]. Описана экстракция актиноидов с помощью ИЖ на основе пиперидиния, морфолиния и пирролидиния, содержащих октилфосфит-анион [162]. Пиперидиниевые ИЖ также использовали для экстракции Ta^{5+} и V^{5+} [163].

Были разработаны экстракционные системы на основе ИЖ, нанесенных на твердофазный носитель (например, полимер или SiO_2), позволившие упростить отделение экстрагента от жидкофазного рафината. В качестве примеров можно отметить композит на основе [A336][MTBA] ($MTBA^-$ – 2-метилтиобензоат), иммобилизованной на подложке из альгинатного геля для экстракции Hg^{2+}, Pb^{2+} и Cu^{2+} [164]; а также Cyphos 101, иммобилизованную на частицах магнетита для экстракции Pt^{4+} и Pd^{2+} из раствора соединений платиновых металлов [165].

2.1.8. Недостатки ионных жидкостей

Существует обоснованная критика пригодности ионных жидкостей для реального практического использования.

Недавний (2023 г.) критический обзор Бинеманса и Джонса посвящен вопросу масштабирования экстракционных систем на основе ИЖ от лабораторных прототипов к промышленным гидрометаллургическим установкам [166]. Авторы отмечают, что к настоящему времени разработано и внедрено крайне ограниченное количество пилотных систем, что затрудняет выработку общих рекомендаций по масштабированию, а также указывают на наличие регуляторных сложностей при получении необходимых лицензий и разрешений. При этом авторы отмечают очень существенные химические и физико-химические ограничения практического использования ионных жидкостей.

Недостаточная стабильность в технологических процессах

Гидрометаллургические процессы обычно протекают с участием сильнокислых/сильнощелочных растворов с высокой ионной силой, часто при повышенной

температуре и/или под действием электрического тока. Химическая стабильность ИЖ в таких условиях может быть недостаточно высокой. Так, анионы $[BF_4]^-$ и $[PF_6]^-$, являющиеся компонентами многих ИЖ, подвержены гидролизу [167, 168], а анион TFSI может восстанавливаться уже при напряжении -2.0 В [169]. Катионы, входящие в состав ИЖ, также склонны к химическим превращениям, особенно в кислой или основной среде [170]. Для имидазолиевых ИЖ характерно отщепление C_2-протона уже в сравнительно мягких условиях с образованием неионных соединений (например, карбенов) [48]. Некоторые соединения могут катализировать разложение ИЖ. Например, пероксид водорода в присутствии ионов железа (III) [171]. В ходе экстракции ионов радиоактивных элементов возможно протекание радиолиза ИЖ [172]. Проблема стабильности ИЖ при реализации технологических процессов осложняется тем, что продукты их возможного разложения чрезвычайно сложно удалить из жидкости [166].

Высокая вязкость и возможность смешения с технологическими растворами

Как правило, вязкость ИЖ на 2–3 порядка выше, чем у молекулярных растворителей (вода, спирты). Кроме того, вязкость ИЖ может дополнительно возрастать после экстракции целевых веществ. Так, вязкость коммерческой фосфониевой ИЖ Cyphos 101 вырастает более чем в 8 раз после экстракции ионов Co(II) (>800 мПа·с при концентрации кобальта (II) в ИЖ 40 г/л) [173]. Высокая вязкость ИЖ затрудняет их перекачку и перемешивание, она негативно сказывается на скорости массопереноса и снижает скорость экстракционных процессов. Высокая вязкость ИЖ также затрудняет их отделение от твердых частиц, неизбежно появляющихся в промышленных процессах [166] и от жидкофазных рафинатов.

При реализации экстракционных процессов катион [174] или анион [175] ИЖ может переходить в фазу рафината, что усложняет очистку рафината и регенерацию ИЖ.

Наконец, ещё одна технологически важная проблема обусловлена амфифильной природой ионных жидкостей. Будучи подобны по строению ионогенным ПАВ, ИЖ склонны к формированию стабильных эмульсий с экстракционным раствором [176], что затрудняет отделение жидкофазного экстракта от рафината после окончания экстракции.

Высокая стоимость

Цена многих целеспецифичных ИЖ превышать $1000 за литр. Даже ИЖ, являющиеся продуктами крупнотоннажного производства, стоят значительно дороже ДМСО или ацетонитрила (порядка $1–10 за литр), которые, в свою очередь, считаются уже слишком дорогими для промышленной гидрометаллургии. Как правило, высокая стоимость ИЖ не считается значимой проблемой для их практического применения из-за возможности создания

технологических процессов с многократным использованием ИЖ. Однако, на практике, повторное использование ИЖ сопряжено с рядом трудностей.

Повторное использование и вторичная переработка

Поскольку ИЖ обладают крайне низким давлением пара, их невозможно очистить от нелетучих примесей методом перегонки (табл. 4). Для возвращения ИЖ в технологический цикл используют дополнительные стадии промывки водой или органическими растворителями, что неизбежно приводит к увеличению количества отходов, а также частичным потерям ИЖ.

Таблица 4. Методы очистки ИЖ [2]

Метод очистки	**Суть метода**	**Преимущества**	**Недостатки**
Дистилляция	Испарение летучих компонентов	Простота	Высокие затраты энергии
Кристаллизация	Кристаллизация ИЖ из растворов/расплавов	Высокая частота	Высокие затраты энергии
Мембранное разделение	Первапорация, электродиализ, мембранная фильтрация под давлением.	Селективное разделение, низкие энергозатраты	Необходимость регенерации мембран
Экстракция	Экстракция ИЖ с использованием органических растворителей, воды или СК CO_2.	Простота, экономичность	Требует специального оборудования, неполное разделение
Воздействие силового поля	Центрифугирование или магнитное разделение.	Простота, низкие энергозатраты	Низкий коэффициент очистки
Фазовое разделение	Добавление высаливающих веществ (солей, полисахаридов, CO_2) или разделение фаз под действием нагрева или охлаждения	Экономичность, скорость, масштабируемость	Требуется высокая концентрация реагентов

В обзоре Чена и Му [46] отнесение ионных жидкостей к «зеленым растворителям» ставится под вопрос, и приводятся серьезные аргументы против их экологичности. К наиболее существенным проблемам авторы относят упоминавшиеся выше обстоятельства – недостаточную стабильность, сложность очистки от примесей, высокую стоимость и сложность синтеза. Кроме того, авторы отметили и дополнительные недостатки.

Гигроскопичность и взаимодействие с воздухом

Ионные жидкости могут вступать во взаимодействие с газовой фазой, особенно при повышенных температурах, и окисляться. Ионные жидкости могут растворять компоненты газовой фазы (пары воды, кислород, азот, углекислый газ, SO_2, оксиды азота) [177]. Растворенный в ИЖ кислород снижает их термическую, электро- и фотохимическую стабильность. Примеси воды оказывают сильное влияние на физические и электрохимические

свойства ИЖ. Содержание воды в ионных жидкостях может достигать существенных величин (вплоть до 65 г H_2O /100 г ацетата диэтиламмония) [178], высокая гигроскопичность характерна даже для сравнительно гидрофобных ИЖ (например, $[C_4MIm][BF_4]$ при 81% отн. влажности и 25°C может растворять до 53 мол. % H_2O) [179]. Примеси воды могут приводить к гидролизу некоторых ИЖ (прежде всего, содержащих $[BF_4]^-$ и $[PF_6]^-$ анионы), усложнять регенерацию ИЖ, приводить к коррозии оборудования.

Кроме того, некоторые ИЖ (прежде всего глубокие эвтектические растворители) значимо испаряются при нагревании [46].

Возможность воспламенения

Ряд ионных жидкостей, прежде всего содержащих нитрат-ион, способны воспламеняться и даже взрываться при нагреве. Так, для $[C_1HIm][NO_3]$ и $[C_4HIm][NO_3]$ температуры детонации составляют, соответственно, 220 и 213°C [180]. Некоторые ИЖ могут самовоспламеняться при контакте с окислителями (например, оксидами азота) [181]. Кроме того, литературные данные обычно переоценивают термическую стабильность ИЖ, поскольку их термический анализ производят в инертной атмосфере. При нагревании на воздухе температура разложения ИЖ может оказаться существенно ниже.

Токсичность

Несмотря на большое количество исследований [43, 45], посвященных анализу токсичности ИЖ (измеренные LD_{50} для крыс находятся в диапазоне от 10 до 2500 мг/кг), механизмы их взаимодействия с живыми системами слабо изучены. В общем случае неизвестно как состав ИЖ влияет на их токсичность, которая может быть достаточно значимой. Совершенно неизвестна токсичность продуктов частичного разложения ИЖ и содержащих ИЖ отходов химических производств. При этом, из-за высокой химической стабильности разложение ИЖ в естественных природных условиях протекает очень медленно, что приводит к пролонгированной токсической нагрузке на окружающую среду.

Энергоемкость технологических процессов

Шестой принцип «зеленой химии» рекомендует проведение технологических процессов без дополнительного нагрева или охлаждения [182]. Как упомянуто выше, ионные жидкости часто обладают высокой вязкостью, затрудняющей их практическое применение. Для снижения вязкости ИЖ их приходится дополнительно нагревать.

Синтез многих ИЖ сопряжен с высокими затратами энергии, поскольку требует нагрева до 100°C [183] или охлаждения до –20°C [184]. Регенерация ИЖ также требует нагрева [185]. Эти обстоятельства делают технологические процессы с участием ИЖ энергозатратными.

Можно заключить, что несмотря на свои уникальные преимущества, ионные жидкости обладают рядом существенных недостатков, ограничивающих их использование на практике. Главным образом этим недостатки связаны с тем, что ИЖ являются вязкими, могут смешиваться с другими жидкостями, формировать с ними эмульсии и т.д. Кроме того, они отличаются высокой стоимостью и, зачастую, токсичностью.

В связи с этим, был разработан ряд рекомендаций по использованию ИЖ в технологических процессах [46]. В частности, рекомендуется использование недорогих, биогенных и биоразлагаемых прекурсоров для синтеза ИЖ; использование одностадийных методов синтеза; разработка новых целеспецифичных ИЖ и «умных» ИЖ с переключаемыми свойствами; использование ИЖ не в индивидуальном виде, а в виде растворов. Среди способов решения проблем, связанных с практическим использованием ИЖ, особенно перспективным представляется иммобилизация этих веществ на твердофазных пористых носителях, т.е. создание ионогелей.

2.2. Материалы на основе ионогелей

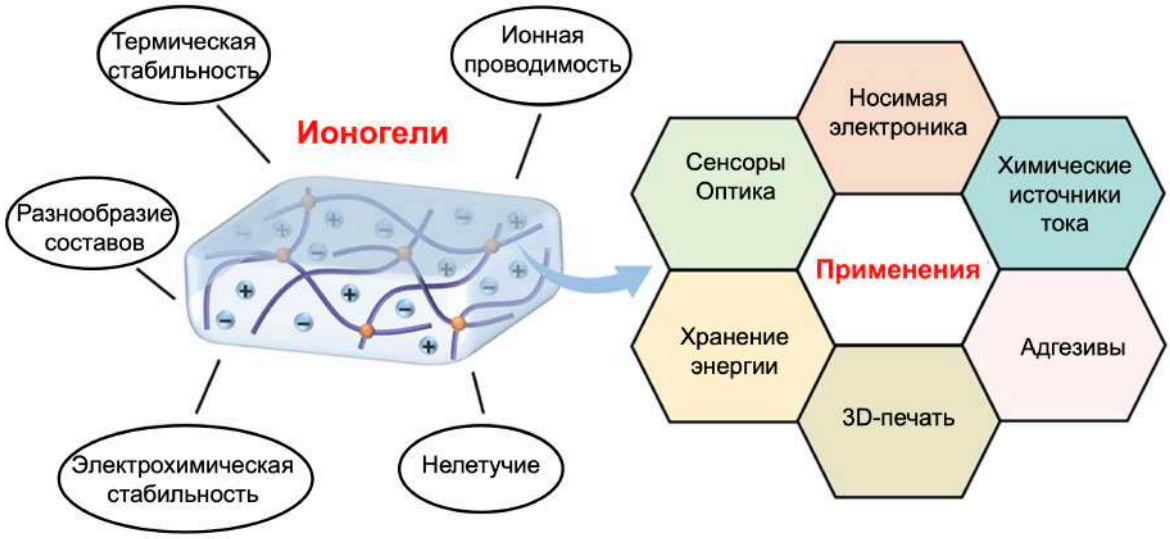


Рисунок 13. Основные свойства и области применения ионогелей [193].

Ионогели – твердофазные композитные материалы, в которых ионная жидкость иммобилизована в пористой твердофазной матрице (рис. 13) [186, 187, 188]. С момента создания в начале 2000-х [189] ионогели привлекают большой интерес из-за того, что комбинируют физико-химические свойства ионных жидкостей (электропроводность, нелетучесть, высокая стабильность, сольватирующая способность) с механическими свойствами и постоянством формы, присущим твердофазным материалам. На основе ионогелей созданы эластичные [190], самозалечивающиеся материалы [191], а также материалы со свойствами, управляемыми

внешними воздействиями (например, актуаторы или механохромные материалы) [192]. В настоящее время интерес к ионогелям сравним с интересом к ионным жидкостям[2].

Анализ литературы выявил некоторую разнородность использования терминов, применяемых для описания ионогелей и подобных им материалов. В частности, для обозначения композитных материалов, состоящих из ионной жидкости и твердой фазы, могут использоваться термины «ионогель» (ionogel), «химически-иммобилизованная ионная жидкость» (supported ionic liquid) и «пространственно-ограниченная ионная жидкость» (confined ionic liquid). В то же время, в большинстве обзоров [186, 187, 188, 194] под термином «ионогель» понимают только композиты, в которых отсутствуют ковалентные связи между ИЖ и твердым веществом, а взаимодействие фаз обусловлено слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями или водородными связями. Такое определение соответствует принятым терминам «ionogel» и «confined ionic liquid». В свою очередь, композиты, в которых присутствуют ковалентные связи между твердым веществом и ИЖ, правильнее относить к химически иммобилизованным ионным жидкостям (supported ionic liquids), либо к полимерным ионным жидкостям (polyionic liquids) [2, 32]. Определение термина «ионогель» осложняется тем, что объекты, называемые в литературе ионогелями, с точки зрения коллоидной химии могут быть как собственно гелями (дисперсными системами, состоящими из твердой фазы – дисперсионной среды, и ионной жидкости – дисперсной фазы), студнями (растворами полимеров в ИЖ), а также концентрированными суспензиями или пастами (дисперсными системами, состоящими из жидкости – дисперсионной среды и твердофазного компонента – дисперсной фазы).

2.2.1. Ключевые свойства ионогелей

Главной особенностью ионогелей является сочетание свойств ионной жидкости (нелетучесть, высокая термическая стабильность, ионная проводимость и электрохимические свойства) с механическими свойствами твердофазной матрицы. Кроме того, у таких композитов возможно возникновение новых, отсутствующих у исходных компонентов, свойств, например, самозалечивание, отклик на внешние воздействия и т.д.

Механические свойства

Механические свойства определяют возможность практического использования ионогелей. Наиболее важную информацию о механических свойствах ионогелей получают путем анализа кривых деформация-напряжение, из которых рассчитывают величины деформации при разрушении, предела прочности, модуля Юнга и др.

[2] Так, в 2024 г. вышло 4 600 работ, посвященных ионогелям, и 5 600 работ, посвященных неиммобилизованным ионным жидкостям (данные базы dimensions.ai).

Большинство ионогелей не отличаются выдающимися механическими свойствами, обладают низкой прочностью, подвержены растрескиванию и механической усталости [188]. Причиной этого является невозможность эффективной диссипации механической энергии из-за жёсткости пространственной сетки твердой фазы, высокое содержание жидкой фазы, неоднородность состава (наличие в структуре ионогеля областей как с высоким, так и с малым содержанием ИЖ), слабое взаимодействие между жидкой и твердой фазами. Для улучшения механических свойств ионогелей необходимы эффективные способы диссипации механической энергии, которые чаще всего достигаются модификацией твердой фазы ионогеля. Механические свойства ионогелей могут быть улучшены в результате формирования двух взаимопроникающих сеток твердой фазы, добавления в их состав высокодисперсных наполнителей, эффективным использованием супрамолекулярных взаимодействий и формированием многомасштабных структур [195].

Перечисленные методы повышения механических характеристик ионогелей можно проиллюстрировать следующими примерами:

Парк и соавт. получили ионогели на основе $[C_2MIm][BF_4]$ и сополимера поливинилацетона и полигидроксиэтилметакрилата. Звенья первого полимера легкоподвижны друг относительно друга, а второй полимер отличается высокой жесткостью. Прочность на разрыв (2.28 МПа) и предельная деформация (1400%) полученного ионогеля оказались существенно выше, чем у ионогеля на основе механической смеси этих полимеров (~0.25 МПа и ~500% соответственно) [196].

Метод введения микро и наночастиц использовали Матсуйами и соавт., получив композит полидиметилакриламида с наночастицами SiO_2 и создав на его основе ионогели с прочностью на разрыв 28 МПа [197].

Прочные полимерные структуры могут быть созданы за счет донорно-акцепторных взаимодействий между ИЖ и матрицей. Ян и соавт. получили ионогели, в которых связывание ИЖ и матрицы осуществлено за счет образования координационных связей с катионами металлов (Zn, Ca, Zr). Были получены ионогели, продемонстрировавшие удлинение при разрыве >5000% против 800% для ионогеля без координационных взаимодействий, и высокую прочность на разрыв (14.3 МПа) [198]

Широкий диапазон рабочих температур

Ионогели способны сохранять механические свойства как при повышенных, так и при низких температурах. Так, получены ионогели, сохраняющие высокую эластичность при пониженных температурах (полностью до −40°C, и частично – в жидком азоте) [196]. В уже

упомянутой работе [198] в результате супрамолекулярного связывания ИЖ и матрицы выросла не только эластичность ионогеля, но и его термическая стабильность (температура разложения для ионогеля с донорно-акцепторными связями между ИЖ и матрицей – 305°C, а температура разложение ионогеля без донорно-акцепторных связей между ИЖ и матрицей – 217°C,).

Введение неорганических компонентов в состав ионогелей позволяет повысить их термическую стабильность. Описано получение ионогелей, устойчивых к нагреву до 300°C за счет модификации диоксидом кремния [199], наночастицами TiO_2 [200] или нанопластинами *h*-BN [201].

Ярким примером получения ионогелей, пригодных для эксплуатации в широком диапазоне температур, является работа [202]. Гелированием электропроводящих полимеров в градиенте электрического поля были получены ионогели, сохранявшими высокую электропроводность в широкой диапазоне температур (–108°C … 300°C). Примечательно, что этот диапазон был даже шире, чем для индивидуальной ИЖ ($t_{пл}$ = –89°C). Ионогели сохраняли и свои механические свойства: сделанные из них захваты могли удерживать как сухой лёд, так и нагретый до 260°C металлический шар (рис. 14).

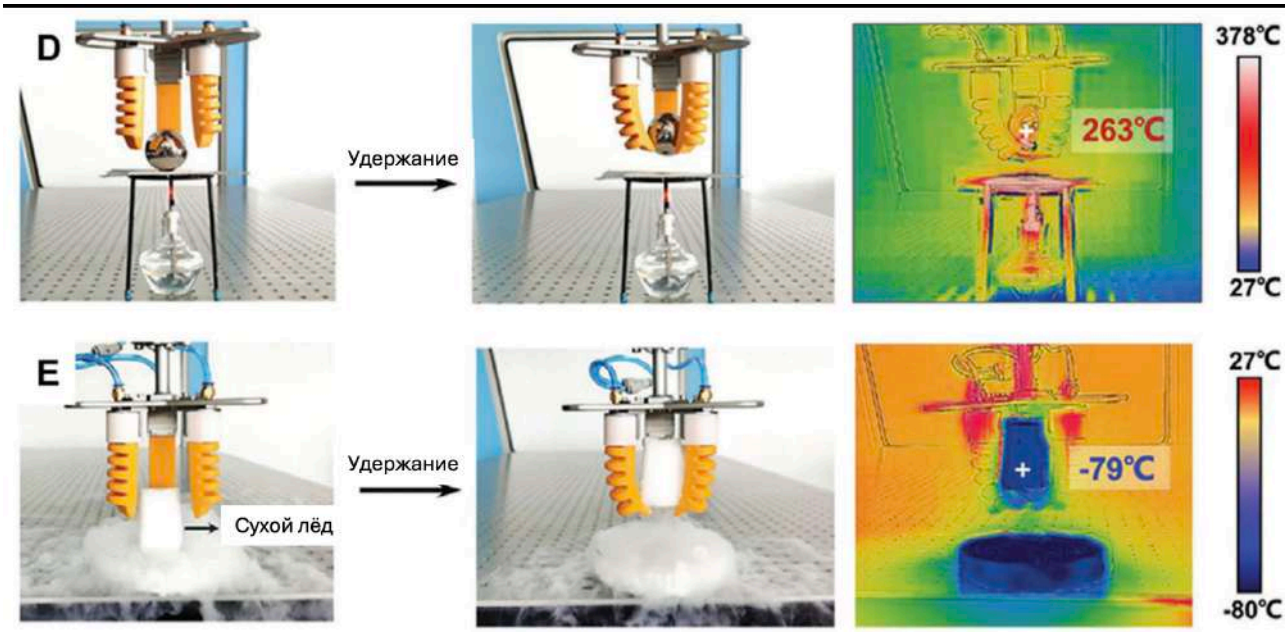


Рисунок 14. Высокая термическая стабильность и сохранение механических свойств при высокой и низкой температурах для ионогеля, полученного формированием электропроводящей матрицы в градиенте электрического поля [202].

Электропроводность

По сравнению с индивидуальными ионными жидкостями проводимость соответствующих ионогелей обычно меньше на 1–3 порядка величины из-за диффузионных ограничений. На электропроводность ионогелей в первую очередь влияет химический состав ионной жидкости, её вязкость и размер анионов.

Увеличить проводимость ионогелей можно за счёт создания материалов с электропроводящей твёрдой фазой – например, углеродной. Как правило, проводимость возрастает с увеличением концентрации ионной жидкости в ионогеле, однако чрезмерно высокое содержание ИЖ приводит к ухудшению механических свойств материала. Среди эффективных способов получения ионогелей с высокой проводимостью выделяют использование полиионных жидкостей и добавление воды. В частности, введение воды в ионогель, содержащий $[C_2MIm]Cl$ позволяет довести его проводимость до уровня свободной ионной жидкости [203].

Электропроводность ионогелей зависит от микроструктуры твердой фазы. Так, направленное изменение размера пор и пористости матрицы на основе поли(2-акриламид-2-метил-1-пропенсульфоновой) кислоты позволило увеличить проводимость ионогеля, содержащего ИЖ $[C_2MIm][DCA]$ от 6 до 19 мСм/см [204].

Эмерджентные свойства

В результате введения ИЖ в твердую матрицу могут возникать новые, отсутствующие у исходных компонентов, свойства (т.н. «эмерджентные»). Это может быть отклик на внешние (тепловые, электрические, механические, химические, фотофизические) воздействия или самозалечивание. Эти свойства особенно важны для применений ионогелей в качестве сенсоров и биосовместимых материалов. Наиболее широко исследованы ионогели с термическим откликом. Например, Сан и соавт. получили термохромный ионогель для умных окон, в нем ИЖ была внедрена в матрицу полимочевины с ацилсемикарбазидными фрагментами. Обратимое формирование водородных связей между компонентами при нагревании солнечным светом приводило к разделению фаз и изменению прозрачности материала [205]. Ким и соавт. разработали ионогели с прозрачностью, изменяющейся как при термическом, так и при электрическом воздействии [206]. Известны механохромные ионогели [207], ионогели с откликом на облучение [208] и ионогели-газовые сенсоры, например со сверхвысокой чувствительностью (предел обнаружения ниже 1 ppb) к оксидам азота [209].

Возможно получение ионогелей с самозалечивающимся эффектом, что обеспечивает возможность их повторного использования и снижает общую стоимость их эксплуатации [194]. Например, получен ионогель с матрицей из полиионной жидкости, содержащей TFSI-анионы, который восстанавливал форму после разрыва как на воздухе, так и под водой с полным восстановлением механических свойств [210].

2.2.2. Структура ионных жидкостей в ионогелях

Согласно имеющимся данным, структура и свойства ионных жидкостей в составе ионогелей отличаются от их свойств в свободном состоянии [211]. Такое изменение часто

интерпретируют в терминах «эффектов пространственного ограничения» (confinement effects), неявно считая, что ключевым фактором является именно ограничение линейных размеров фазы ионной жидкости, иммобилизованной в порах (вблизи поверхности) твердофазного носителя. В то же время, при обсуждении свойств ионогелей следует учитывать физико-химическое взаимодействие между ИЖ и границей раздела фаз.

В составе ионогелей ИЖ может проявлять другие температуры фазовых переходов [212, 213, 214], температуры разложения [100, 213, 215, 216, 217], ионную подвижность [218], электропроводность [219] и магнитные свойства [220, 221] и др. Например, в составе ионогелей на основе SiO_2 магнитная ИЖ $[C_2MIM][FeCl_4]$ демонстрировала меньшие величины намагниченности насыщения и приобретала антиферромагнитные свойства [220, 221]. Тетразолат 1-метил-3-(3-триэтоксипропил)имидазолия показал более высокую величину сорбции по отношению к CO_2 в иммобилизованном состоянии [222].

Эффекты пространственного ограничения ИЖ описывают с использованием различных модельных представлений (рис. 15). В модели (А) пространственные ограничения накладываются за счет сближения двух плоских тел. Такой случай реализуется, например, между поверхностями трения при использовании ИЖ в качестве смазок. Экспериментальным методом изучения такой геометрии пространственного ограничения является вертикальное сканирование зондом атомно-силового микроскопа ИЖ, находящейся на плоской поверхности, например, на сколе слюды, обладающей идеальной спайностью [223]. В модели (Б) эффект пространственного ограничения достигается добавлением тонкого (счетное число ионов ИЖ) слоя на гладкую поверхность [224]. В отличие от модели А, где пространственное ограничение достигается сдавливанием ИЖ между двумя плоскостями, в этой модели структура ИЖ искажена за счет адсорбции на поверхности. В моделях А и Б искажение структуры ИЖ одномерно и строго перпендикулярно твердой поверхности. Этого не происходит в модели (В), характерной для адсорбции ИЖ на шероховатой поверхности, где искажение структуры ИЖ происходит по двум направлениям.

Однако, геометрии А, Б и В в чистом виде редко реализуются на практике и обычно используются лишь для расчетного или экспериментального моделирования эффектов пространственного ограничения. Реальным объёмным ионогелям соответствует модель (Г), где искажение структуры ионной жидкости происходит и в порах, и на поверхности твердофазного носителя.

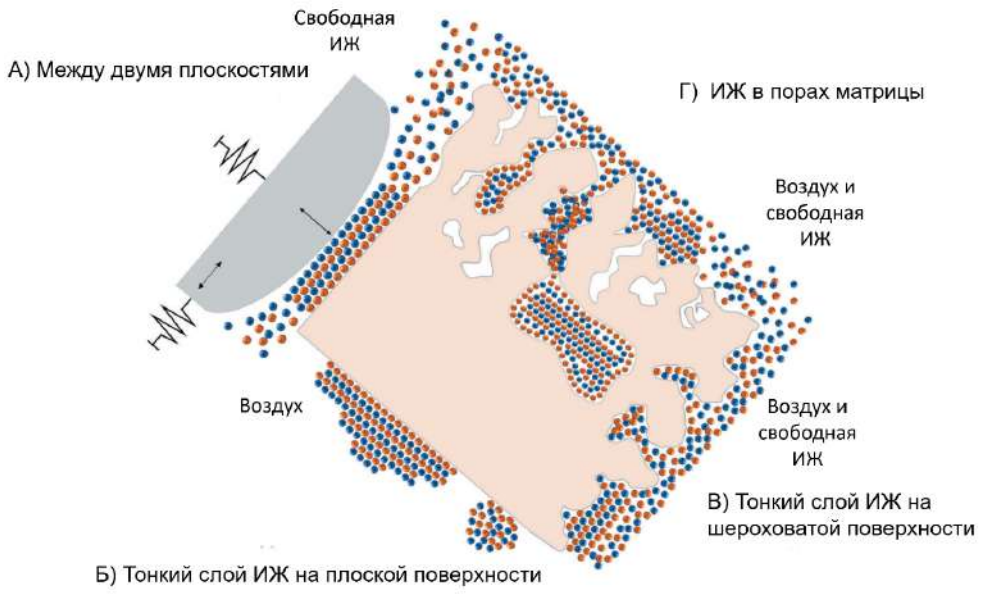


Рисунок 15. Иллюстрация различных геометрий, для которых проявляются эффекты пространственного ограничения ионных жидкостей [225].

Локальное окружение ИЖ в микропорах заметно отличается от окружения в объеме жидкости. Вблизи твердой поверхности искажается пространственная структура ИЖ, и если поры достаточно малы, т.е. сравнимы по размеру с размерами ионов, то преобладающими становятся адсорбционные взаимодействия, и объемная структура ИЖ может быть полностью разрушена. Кроме того, при адсорбции ИЖ в микропорах может нарушаться пространственная упаковка ионов из-за стерических ограничений.

В простейшем случае изменение физических свойств для пространственно ограниченной ИЖ (прежде всего, температуры плавления) можно описать как следствие изменения поверхностного натяжения между стенкой поры и жидкостью (σ_{wl}) и стенкой поры и твердой ИЖ (σ_{ws}) $\Delta\sigma = \sigma_{wl} - \sigma_{ws}$ [225]. В более сложных случаях необходимо учитывать искажение мезоструктуры ИЖ вследствие её адсорбции на поверхности. Обычно подобные расчеты выполняют методами молекулярной динамики и теории функционала плотности [226]. Классическая модель предсказывает снижение температуры плавления жидкости, локализованной в порах, и это наблюдается достаточно часто [227]. Однако из-за взаимодействия ИЖ и матрицы поверхностная энергия границы раздела может оказаться отрицательной, и температура плавления ИЖ может даже повыситься. Этот эффект был продемонстрирован для ИЖ, находящейся между кантилевером атомно-силового микроскопа и атомарно гладкой поверхностью [228], или иммобилизованной в мезопористом оксиде кремния [227]. Наблюдалась даже кристаллизация ИЖ ([C_4MIm][TFSI]) при нанесении тонкого слоя ИЖ на плоскую подложку [229].

Таблица 5. Некоторые экспериментальные работы, посвященные эффектам пространственного ограничения ИЖ в различных матрицах [225]

Ионная жидкость	**Матрица**	**Наблюдаемые эффекты пространственного ограничения**	**Ссылка**
$[C_4MIm][PF_6]$	Микропористый углерод (d = 3-17Å)	Меньшее расстояние между твердой поверхностью и ионами ИЖ по сравнению с плоской поверхностью	[230]
$[C_4MIm][PF_6]$	Упорядоченный мезопористый SiO_2	Разрушение мезоструктуры ИЖ, локализованной в порах SiO_2	[231]
$[C_4MIm][PF_6]$	Многостенные углеродные нанотрубки	Кристаллизация ИЖ в порах ($T_{пл}$ > 200°C)	[232]
$[C_4MIm][PF_6]$	Мезопористые пленки TiO_2	Высокая адгезия ИЖ к матрице, снижение краевого угла смачивания водой	[233]
[C4MIm][TFSI]	Мезопористый углерод	Повышенный коэффициент диффузии катионов	[234]
[C4MIm][TFSI]	Мезопористый оксид кремния KIT-6	Уменьшенный коэффициент диффузии катионов	[235]
[C4MIm][OTF], [C4MIm][TFSI], $[C_4MIm][PF_6]$, $[C_2MIm][PF_6]$,	Пористые стекла, размер пор 7.5–50 нм.	Снижение температуры плавления ИЖ в нанопорах	[227]
[EMI][FSI]	MCM-41	Увеличенная плотность и повышенная $T_{пл}$ иммобилизованной ИЖ	[236]
$[C_2Py][BTA]\text{-}d_{10}$	Пористый SiO_2	Более широкий интервал стеклообразного перехода в иммобилизованной ИЖ	[237]

В работе [238] проведено моделирование профилей плотности ИЖ, локализованной в порах аморфного оксида кремния. Обнаружено, что структура жидкости определяется электростатическими взаимодействиями как между ионами собственно ионной жидкости, так и с участием заряженной поверхности твердой фазы. Было показано послойное упорядочение ионов ИЖ по нормали к стенке поры. При этом анализ плотности и коэффициента диффузии ИЖ позволил заключить, что ее структура в пространственно-ограниченном состоянии являлась промежуточной между структурами жидкой и твердой ИЖ. Похожие результаты обнаружены для ИЖ, иммобилизованной в порах графита [239] и оксида титана [240], причем эффекты пространственного ограничения были более выражены при иммобилизации ИЖ в TiO_2 из-за более сильного взаимодействия ИЖ с оксидной матрицей по сравнению с углеродной.

Экспериментальные техники определения эффектов пространственного ограничения базируются на наблюдении изменения свойств ионных жидкостей в твердой матрице по сравнению с ИЖ в свободном состоянии, например, температуры фазовых переходов [241], термического разложения [213, 216, 217], электропроводности [242, 243], изменений в спектрах

ЯМР [243] и колебательных спектрах [211, 244]. Возможно даже прямое наблюдение искаженной структуры ИЖ на поверхности субстрата при помощи АСМ (рис. 16) [245].

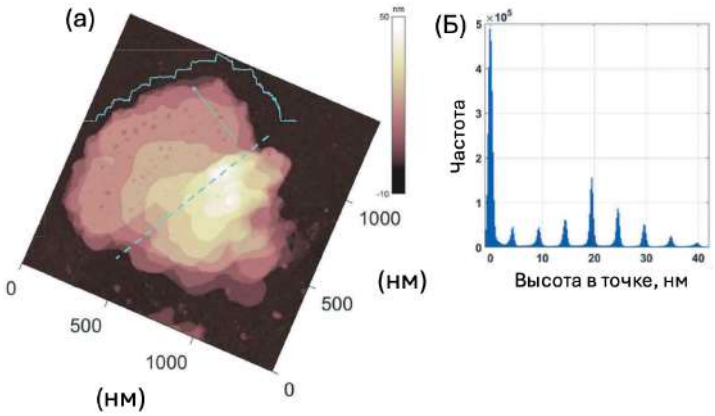


Рисунок 16. Структура поверхности ИЖ [C_4MIm][TFSI] на поверхности окисленной кремниевой подложки: карта АСМ (А), распределение значений высот в каждой точке изображения АСМ, иллюстрирующая упорядочение ИЖ в слои толщиной ~6Å [245](Б).

Из экспериментальных методов анализа эффектов пространственного ограничения ИЖ в объемных ионогелях, наиболее информативны методы малоуглового рассеяния нейтронов и рентгеновского излучения. Эти методы позволяют получить информацию одновременно о мезоструктуре ионной жидкости и пористой структуре твердой фазы в широком диапазоне масштабов (~1 нм – 1 мкм). Подобные исследования ионогелей широко известны в литературе, однако, в основном они направлены на изучение структуры твёрдой фазы, при этом мезоструктура ионной жидкости оставляется практически без внимания [100, 212, 213]. Методы малоуглового рассеяния были использованы для анализа пространственной структуры ионной жидкости в ионогелях всего в нескольких работах. Найери и соавт. был проведен анализ изменений пространственной структуры [C_6MIm][TFSI] в ходе гелирования тетраметоксисилана в присутствии ИЖ [211] (рис. 17).

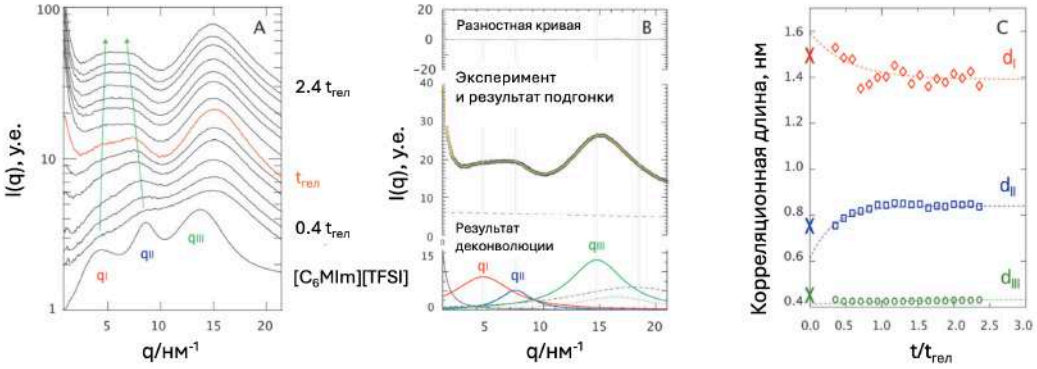


Рисунок 17. Изменение пространственной структуры [C_6MIm][TFSI] в процессе гелирования SiO_2 в присутствии ионной жидкости [211]: a) Экспериментальные кривые рассеяния материалов, полученных при различных продолжительностях гелирования, b) результаты деконволюции кривой рассеяния, c) изменения характерных корреляционных длин ИЖ в процессе гелирования [247].

Ву и соавт. наблюдали изменения пространственной структуры $[C_6MIm][PF_6]$ в составе ионогеля на основе SiO_2, полученного золь-гель методом [246]. Маскотто показал, что в ходе заполнения пор в диоксиде кремния ионная жидкость $[C_{16}MIm]Cl$ сначала сорбируется в микропорах твердой фазы, а потом заполняет большие по размеру мезо- и макропоры [247]. В целом, детальный анализ структуры ИЖ в ионогелях требует сочетания как теоретического моделирования, так и экспериментальных измерений.

2.2.3. Методы получения ионогелей

Уже в первом обзоре, посвященном ионогелям [188], была предложена их классификация по составу твердой фазы – органические, неорганические и гибридные (органо-неорганические). В качестве твердой фазы в большинстве ионогелей выступают либо пористый SiO_2 и некоторые другие неорганические вещества (цеолиты, металлорганические каркасы, микропористые глины и др. [248]), либо синтетические (полиметилметакрилат, поливинилацетон, полиэтиленоксид поливинилиденфторид и т.д.) или биогенные полимеры (хитозан, целлюлоза, альгинаты и т.д.).

Методы получения ионогелей, в целом, типичны для композитных материалов, и реализуются в рамках двух принципиально различных подходов. Первый заключается в смешении предварительно синтезированного твердофазного компонента с ионной жидкостью, а второй – в формировании пористого каркаса в присутствии ионной жидкости. Важно отметить, что первый способ получения ионогелей может включать в себя использование как высокодисперсной твердой фазы, так и пористого монолита. С точки зрения коллоидной химии такие системы будут различаться: в пропитанном ИЖ пористом монолите дисперсной фазой является ИЖ (такая система является гелем), в случае загущения ИЖ высокодисперсным порошком дисперсной фазой является твердый порошок. Тем не менее, в литературе оба типа материала называют ионогелями, поскольку все они характеризуются постоянством формы.

Для получения ионогелей известен также и третий подход, основанный на синтезе ионной жидкости в порах твердофазного компонента. Он используется для получения некоторых металлорганических каркасов, модифицированных ИЖ [249].

Классификации способов получения ионогелей была предложена в обзоре Педро и соавт. [250], в котором было выделено три различных подхода: золь-гель синтез, полимеризация или поликонденсация в объеме ИЖ или ее раствора, а также замена в предварительно полученном лиогеле растворителя на ионную жидкость (рис. 18). Данная классификация не дает четких различий между первым и вторым подходами, и кроме того, не включает в себя метод загущения ионной жидкости дисперсной твердой фазой.



Рисунок 18. Различные способы получения ионогелей [250].

Более корректным представляется классифицировать методы получения ионогелей следующим образом:

1. Загущение ионной жидкости добавлением дисперсной твёрдой фазы;
2. Пропитка ионной жидкостью пористого твердофазного монолита;
3. Формирование монолитного геля в присутствии ионной жидкости или ее раствора.

Рассмотрим эти методы подробнее:

Загущение ионной жидкости добавлением дисперсной твердой фазы

К ИЖ добавляют дисперсный материал до полной потери смесью текучести. В качестве дисперсного материала может выступать мезопористый диоксид кремния (пирогенный SiO_2 (рис. 19), SBA-15, MCM-41) [247, 251, 252, 253], углеродные нанотрубки [218, 254, 255], наночастицы металлов [256], глины или цеолиты [244, 248, 257, 258, 259], порошки синтетических или биогенных полимеров (целлюлоза [260], хитозан [261] и т.д.). Загущение ИЖ проводят также неполимерными органическими наполнителями (дипептидами, гликолипидами, 2-

гидроксистеариновой кислотой и т.д.) [262]. Загущение может производиться с добавлением летучих растворителей для достижения более высокой гомогенности среды при смешении компонентов, сильно различающихся по физико-химическим свойствам. Для гомогенизации используют интенсивное перемешивание или ультразвуковое воздействие. Важно отметить, что загущенные ионогели не всегда являются, строго говоря, двухфазными материалами, и могут представлять собой крайне вязкие растворы. К таким ионогелям можно отнести растворы некоторых биогенных полимеров в ионных жидкостях.

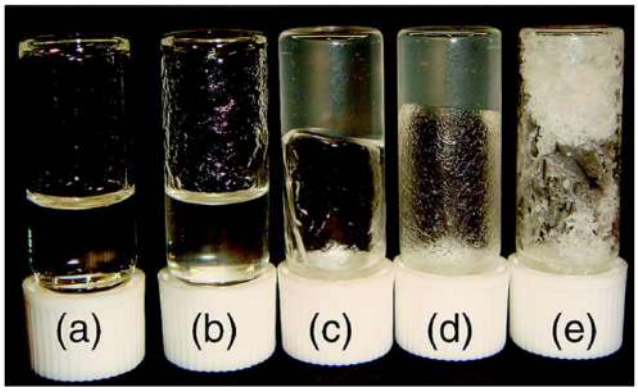


Рисунок 19. Изменение текучести [C_4MIm][TFSI] при загущении дисперсной твердой фазой (SiO_2): (a) индивидуальная ИЖ и дисперсии с концентрациями твердой фазы b) 1 масс. %, c) 3 масс. %, d) 5 масс. %, e) 15 масс. % [263].

С формальной точки зрения ионогели, полученные загущением ИЖ дисперсной твердой фазой, не являются гелями, поскольку дисперсионной средой в них является жидкость, а не твердая фаза. Однако, ввиду высокой вязкости такие материалы обладают всеми свойствами ионогелей, прежде всего сохраняют свою форму.

Пропитка ионной жидкостью пористого твердофазного монолита

В этом варианте уже готовую матрицу (полимер, лиогель, аэрогель, мембрана и т.д.) пропитывают ионной жидкостью. Часто для пропитки достаточно простого прикапывания ИЖ к матрице, дальше жидкость впитывается в поры под действием капиллярных сил или происходит набухание полимера. Высокая вязкость ИЖ может препятствовать пропитке, в этом случае может понадобиться нагрев или добавление невязкого растворителя с последующим его удалением (путем испарения, лиофильной или сверхкритической сушки). Последний вариант применяется достаточно часто и получил название “пропитка–испарение” (impregnation–evaporation) [261].

Метод пропитки монолита является очень гибким, поскольку состав и структура твердофазной матрицы могут быть предварительно заданы с высокой точностью. Важный (и фактически необсужденный в литературе) недостаток такого подхода – высокое поверхностное натяжение ионных жидкостей, которое способно повреждать пористую структуру матрицы в результате действия капиллярных сил в ходе пропитки [264].

Гелирование в присутствии ионной жидкости

При реализации этого подхода твердофазная матрица формируется путем полимеризации или поликонденсации прекурсоров в среде, содержащей ИЖ. В результате все поры в матрице оказываются заполнены ИЖ. Очевидным преимуществом такого метода является высокая однородность распределения ИЖ по объему материала, а также возможность получения ионогелей с заданной формой. Ионогели с наиболее высокими и/или примечательными механическими свойствами (эластичность, гибкость, возможность самозалечивания [187]) получают именно таким методом. К недостаткам метода можно отнести сильное и не всегда предсказуемое влияние ИЖ на процессы гелеобразования и структуру формируемого твердофазного носителя [246], а также необходимость удаления из материала побочных продуктов поликонденсации. Ионогели на основе диоксида кремния и других неорганических оксидов обычно получают золь-гель методом, полимерные ионогели – *in situ* полимеризацией.

Золь-гель метод

Для получения ионогелей на основе SiO_2 обычно применяют золь-гель метод, включающий в себя гидролиз и поликонденсацию алкоксисиланов [265, 266, 267]. Чаще всего используют тетраметоксисилан (ТМОС), тетраэтоксисилан и метилтриметоксисилан (МТМС). Алкоксисиланы являются неполярными или слабополярными жидкостями и свободно смешиваются с большинством ИЖ. После получения раствора алкоксисилана в ИЖ, в него добавляют воду и катализатор гидролиза [268]:

$$\equiv Si - OR + H_2O \leftrightarrow \equiv Si - OH + ROH \text{ (гидролиз)} \quad (5)$$

$$\equiv Si - OH + HO - Si \equiv \leftrightarrow \equiv Si - O - Si \equiv + H_2O \text{ (поликонденсация)} \quad (6)$$

$$\equiv Si - OH + RO - Si \equiv \leftrightarrow \equiv Si - O - Si \equiv + R - OH \quad (7)$$

Модификацией золь-гель метода является сольволиз алкоксисиланов в среде органических кислот (HCOOH и CH_3COOH) [269]. Отметим, что в рамках такого подхода был получен один из самых первых ионогелей (2003 г., рис. 20), с которого, во многом, начался интерес к этому классу материалов [270].

Золь-гель методом получали ионогели на основе других неорганических оксидов: TiO_2 [271], SnO_2 [272], Al_2O_3 и т.д.

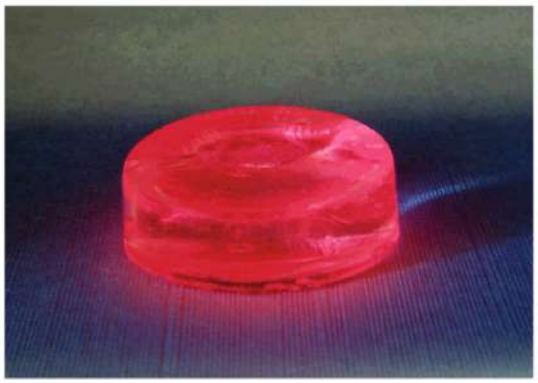


Рисунок 20. Люминесцентный монолитный ионогель Eu-IL@SiO_2, полученный золь-гель методом [270].

In situ полимеризация

Ионогели на основе органических полимеров получают полимеризацией (поликонденсацией) в присутствии ионной жидкости. Обычно проводят полимеризацию непредельных или циклических соединений инициируемую нагревом или облучением [273]. В качестве полимеризуемых объектов могут выступать не только растворы мономеров, но и, например, полимерные микросферы [274].

Некоторые малые молекулы, макромолекулы и полимеры, содержащие определенные функциональные группы, особенно биополимеры, такие как желатин, крахмал, целлюлоза и хитозан, могут формировать гели за счет нековалентных взаимодействий с ионами ИЖ [275, 276].

Удивительно, но несмотря на возможность получения ионогелей различными методами, вопрос влияния метода получения на структуру и свойства ионогелей в литературе практически игнорируется. Даже самые современные обзоры просто перечисляют возможные подходы к получению ионогелей, отстраняясь от обсуждения того, как способ получения влияет на функциональные свойства ионогелей [194, 277]. Единственная попытка сравнения различных подходов к получению ионогелей предпринята в обзоре Педро и соавт., но эти подходы сравнивались исключительно с позиции простоты синтеза материалов [250]. При этом известно, что синтезированная в присутствии ионной жидкости твердофазная матрица будет обладать иной структурой, чем полученная без нее [246], а при реализации методов пропитки высокое поверхностное натяжение ИЖ, очевидно, будет приводить к частичному разрушению структуры твердой фазы [278]. Нам удалось найти лишь три публикации, в которых проводили сравнение свойств ионогелей, полученных различными методами. Так, Жао и соавт. обнаружили, что ионогели на основе SiO_2 и [C_2MIm]Im, полученные гелированием в присутствии ИЖ, демонстрируют более высокую (примерно двукратно) каталитическую активность в реакции переэтерификации по сравнению материалами, полученными методом пропитки геля [279]. Сум

и соавт. показали значимые различия в эффективности экстракции лития системой краун-эфир-ИЖ-SiO_2 для ионогелей, полученных гелированием в присутствии ИЖ по сравнению с полученными методом пропитки [280]. Си и соавт. продемонстрировали более высокую каталитическую активность (93% против 4%) комплекса родия в составе ионогеля, полученного гелированием в присутствии ИЖ, по сравнению с полученным методом пропитки [281].

2.2.4. Стабильность ионогелей при контакте с водной фазой

Наиболее перспективные области применения ионогелей, например носимые электронные устройства [282, 283], экстракционные системы [217, 284], системы очистки [285, 286] и опреснения воды [284], подводные датчики механических напряжений [210, 287, 288], микрофлюидные устройства [289, 290, 291, 292], системы доставки лекарств [277] и др., подразумевают продолжительный контакт таких материалов с влажными поверхностями, влажным воздухом или непосредственное погружение в воду. Для таких применений особенно важна стабильность ионогелей при контакте с водой, приводящему как к разрушению твердой матрицы, так и к высвобождению ионной жидкости в водную среду.

В целом, ионогели характеризуются низкой стабильностью при контакте с водой. Главной причиной этого является заметная растворимость многих ионных жидкостей в воде (от 0.1 масс.% до полного смешения с водой [293]). Типичный механизм растворения ИЖ в воде включает в себя три стадии: (1) формирование небольших ($n < 10$) сольватированных ионных кластеров, (2) распад кластеров на сольватированные ионные пары, (3) диссоциация ионных пар на отдельные ионы и их сольватация [294]. Растворимость ИЖ в воде зависит от наличия в ее структуре полярных и неполярных фрагментов (амфифильности) и функциональных групп, позволяющих формировать водородные связи с молекулами воды. Так, имидазолиевые ИЖ формируют водородные связи с участием атомов водорода при 2, 4 и 5 атомах углерода в ароматическом кольце [295].

Несмотря на важность проблемы стабильности ионогелей при контакте с водой, в литературе практически отсутствуют даже качественные оценки этой характеристики. Большинство авторов довольствуется простым постулированием меньшей растворимости ИЖ в составе ионогелей. Известно лишь несколько сообщений, содержащих количественные оценки степени высвобождения ионной жидкости ионогелями при их погружении в воду (табл. 7).

Таблица 7. Сравнения о работах, посвященных анализу стабильности ионогелей в водной среде

Ионная жидкость	Матрица	Наибольшая/ наименьшая степень высво-бождения ИЖ	Факторы, влияющие на степень высвобождения ИЖ	Метод анализа стабильности ионогеля	Ссылка
Дицианимид тетраалкиламмония	SiO_2	0.04/0.023%	Иммобилизация ИЖ в пористой матрице	^{1}H ЯМР	[296]
Различные имидазолиевые ионные жидкости	SiO_2	99/89%	–	Титрование	[297]
[EMIm][TFSI], [EMIm][OTF]	Пористый полимер	45/10%	Гидрофобность ИЖ	Гравиметрия	[288]
Cyphos® 102, 105, 109	Полимерная мембрана	500/100 м.д.	Тип гидрофобного полимера	ICP-OES	[298]
Ди-2-этилгексилфосфат изооктилметил-имидазолия	Полимерная мембрана	–/11%	–	Определение общего органического углерода	[299]
[C_4MIm][TFSI]	Пористый полимер	–/5%	Взаимодействие аниона с матрицей	Гравиметрия	[300]
[C_2MIm][$EtOSO_4$]	Пористый полимер	90/1.2%	Экранирование поверхности ионогеля эластомером	Кондуктомет-рия	[301]

Большинство перечисленных в табл. 7 работ свидетельствуют о низкой стабильности ионогелей при контакте с водной средой. Значимая потеря ИЖ была показана для двух наиболее распространенных типов ионогелей: на основе SiO_2 [296, 297] и органических полимеров [288, 298, 299, 300]. Наиболее показательна работа Хоровитца и соавт., продемонстрировавшая возможность высвобождения из ионогелей до 99% ионной жидкости даже для гидрофобных ИЖ ([C_nMIm][TFSI], растворимость в воде <1 масс. %) [297].

Для повышения стабильности ионогелей в воде предложено несколько подходов. Известно, что иммобилизация в пористых матрицах снижает растворимость ИЖ по сравнению с индивидуальной ИЖ. Бодескьё и соавт. получали ионогели для разделения Co(II) и Ni(II) и наблюдали двукратное снижение степени высвобождения иммобилизованного в SiO_2 дицианимида тетрагексиламмония в водную фазу по сравнению со свободной ИЖ. Ионогели на основе гидрофобных твёрдых фаз (например, поливинилиденфторидов) демонстрируют низкие степени высвобождения ИЖ [298, 299]. Использование малорастворимых в воде ИЖ позволяет получать относительно стабильные ионогели. Так, в работе Ху и соавт. показано различие в степени высвобождения ИЖ из ионогелей, содержащих одинаковые катионы и различные анионы, характеризующиеся различной растворимостью в воде. Степень высвобождения

малорастворимой [EMIm][OTF] и практически нерастворимой в воде [EMIm][TFSI] из ионогелей различалась на ~30% [288]. Янгом и соавт. был предложен принципиально иной подход к получению стабильных ионогелей, заключающийся в покрытии поверхности ионогеля слоем эластомера, что позволило снизить степень высвобождения ИЖ от 90% (ионогель без покрытия) до 1.2% (3 слоя покрытия) [301]. Очевидным недостатком последнего подхода является полное экранирование поверхности ионогеля, что исключает прямой контакт между ИЖ и внешней средой и не позволяет использовать такие ионогели, например, в качестве экстрагентов.

Важной проблемой является и отсутствие универсального метода анализа скорости и степени высвобождения ИЖ из ионогелей. Для количественного определения степени высвобождения ИЖ ранее использовали различные методы – ^{1}H-ЯМР спектроскопию [296], оптическую эмиссионную спектроскопию с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES) [298], анализ содержания общего органического углерода [299], титрование [297] или гравиметрию (взвешивание ионогелей) [288, 300]. Все эти методы либо ресурсозатратны, либо характеризуются высокой погрешностью, кроме того, не предназначены для проведения анализа в непрерывном режиме. В вышеупомянутой работе Янга и соавт. для определения степени высвобождения ИЖ использовали метод кондуктометрии, однако не провели оценку границ применимости, точности и воспроизводимости такого подхода [301].

На наш взгляд, кондуктометрический подход к анализу стабильности ионогелей при контакте с водой является наиболее универсальным и удобным. В то же время он требует детальной проработки, в первую очередь с точки зрения его валидации независимыми методами, а также обнаружения источников возможных систематических погрешностей. Надежный количественный метод анализа стабильности ионогелей при контакте с водной средой послужит основой для определения факторов, являющихся ключевыми для создания ионогелей, стабильных в водной среде.

2.2.5. Области применения ионогелей

Механические и электрофизические свойства ионогелей вкупе с возможностью получения материалов, демонстрирующих отклик на внешние воздействия, обеспечивают широкие возможности использования полифункциональных композитных материалов на основе ионогелей.

Ионогели как электролиты

Разработка новых устройств для хранения электрической энергии – один из самых важных технологических вызовов последних десятилетий. Одной из главных тенденций развития электрохимических батарей является отказ от использования жидких электролитов.

Ключевыми проблемами при конструировании твердотельных электролитов являются низкая ионная проводимость и значительное сопротивление на границе раздела между электролитом и электродами. Ионогели являются перспективными квазитвердыми электролитами для создания электрохимических источников тока, включая суперконденсаторы и термоэлектрические устройства [256].

Батареи на основе ионогелей

По сравнению с традиционными жидкими и органическими гелеобразными электролитами в составе литий- и натрий- ионных аккумуляторов, электролиты на основе ионогелей исключают утечку электропроводящей жидкости и позволяют получать химические источники тока с более высоким рабочим напряжением.

Так, Херсам и соавт. получили серию ионогелевых электролитов на основе $[C_2MIm][TFSI]$ и $[C_2MIm][FSI]$, смешанных с *h*-BN (рис. 25, a). Стабильная к окислению $[C_2MIm][TFSI]$ находилась у анода, а стабильная к восстановлению $[C_2MIm][FSI]$ – у катода, что расширяло электрохимическое окно устройства. (рис. 25, b). Полученный двухслойный ионогель обладал высокой ионной проводимостью и стабильностью при комнатной температуре без значимой деградации ёмкости после 100 циклов заряда-разряда (рис. 25, c) [302].

Ионогели могут совмещать электрохимическую стабильность с высокими механическими свойствами. Так, Ху и соавт. получили полимерный ионогель $LiFePO_4$-IGEM с функциональными группами, которые увеличивали растворимость Li^+ в ионогеле, повышали степень диссоциации литиевой соли и снижали поляризацию ячейки. *In situ* полимеризацией были получены материалы с рабочим напряжением до 6.8 В (рис. 25, d), которые могли заряжать реальное устройство (смарт-часы) в широком диапазоне температур (2–82°C) [303].

Ионогели пригодны для создания гибких батарей. Ли и соавт. получили ионогель ME-82 из смеси различных полимеров и ионной жидкости. Электрохимическая ячейка Li|ME-82|$LiFePO_4$ (рис. 25, f) демонстрировала высокую емкость (160 мАч/г) и сохраняла более 94% ёмкости после 200 циклов. Ячейка оказалась устойчивой к экстремальным повреждениям: она вырабатывала электрический ток даже при механическом разрушении части батареи, показывая высокую стабильность и безопасность устройства (рис. 25, g) [304].

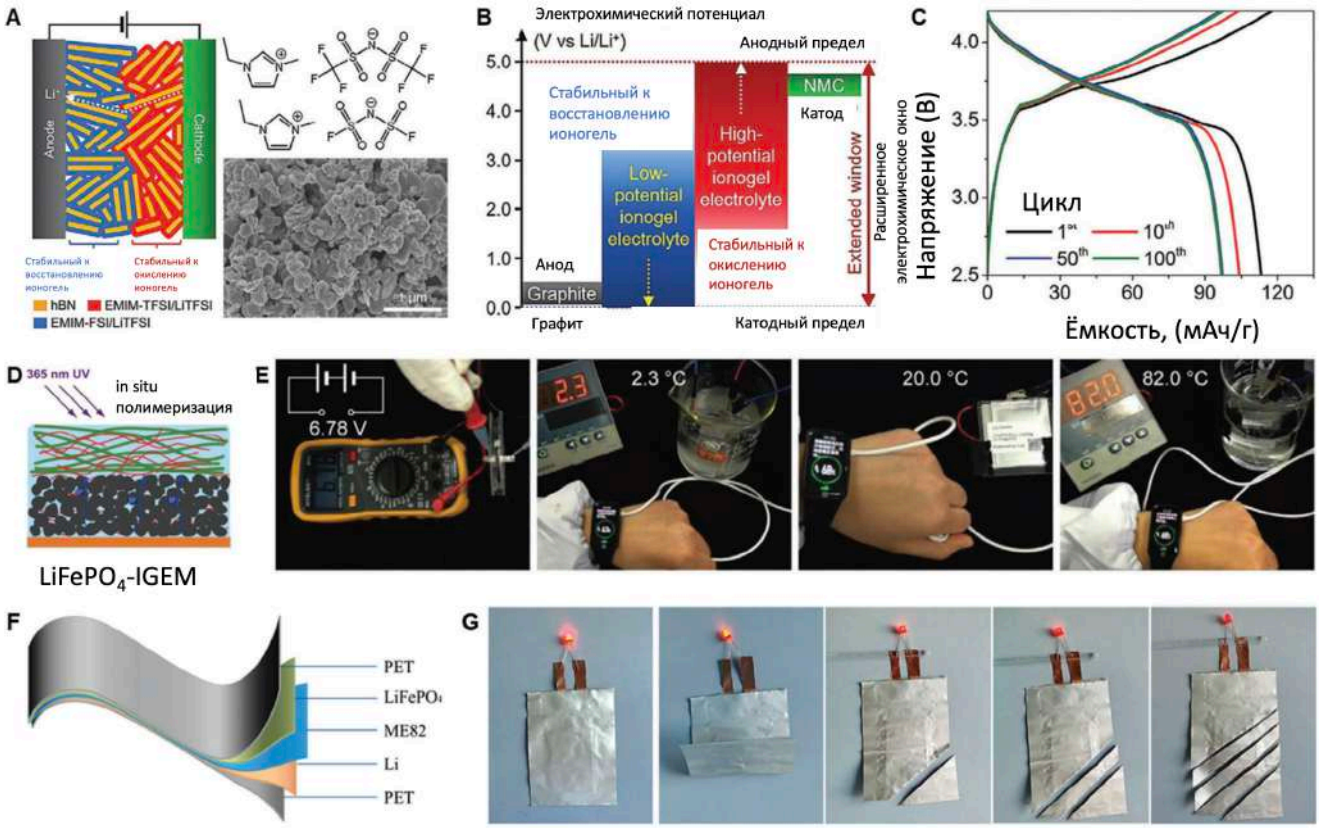


Рисунок 21. (A) Схема источника тока на основе ионогеля. Справа: структуры использованных ИЖ, изображения РЭМ ионогелевого электролита. (B) Схематическое изображение использованного в работе [302] подхода к расширению электрохимического окна (C). Кривые разряда-заряда батарей на основе ионогелей [302]. (D) Схема метода получения ионогеля $LiFePO_4$-IGEM. (E) Фотографии $LiFePO_4$-IGEM, работающей при различных температурах [303]. (F) Схема мягкой батареи на основе ионогеля ME-82. (G) Фотографии мягкой батареи на основе ME-82, питающей красный светодиод при механической деформации и разрезании [304].

К другим типам батарей на основе ионогелей относятся цинк-ионные твердотельные батареи, для которых показана стабильность на протяжении 2000 ч с ёмкостью 3 000 мА·ч/см^2 [305], а также ионогели с кислотными по Льюису ИЖ ([C_2MIm]Cl/$AlCl_3$), для которых показано сохранение 95% емкости спустя 500 циклов [306].

Суперконденсаторы

Суперконденсаторы, или электрохимические конденсаторы, являются важным классом химических источников тока, находясь по своим свойствам (электроемкость и скорость отдачи тока) между классическими диэлектрическими конденсаторами и электрохимическими батареями. Высокая электропроводность, широкое электрохимическое окно, термическая и электрохимическая стабильность делают ионогели перспективными твердотельными электролитами для суперконденсаторов.

Так, Макфарлейн и соавт. получили ионогели на основе [C_2MIm][TFSI] и сополимеров поливинилденфторида гексафторопропилена с ёмкостью 153 Ф/г при токе 0.1 А/г (или 101 Ф/г

при токе 10 А/г), которые обладали очень высокой стабильностью. Электроёмкость оставалась на уровне 97% после 10 000 циклов заряда/разряда током 5 А/г [307]. В другой работе получили гибкий ионогелевый суперконденсатор, способный работать при температуре 180 °С с высокой удельной мощностью 51 Вт/кг и сохранением 91% электроемкости спустя 100 000 циклов заряда-разряда [308].

Милани и соавт. получили методом послойной печати ультратонкий (<10 мкм) суперконденсатор, в состав которого входил ионогель на основе 2-гидроксиметилцеллюлозы и лактата холина [309]. Ву и соавт. получен цинксодержащий ионогель, сохранявший высокую емкость (46 Вт/кг) при изгибе и сохранявший до 85% исходной ёмкости после разрыва пополам с возможностью последующего самозалечивания [310].

Термоэлектрические устройства

Переработка низкопотенциального тепла домохозяйств и объектов инфраструктуры в электричество вызывает высокий практический интерес. Ионогели интересны для таких применений из-за своей высокой электропроводности, широкого рабочего диапазона температур и постоянства формы. По сравнению с традиционными полупроводниковыми устройствами, ионогели обладают преимуществами за счет возможности эксплуатации в более жестких условиях окружающей среды (нагрев, вибрации), а также простоте получения материала нужной формы [311].

Первая работа в этой области появилась в 2019 году [312]. В ионогелях анионы ионной жидкости обладают более высокой подвижностью, чем катионы, и быстрее движутся к холодному полюсу устройства (термофорез), что приводит к возникновению разности потенциалов. Все работы в этой области выполнены на базе ионогелей, содержащих [C_2MIm][DCA] – одну из наиболее проводящих ИЖ. Получены значения коэффициента Зеебека до 34.5 мВ/К [313], показана возможность получения гибких и прозрачных термоэлектрических устройств [314] и их биосовместимость [315]. Ли и соавт. получили ионогель на основе целлюлозы, модифицированной $ZnCl_2$, который генерирует значительную ЭДС (~110 мВ) при нагреве солнечным теплом [316].

<u>«Ионная кожа»</u>

Возможность получения гибких биосовместимых ионогелей со стабильным составом, высокой адгезией, управляемыми механическими параметрами и сенсорными свойствами породила концепцию «ионной кожи» – покрывающих человеческую кожу плёнок с сенсорными или терапевтическими свойствами [317].

Одним из главных применений таких материалов являются датчики давления: сдавливание или изгиб ионогеля вызывает в нём аналитический отклик в виде изменения емкости и сопротивления. Схема на рис. 26 (a) отражает сходство ионной кожи и естественных механических рецепторов в теле человека, что вдохновило Жу и соавт. на получение плёночных полиуретановых ионогелей в качестве датчиков человеческой активности (рис. 26, b). Полученные материалы могли регистрировать различные действия подопытного – дыхание, разговор или движение конечностей (рис. 26, c) [318].

Рен и соавт. получен механохромный ионогель на основе $[C_2MIm][TFSI]$ и механохромного эластомера (полиэтиленгликоль)фенилэфиракрилата, который при растяжении менял не только цвет, но и электропроводность (рис. 26, d, e) [319]. Был также получен люминесцентный гибкий ионогель, являющийся прототипом ёмкостного сенсорного экрана (рис 26, f,g) [202].

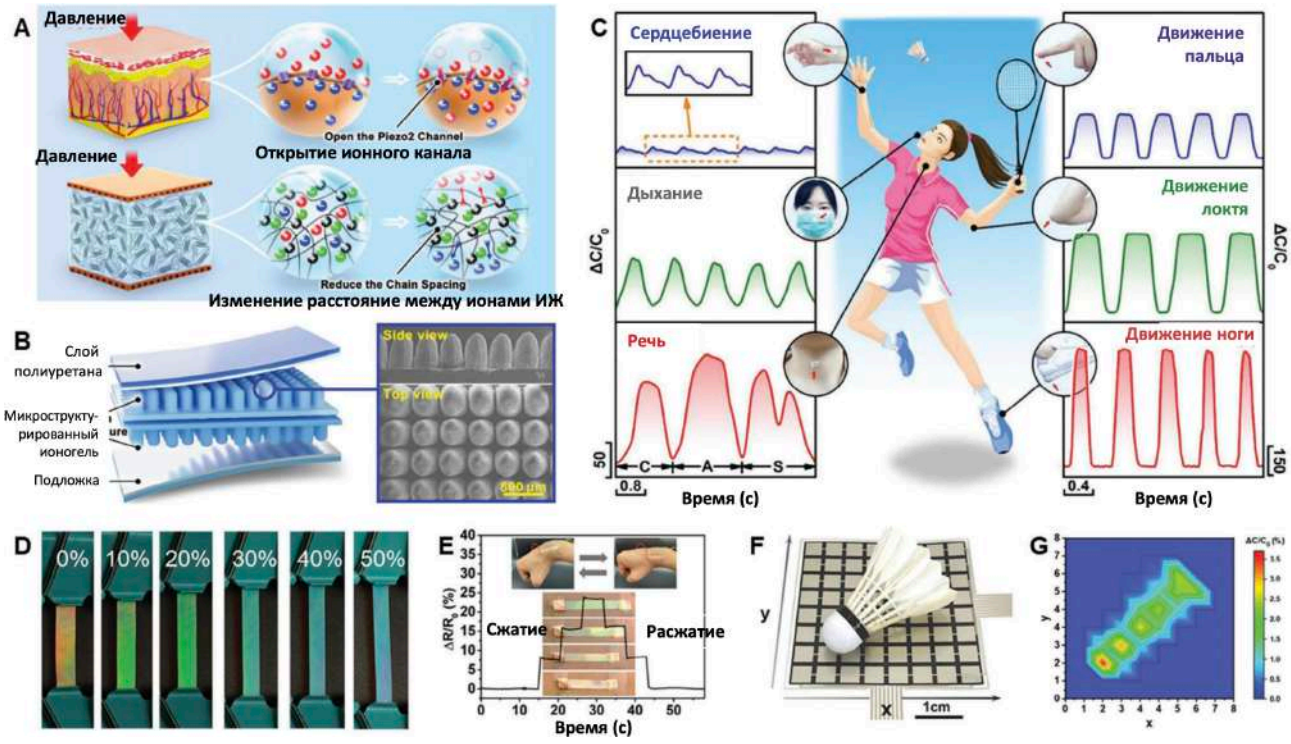


Рисунок 22. (A) Механизм чувствительности к давлению у естественной и ионной кожи. (C) Ионная кожа как датчик давления [318]. (D) Механохромные свойства ионогеля при растяжении. (E) Электрический отклик механохромного ионогеля на сжатие [319]. (F) Фотография теннисного воланчика на гибком сенсорном массиве из ионогеля. (G) Полученная сенсорным массивом карта давления [202].

Сан и соавт. получили механически стабильный ионогель на основе $[C_{10}EIm][TFSI]$ и полиуретана, позволявший детектировать движение человека с высокой чувствительностью [320]. Получены образцы ионной кожи для использования под водой [321] или обладающей термометрическими свойствами (диапазон температур 25–70°C, погрешность – 2.6 %/°, время отклика – 1.4 с.) [322].

Отметим, что в непосредственно соприкасающихся с человеческой кожей системах требуется уделять особое внимание предотвращению утечки ионной жидкости из сенсорного устройства.

Гибкая электроника

Электропроводность, эластичность, стабильность состава, потенциальная прозрачность делают ионогели перспективными компонентами гибкой и носимой электроники. Особое внимание в разработках направлено на органические полевые транзисторы и солнечные батареи.

В органических полевых транзисторах ионогели обычно играют роль электролитного затворного диэлектрика (или затворного электролита) [323], который изолирует затвор от канала транзистора. При приложении напряжения к затвору на границе с каналом формируется электрический двойной слой, емкость которого управляет электропроводностью канала. Использование ионогелей в качестве диэлектрического слоя затвора позволяет увеличить его емкость и, тем самым, крутизну транзистора (его способность усиливать слабые сигналы). Кроме того, ионогели могут обеспечить меньшее рабочее напряжение транзистора [324] и уменьшить его энергопотребление [325].

Применение ионогелей в сенсибилизированных солнечных батареях исследуется с самого их появления (напомним, что ИЖ с анионом TFSI были получены Гретцелем, изобретателем сенсибилизованных солнечных батарей [13]). Ионогели используются в солнечных ячейках в качестве стабильного электролита с высокой электропроводностью. Ионогели также применяют в виде защитного слоя в перовскитных солнечных элементах, что позволяет сократить утечку ионов свинца и повысить механические характеристики устройства [325]. С применением ионогелей были получены гибкие рулонные перовскитные солнечные ячейки, отличавшиеся водостойкостью, близким к рекордному КПД (21.76%), высокой электрохимической и механической стабильностью (сохранение 90% эффективности спустя >1300 ч и 25 000 циклов деформации) [326]

Адгезивы

Различные адгезивы используются как в повседневной жизни, так и в промышленности и медицине. Адгезивы на основе ионогелей обладают преимуществами перед адгезивами на базе гидрогелей за счёт стойкости к высыханию. Кроме того, конструирование ионогелей позволяет точно и селективно управлять взаимодействиями, за счет которых происходит адгезия [194].

Управляемые адгезивы

Управляемыми адгезивами называют такие материалы, сила адгезии которых может быть изменена внешним воздействием (электрическим током, изменением температуры,

облучением) [327]. Например, Ян и соавт. получили адгезив на основе легко кристаллизующейся ИЖ, иммобилизованной в N,N-диметилакриламиде [328]. Свойства такого материала зависели от температуры: ниже температуры плавления ионная жидкость кристаллизовалась, и ионогель обладал адгезивными свойствами, выше $t_{пл}$ ИЖ плавилась и адгезии материала не наблюдалось. При массовой доле ИЖ 70% ($t_{пл}$ = 92°C) была достигнута высокая адгезия к стеклу (5.8 МПа), а также продемонстрирована возможность повторного использования материала.

Кси и соавт. получены ионогели на основе [EMIm]Br в поли(гидроксиэтилметакрилате), жидкая и твердая фазы в них образовывали водородные связи. Их адгезионные свойства также переключались за счет плавления/кристаллизации ИЖ. Достигнута сила адгезии в 9.8 МПа с энергией отрыва от человеческой кожи в 400 Дж/м^2 [329].

Подводные адгезивы

Для биомедицинских применений, а также для обслуживания надводной и подводной инфраструктуры необходима возможность склеивания мокрых поверхностей, что могут обеспечить ионогели с контролируемой гидрофобностью и высокой концентрацией полярных поверхностных групп. Так, группой Хадемхоссейни были получены ионогели на основе полимерных материалов и глубокого эвтектического растворителя – смеси хлорида холина и глицерина. Сила адгезии полученного ионогеля составила 1 МПа [330]. Ю и Ву был получен супергидрофобный ионогель, стабильный в водной среде, с самозалечивающимися и адгезивными (сила адгезии 0.6 МПа) свойствами [210]. В 2021 Ву и соавт. получили ионогель с гидрофобной полиионной жидкостью, который не только обладал высокой адгезией к мокрой коже, но и позволил записывать электрокардиограмму спортсмена во время плавания [331].

Иные адгезивы

На основе ионогелей, включающих в себя [C_2MIm][TFSI] были получены материалы с высокой силой адгезии к тефлону и другим объектам с низкой поверхностной энергией [332]. В другой работе был создан ионогель со сложной структурой твердой фазы, содержащей участки с высоким и низким сродством к ИЖ, обеспечивший эффективное прикрепление медицинских датчиков к коже человека [333].

Прочие применения

Высокая растворяющая способность по отношению к газообразным веществам делает ионогели перспективными сорбентами (например, CO_2). Так, показана высокая сорбция CO_2 ионогелями на основе [EMIm][TFSI] и модифицированного полиэтиленгликоля, а также возможность разделения газовых смесей CO_2/N_2 (коэффициент разделения, β ~30) и CO_2/CH_4 (β ~ 15) [334]. Другие примеры разделения газов включают системы на основе ИЖ–содержащих

мембран, включающих в себя металлорганические каркасы [335], цеолиты [336] и соли металлов [337].

Ионогели могут использоваться в качестве катализаторов, обеспечивая высокую скорость протекания реакции, простоту очистки продукта и регенерации катализатора для повторного использования. Марр и соавт. получили ионогель на основе SiO_2 с кислотной по Бренстеду ИЖ [TEAPS][TFSI] (TEAPS – триэтил(пропилсульфонат)аммоний) в качестве катализатора дегидрирования 1-фенилэтанола. Была показана высокая эффективность и стабильность работы ионогелевого катализатора при циклировании (отсутствие изменений в эффективности катализа после 6 циклов) по сравнению с аналогичной иммобилизованной ИЖ, химически связанной с порошком SiO_2 [338]. Та же группа исследователей обнаружила более высокую химическую стабильность основной по Брёнстеду ИЖ $[P_{6.6.6.14}][OH]$ в составе ионогеля по сравнению со свободной ИЖ [339]. Известно о попытках иммобилизации в ионогелях металл-содержащих катализаторов для сохранения ими высокой активности [340, 341].

Многое ионные жидкости, будучи токсичными, обладают высокими антибактериальными свойствами. Это может быть использовано для получения антибактериальных и противогрибковых ионогелевых монолитов, пленок и покрытий на основе как синтетических, так и биогенных полимеров [194].

2.2.6. Ионогели для экстракционных применений

Ионогели обладают рядом значимых преимуществ перед индивидуальными ионными жидкостями с точки зрения использования в качестве экстрагентов. При использовании твердофазных ионогелей исключается необходимость разделения двух жидких фаз (экстракта и рафината), которые могут образовывать стабильные эмульсии [342]. Иммобилизация ИЖ в ионогеле уменьшает её потери в результате перехода в жидкую фазу экстракционного раствора и снимает необходимость дополнительной очистки последнего, а также обеспечивает возможность многократного использования экстрагентов на основе ионогелей. Кроме того, использование твердофазных ионогелей предотвращает адгезию высоковязких ИЖ к узлам экстракционных систем.

Тем не менее, ионогели могут обладать и некоторыми недостатками по сравнению со свободными ИЖ. К ним относятся сниженная скорость экстракции [343, 344, 345], а также возможное механическое разрушение ионогелей при контакте с экстракционным раствором.

Несмотря на высокий потенциал использования ионогелей в качестве экстрагентов, описано лишь ограниченное число соответствующих примеров. С 80-х годов известны единичные попытки использования хроматографических колонок, пропитанных ИЖ, для

экстракции металлов [346, 347, 348, 349, 350]. Такие наполнители показали перспективность для экстракции полисахаридов [351], флавоноидов [352, 353], феноловых кислот [354], алкалоидов (на примере оксиматрина) [354]. Были предложены ионогелевые покрытия капилляров газовых хроматографов, позволившие эффективно обнаруживать и разделять летучие органические соединения [355, 356], в том числе хлор- [357] и фосфорсодержащие [358, 359, 360]. Для экстракции органических веществ предложены ионогели на основе пористых органических полимеров [361]. Примечательны работы по экстракции с применением ИЖ, закрепленных на магнитных частицах, которые легко отделяются от рафината [362, 363]. Значительный прогресс достигнут в экстракции ионов металлов, например, индия [126, 364, 365], ртути [366], стронция [367], хрома [368], химически иммобилизованными ионными жидкостями.

В описанных примерах, однако, экстракция проводится в относительно тонком слое ионогеля на поверхности носителя (мембраны, капилляры, хроматографической колонки). В то же, время экстракция объемными монолитными ионогелями кажется более привлекательной из-за своей технологической простоты. Известно лишь несколько работ, посвященных экстракции ионов металлов монолитными ионогелями. Так, работа Хуанга и соавт. посвящена получению ионогелей на основе SiO_2 и смеси $[C_8MIm][PF_6]$ с ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой для экстракции ионов церия (III). Гелирование SiO_2 проводили в присутствии ИЖ, которая выступала в качестве темплата, формирующего поры в твердой фазе, а также коэкстрагента. Использование ИЖ позволило увеличить эффективность экстракции Ce(III) от 12% до 54%, а также обеспечило возможность повторного использования экстрагента [369]. Две работы выполнены группой Бодескьё: SiO_2-ионогели, содержащие дицианимид- и тиоционат-ионы были использованы для селективного разделения кобальта и никеля ($\beta_{Co/Ni}$ > 1,000) с высокой эффективностью повторного использования (эффективность экстракции сохранялась на уровне более 80% после трех циклов) при минимальной потере ИЖ из ионогеля в экстракционный раствор [296]. В следующей работе этой же группы авторов было показано использование SiO_2-ионогелей для экстракции разновалентных ионов *d*-элементов: Au(III), Pt(IV) и Cr(VI) [265]. Наконец, в работе [370] ионогель на основе SiO_2 и ионной жидкости диэтилгексилфосфата тетрабутиламмония был использован для экстракции лития с высокими (до 80%) эффективностью, селективностью (факторы разделения $\beta_{Li/Na} = 39$, $\beta_{Li/K} = 43$), скоростью ($t_{1/2}$ = 70 мин) и возможностью повторного использования (эффективность экстракции Li более 60% после 5 циклов).

Свойства ионогелей определяются составом и свойствами как твердой, так и жидкой фаз. Однако в большинстве работ, посвященных экстракции с использованием ионогелей, роль твердой фазы практически игнорируется, и исследования фокусируются лишь на выборе ИЖ и условий экстракции. Лишь в нескольких работах обсуждается роль твёрдой матрицы в процессе

экстракции ионогелями. Было показано, что на эффективность экстракции и разделения влияют состав твердой матрицы [371], метод синтеза [372], модификация поверхности хелатирующими функциональными группами [373], содержание ионной жидкости в композите [374]. Сильное влияние оказывает также растворимость ионной жидкости и гидрофобность матрицы. В общем случае выбор гидрофильных матриц способствует большей скорости и эффективности экстракции, поскольку для них характерны более высокие скорости диффузии ионов металлов из водной фазы к поверхности ионогеля [299, 375, 376]. С другой стороны, выбор гидрофобных матриц снижает потери ИЖ в процессе экстракции [298, 299] и может увеличить эффективность разделения веществ [375]. Таким образом, химический состав ИЖ и матрицы, а также содержание ИЖ в композите являются наиболее важными факторами, влияющими на экстракционные свойства ионогелей.

Отметим также, что в работах, посвященных экстракции различных соединений с помощью ионогелей, обычно проводится только оптимизация условий проведения процесса путем варьирования состава ионогеля и параметров экстракционного эксперимента (pH среды, температура, продолжительность, концентрация экстрагируемого вещества, состав ИЖ и пористой матрицы и т.д.). Более фундаментальные характеристики процессов с участием ионогелей, а именно механизм и кинетические закономерности экстракции и реэкстракции, остаются малоизученными. Практически отсутствуют работы, анализирующие вопрос возможности повторного использования экстрагентов на основе ионогелей.

2.3. Заключение из обзора литературы: проблемы химического конструирования экстрагентов на основе ионогелей

Широкий диапазон возможных составов, высокая стабильность, высокая сольватирующая способность и нелетучесть ионных жидкостей позволяют создавать на их основе экстракционные системы для извлечения и разделения ионов практически любых металлов – от лития до трансурановых элементов. Однако, ионные жидкости имеют ряд существенных недостатков с точки зрения их практического применения. К этим недостаткам относятся высокая вязкость, формирование эмульсий с экстракционным раствором, недостаточная стабильность в реальных условиях, возможность утечки дорогостоящей и зачастую токсичной ионной жидкости, а также сложности очистки ИЖ от примесей и побочных продуктов.

Иммобилизация ионных жидкостей в пористых твердофазных носителях позволяет повысить технологичность экстракционных процессов – при этом исчезает необходимость разделения эмульгированных смесей ИЖ и экстракционного раствора, а также снижаются потери

ИЖ в экстракционный раствор. Обзор литературы показал, что в настоящее время практически отсутствует информация по следующим вопросам, важным для химического конструирования экстрагентов на основе ионогелей:

- Обоснование синтетических подходов к получению ионогелей
- Обсуждение стабильности ионогелей в водных средах
- Анализ механизмов и кинетических закономерностей экстракционных процессов с участием ионогелей

Получение надежных, достоверных и комплексных ответов на эти вопросы, необходимых для разработки физико-химических основ конструирования ионогелей в качестве эффективных экстрагентов ионов металлов, и стало основой для диссертационного исследования.

3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

3.1. Используемые реактивы

3.1.1. Ионные жидкости

Ионные жидкости на основе имидазолия были приобретены у компании Macklin (КНР), аммониевая ИЖ Aliquat 336 приобретена у компании Merck (США). Чистота ИЖ составляла не менее 95%. Использованные ионные жидкости и их ключевые физические характеристики приведены в табл. 8.

Таблица 8. Ионные жидкости, использованные в работе, и их ключевые физические свойства: молярная масса (M_r), плотность (ρ), электропроводность (σ), температура плавления ($T_{пл}$), вязкость (μ), поверхностное натяжение (τ) и растворимость в воде (S)

Обозначение и CAS-номер	Номенклатурное название	M_r, г/моль	ρ, г/см^3	$\sigma_{20°}$, мСм/см	$T_{пл}$, °C	μ_{20}, сП	$\tau_{25°}$, мН/м	$S_{25°}$, %$_{масс}$
[C_2MIm][TFSI]* (174899-82-2)	бис(трифторметилсильфонил)имид 1-этил-3-метилимидазолия	391.31	1.52	6.63	-17	39	39	2.1
[C_4MIm][TFSI]* (174899-83-3)	бис(трифторметилсильфонил)имид 1-бутил-3-метилимидазолия	419.37	1.44	3.41	-4	49	33 [377]	1.6 [40]
[C_8MIm][TFSI]* (178631-04-4)	бис(трифторметилсильфонил)имид 3-метил-1-октилимидазолия	475.47	1.32	1.00	-43	106	29.5 [378]	0.21 [40]
[C_8MIm][BF_4]** (244193-52-0)	тетрафтороборат 3-метил-1-октилимидазолия	282.13	1.11	1.27 (30°C)	-81	760	29.8 [379]	S****
[C_4MIm][DCA]* (448245-52-1)	дицианимид 1-бутил-3-метилимидазолия	205.26	1.06	9.53	-6	28	45.8 [380]	S[2]
Aliquat 336 ([A336]Cl)*** (63393-96-4)	хлорид три(октил/децил)метиламмония	404.16	0.884	0.28	-20	6300 (30°C)	28	0.12 (30°C)

*Данные по спецификации реактива в каталоге LoLiTech
**Данные по спецификации реактива в каталоге Carl Roth
***Данные по спецификации реактива в каталоге BASF
****Неограниченно смешивается с водой

3.1.2. Компоненты твердой фазы

В качестве твердой фазы для получения ионогелей на основе высокопористого пирогенного оксида кремния использовали порошок Aerosil® A380 (CAS 112945-52-5, Evonik, Германия). Для получения ионогелей на основе оксида кремния золь-гель методом использовали тетраметоксисилан (ТМОС, 98%, CAS 681-84-5) и метилтриметоксисилан (МТМС, 98%, CAS 1185-55-3) производства Macklin. Для получения высокопористых полимерных матриц использовали гранулы полиэтилена низкого давления (ПЭНД, CAS 9002-88-4, ГОСТ 16338-85, марка «ПЭ293-285Д»), полиэтилена высокого давления (ПЭВД, CAS 9002-88-4, ГОСТ 16 337-77, марка «ПЭВД 15803-020»), полипропилена (ПП, CAS 9003-07-0, ГОСТ 26996-86, марка «ПП 21030») и полиамида 6,6 (ПА-66, CAS 32131-17-2, ГОСТ 6-06-369-74, марка «ПА 66Л»).

3.1.3. Вспомогательные реактивы

В качестве вспомогательных реактивов использовали метанол (CAS 67-56-1, Химмед, для ВЭЖХ), ацетонитрил (CAS 75-05-8, Химмед, х.ч.), соляную кислоту (CAS 7647-01-0, Сигма-Тек, х.ч.) и 25 масс.% водный раствор аммиака (CAS 1336-21-6, Химмед, х.ч.), о-ксилол (CAS 95-47-6, Реахим, ч.), N,N-диметилацетамид (ДМАА, CAS 127-19-5, Экос-1, ч.), хлорид лития (CAS 7447-41-8, Alfa Aesar, безводный, 98%) и изопропанол (CAS 67-63-0, Химмед, х.ч.). Во всех экспериментах использовали деионизованную (R = 18.2 МΩ) воду.

Для экспериментов по экстракции железа использовали 50 мМ раствор Fe(III), полученный растворением $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (CAS 10025-77-1, Химреактив, ч.д.а.) или $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (CAS 7782-61-8, Химмед, ч.) в воде; HCl и H_2SO_4 (CAS 7664-93-9, Химмед, х.ч.). Для определения концентрации железа использовали 5-сульфосалициловую кислоту (ССК, CAS 5965-83-3, Ленреактив, ч.д.а.) и 25 масс. % водный раствор аммиака.

3.2. Получение ионогелей

3.2.1. Получение ионогелей на основе пирогенного диоксида кремния

Для получения ионогелей 0.060 г порошка Aerosil® A380 (A380) добавляли к навескам $[C_8MIm][BF_4]$ (0.055–1.121 г). К полученным смесям добавляли 2.5 мл изопропанола, смесь перемешивали 5 мин на магнитной мешалке для гомогенизации. Изопропанол удаляли сушкой на воздухе при 50°C в течение суток. Образцы обозначали как "***x***-IL", где ***x*** – мольная доля $[C_8MIm][BF_4]$ в композите. Для получения образца сравнения, обозначенного SiO_2-ref, порошок A380 обработали таким же образом, но без добавления ионной жидкости. Всего получили 7 ионогелей, содержащих 16.3–79.9 мол. % ИЖ (табл. 9).

Таблица 9. Состав ионогелей на основе пирогенного SiO_2 и $[C_8MIm][BF_4]$

Образец	Масса ИЖ, г	Объём ИЖ, мл	Массовая доля ИЖ, %	Мольная доля ИЖ, %
SiO_2-ref	0	0	0	0
0.163-IL	0.055	0.062	47.8	16.3
0.281-IL	0.110	0.123	64.7	28.1
0.443-IL	0.224	0.251	78.9	44.3
0.543-IL	0.335	0.375	84.8	54.3
0.614-IL	0.449	0.503	88.2	61.4
0.661-IL	0.550	0.616	90.2	66.1
0.799-IL	1.121	1.255	94.9	79.9

3.2.2. Получение ионогелей на основе SiO_2 золь-гель методом

Золь SiO_2 получали путем смешения ТМОС, МТМС, MeOH и H_2O (подкисленной HCl до pH 2.1) в мольных соотношениях 0.5:0.5:3:3 при перемешивании (300 об/мин) в течение 1 ч.

Объемы реагентов составляли 0.170 мл, 0.165 мл, 0.140 мл и 0.063 мл, соответственно. Дальнейшие этапы синтеза различались в зависимости от метода получения ионогеля (рис. 23):

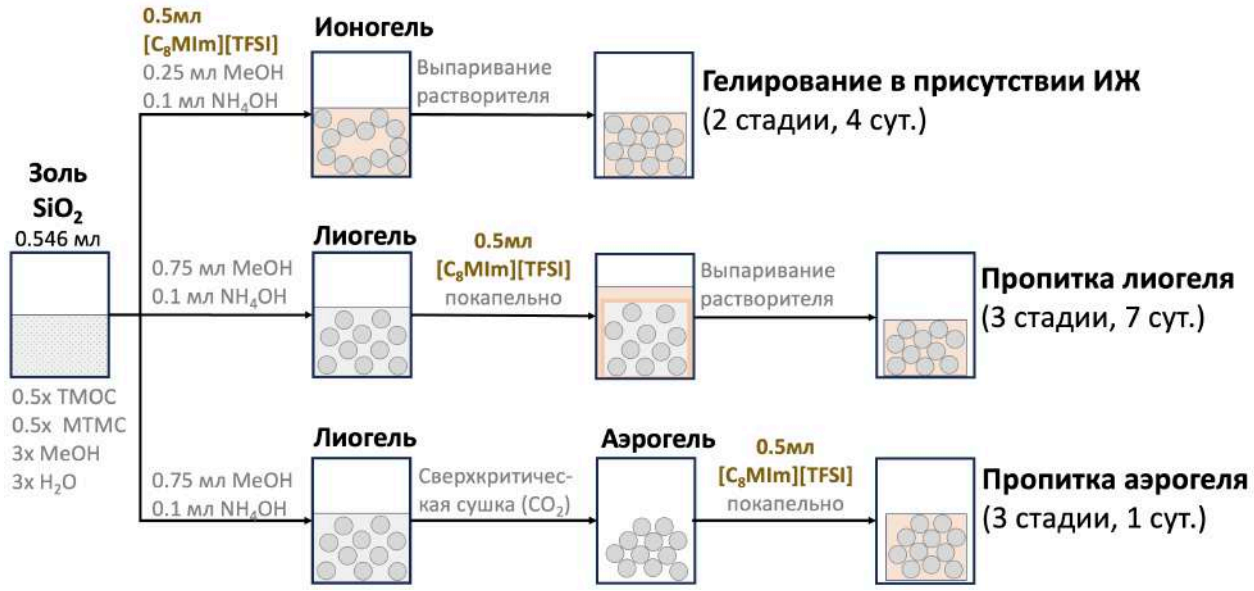


Рисунок 23. Схема получения ионогелей на основе SiO_2 с использованием золь-гель метода.

Метод 1: Гелирование в присутствии ионной жидкости

Золь SiO_2 (0.538 мл, 2.30 ммоль SiO_2) добавляли к раствору, содержащему 0.500 мл (1.39 ммоль) ИЖ $[C_8MIm][TFSI]$ и 0.25 мл MeOH. Полученную смесь перемешивали в течение ~5 мин. Затем к смеси добавляли 100 мкл 1 М раствора NH_4OH, чтобы инициировать гелирование. Реакционную смесь перемешивали 1 мин, после чего собирали в полипропиленовые шприцы с внутренним диаметром 16 мм и оставляли на ночь для гелирования. Затем гели выдерживали в течение 3 суток при 50 °C. Далее шприцы вскрывали и оставляли для упаривания растворителя на воздухе при комнатной температуре до окончания потери массы образцом (~2–3 сут.).

Метод 2: Пропитка лиогеля ионной жидкостью

Золь SiO_2 (0.538 мл) добавляли к 0.75 мл MeOH, смесь перемешивали в течение ~5 мин. Затем к смеси добавляли 100 мкл 1 М раствора NH_4OH, чтобы инициировать гелирование. Реакционную смесь перемешивали в течение 1 мин, после чего собирали в шприцы для гелирования и оставляли на ночь. Затем гели выдерживали в течение 3 суток при 50 °C. Далее шприцы вскрывали и покапельно добавляли 0.500 мл $[C_8MIm][TFSI]$ на поверхность лиогелей. Затем лиогели оставляли для упаривания растворителя на воздухе при комнатной температуре до окончания потери массы образцом (~7 сут.).

Метод 3: Пропитка аэрогеля ионной жидкостью

Золь SiO_2 (0.538 мл) добавляли к 0.75 мл MeOH и перемешивали в течение ~5 мин. Затем к смеси добавляли 100 мкл 1 М раствора NH_4OH, чтобы инициировать гелирование. Реакционную смесь перемешивали 1 мин, после чего собирали в шприцы для гелирования и

оставляли на ночь. Затем гели выдерживали в течение 3 суток при 50 °C. После этого образцы извлекали из шприцов и подвергали сушке в сверхкритическом CO_2 ($t_{кр.}$ = 31 °C, $P_{кр.}$ = 72.8 атм.). Установка для сверхкритической сушки состояла из насоса Supercritical 24 (SSI, США), подогреваемого стального автоклава ёмкостью 200 мл и регулятора обратного давления BPR (Waters, США). Образцы помещали в закрытый автоклав, давление поднимали до 150 бар, температуру – до 50°C. Образцы выдерживали в потоке CO_2 (5 мл/мин) в течение 3 ч, после чего давление постепенно стравливали до атмосферного, и автоклав вскрывали. Затем на поверхность образцов полученных лиогелей покапельно добавляли 0.500 мл ИЖ [C_8MIm][TFSI] и образцы оставляли на ночь для пропитки.

Индивидуальную [C_8MIm][TFSI] и незаполненный ИЖ аэрогель SiO_2 использовали в качестве образцов сравнения.

3.2.3. Получение ионогелей на основе SiO_2 для оценки их стабильности в водной среде

Для получения ионогелей использовали модифицированную методику из раздела 3.2.2. Получали золь SiO_2 смешением взятых в различных соотношениях (0, 50 и 100 мол.% MTMC) TMOC/MTMC, а также MeOH и воды (подкисленной HCl до pH = 2.1) с мольным соотношением Si:CH_3OH:H_2O, равным 1:3:3. Золь перемешивали в течение 1 ч, после чего к нему добавляли 2.58 ммоль ИЖ и 0.5 мл метанола. Затем в смесь добавляли 0.1 мл 1 М водн. раствора NH_4OH для инициирования гелирования и, после 2–3 минут перемешивания, собирали реакционную смесь в полипропиленовые шприцы (внутренний диаметр 14 мм) для гелирования, где выдерживали 3 сут. при комнатной температуре. Затем шприцы вскрывали и выдерживали при комнатной температуре для выпаривания растворителя до постоянной массы (~3 сут.). Типичный объем образцов составлял 0.6–1.5 мл. Таким же образом получали образцы сравнения TMOC, TMOC-MTMC и MTMC без добавления ИЖ с мольным соотношением MTMC/(TMOC+MTMC) равным 0, 50 и 100%, соответственно.

Для получения ионогелей методом пропитки (образцы TMOC-C_4DCA-monolith и TMOC-C_4DCA-powder) использовали образцы аэрогеля, полученного гелированием TMOC (лиогель TMOC был подвергнут сверхкритической сушке описанным выше способом). Для этого 2.58 ммоль (0.500 мл) [C_4MIm][DCA] покапельно добавляли на поверхность аэрогеля TMOC (в монолитной форме или в форме крупнодисперсного порошка). Список полученных образцов приведен в табл. 10

Таблица 10. Метод синтеза и состав ионогелей на основе SiO_2, полученного золь-гель методом

Название образца	Способ получения ионогеля	Состав прекурсоров, использованных для синтеза SiO_2, $\frac{TMOS}{TMOS + MTMS}$, мол.%	Ионная жидкость	Содержание ИЖ в ионогеле, $\frac{IL}{IL + SiO_2}$, мол. %
TMOC-C_4DCA	Гелирование в ИЖ	0	[C_4MIm][DCA]	50
TMOC-C_4DCA-monolith	Пропитка монолита аэрогеля	0	[C_4MIm][DCA]	50
TMOC-C_4DCA-powder	Пропитка порошка аэрогеля	0	[C_4MIm][DCA]	50
TMOC-C_4DCA-20%	Гелирование в ИЖ	0	[C_4MIm][DCA]	20
TMOC-C_4DCA-80%	Гелирование в ИЖ	0	[C_4MIm][DCA]	80
TMOC-MTMC-C_4DCA	Гелирование в ИЖ	50	[C_4MIm][DCA]	50
MTMC-C_4DCA	Гелирование в ИЖ	100	[C_4MIm][DCA]	50
TMOC-C_4TFSI	Гелирование в ИЖ	0	[C_4MIm][TFSI]	50
TMOC-MTMC-C_4TFSI	Гелирование в ИЖ	50	[C_4MIm][TFSI]	50
MTMC-C_4TFSI	Гелирование в ИЖ	100	[C_4MIm][TFSI]	50
TMOC-MTMC-C_2TFSI	Гелирование в ИЖ	50	[C_2MIm][TFSI]	50
TMOC-MTMC-C_8TFSI	Гелирование в ИЖ	50	[C_8MIm][TFSI]	50
TMOC *	Гелирование в MeOH	0	–	0
TMOC-MTMC *	Гелирование в MeOH	50	–	0
MTMC *	Гелирование в MeOH	100	–	0

* SiO_2 без добавления ИЖ (образцы сравнения).

3.2.4. Получение ионогелей на основе синтетических полимеров для оценки их стабильности в водной среде

Для получения полимерных ионогелей в работе использовали подход, основанный на пропитке аэрогелей полиамида 6,6 (ПА) и полиэтилена высокого давления (ПЭВД) [381][3] ионной жидкостью. На первом этапе синтеза получали полимерные аэрогели. Для этого 1 г гранул полимера растворяли в соответствующем растворителе (10 мл о-ксилола для ПЭВД, 10 мл ДМАА с добавлением 0.8 г LiCl для ПА) при нагревании до 130°C на масляной бане при непрерывном перемешивании погружной мешалкой. После полного растворения полимерных гранул раствор медленно охлаждали, в результате чего получали полимерные лиогели. Лиогели пятикратно промывали 30 мл изопропанола, проводя замену растворителя раз в сутки. Полученные лиогели ПА и ПЭВД сушили в сверхкритическом диоксиде углерода при 150 бар, 50°C в течение 3 ч в потоке CO_2 (5 мл/мин) на описанной выше (раздел 3.2.2.) установке.

Для получения ионогелей образцы аэрогелей разрезали на примерно одинаковые по размеру цилиндры массой ~100 мг. К аэрогелям покапельно добавляли ионную жидкость

[3] Описанные в работе методики получения полимерных аэрогелей предложены и впервые реализованы научной группой под руководством д.х.н. С.А. Лермонтова (Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН).

([C_4MIm][DCA] или [C_4MIm][TFSI]). После добавления ИЖ образцы выдерживали в течение суток при температуре 50°C. Загрузка ИЖ составляла либо 1 ммоль на 1 г полимера (образцы ПА-DCA, ПА-TFSI, ПЭВД-TFSI), либо образцы аэрогелей погружали в большой объем ИЖ (5 мл) для пропитки их максимальным возможным количеством ИЖ (образцы ПА-DCA-М, ПА-TFSI-М, ПЭВД-DCA-М). Образцы ПЭВД-DCA и ПЭВД-DCA-М пропитывали аналогичным образом, но с использованием ИЖ, разбавленной в ацетонитриле 1:1 по объёму: гидрофобный аэрогель ПЭВД (краевой угол смачивания водой 138 ± 1°) не впитывал [C_4MIm][DCA], в отличие от её раствора в ацетонитриле. В табл. 11 приведён состав полученных образцов.

Таблица 11. Состав полимерных аэрогелей и ионогелей на их основе

Название образца	Полимер	Ионная жидкость	Масса полимера, г	Масса ИЖ, г	Концентрация ИЖ, ммоль на 1 г полимера
ПЭВД		–	0.1030	–	–
ПЭВД-DCA		[C_4MIm][DCA]	0.1010	0.0207	1.0
ПЭВД-DCA-М	ПЭВД	[C_4MIm][DCA]	0.0963	0.3384	17.1
ПЭВД-TFSI		[C_4MIm][TFSI]	0.1057	0.045	1.0
ПЭВД-TFSI-М		[C_4MIm][TFSI]	0.1038	0.6027	13.8
ПА		–	0.0774	–	–
ПА-DCA		[C_4MIm][DCA]	0.1018	0.0209	1.0
ПА-DCA-М	ПА	[C_4MIm][DCA]	0.1027	0.6869	32.6
ПА-TFSI		[C_4MIm][TFSI]	0.1041	0.0437	1.0
ПА-TFSI-М		[C_4MIm][TFSI]	0.0965	1.0342	25.6

3.2.5. Получение экстрагентов железа (III) на основе кремнийоксидных ионогелей

Для синтеза ионогелей использовали адаптированную методику из раздела 3.2.2. В начале получали золи SiO_2 смешением 1x моль алкоксисиланов (x = 0.3, 1.2 или 4.8 ммоль ТМОС и/или МТМС), 3x моль MeOH и 3x моль H_2O (подкисленной HCl до pH = 2.1) с последующим перемешиванием в течение 1 ч. Мольная доля МТМС в смеси с ТМОС ($\frac{[\text{МТМС}]}{[\text{ТМОС}]+[\text{МТМС}]} \cdot 100\%$) в ходе синтеза составляла 0, 50 или 100%. Полученные золи SiO_2 добавляли к 0.500 г (1.2 ммоль) Aliquat 336 ([A336]Cl), мольная доля [A336]Cl в расчете на оксид кремния составляла 20, 50 или 80%. Затем к смеси при перемешивании добавляли 1.000 мл MeOH (0.500 мл в случае золя, полученного из 100% МТМС). Через несколько минут перемешивания в реакционную смесь добавляли 50 мкл 1 М водного раствора аммиака (100 мкл в случае золя, полученного из 100% МТМС), чтобы инициировать гелирование. Через 2–3 мин. перемешивания образцы собирали в полипропиленовые шприцы (внутренний диаметр 16 мм) и оставляли на 3 сут. для гелирования. Шприцы вскрывали и выдерживали на воздухе при комнатной температуре для упаривания растворителя до постоянной массы (~3 сут.). В результате были получены цилиндрические монолиты ионогелей. Монолиты были либо упругими и прозрачными (при высоком содержании ИЖ), либо хрупкими и непрозрачными (при низком содержании ИЖ). В некоторых случаях (при

низком содержании ИЖ и при низком содержании МТМС), монолиты трескались и при упаривании растворителя распадались на фрагменты.

Полученные ионогели обозначали как *a*IL*b*M, где *a* и *b* – мольные соотношения (%) [ИЖ]/([ИЖ]+[SiO_2]) и [МТМС]/([МТМС]+[ТМОС]), соответственно. Всего было получено 9 образцов: 20IL0M, 20IL50M, 20IL100M, 50IL0M, 50IL50M, 50IL100M, 80IL0M, 80IL50M и 80IL100M.

3.2.6. Получение ионогелей с полимерной матрицей для экстракции железа (III)

Для получения ионогелей с полимерной матрицей использовали модифицированную методику из раздела 3.2.4., основанную на пропитке полимерных аэрогелей ионной жидкостью Aliquat 336. Вначале *m* г (m =1, 2 или 3 г) полимера (полиэтилена низкого (ПЭНД) или высокого давления (ПЭВД), полипропилена (ПП) или полиамида 6,6 (ПА)) растворяли в 10 мл соответствующего растворителя (о-ксилол для полиолефинов, ДМАА с добавлением 0.8 г LiCl для ПА) при нагревании до 130°C и перемешивании погружной мешалкой. После полного растворения полимера реакционный раствор охлаждали до комнатной температуры, что приводило к формированию полимерного лиогеля. Полученные лиогели пятикратно промывали 30 мл изопропанола раз в сутки, после чего подвергали сверхкритической сушке в диоксиде углерода при 150 бар, 50°C в течении 3 часов в потоке CO_2 5 мл/мин. Полученные образцы обозначали *x*-*m*-АГ, где *x* – тип полимера, а *m* – масса полимера в растворе для получения лиогеля. Всего было получено по 3 аэрогеля ПЭНД (ПЭНД-1-АГ, ПЭНД-2-АГ, ПЭНД-3-АГ), ПЭВД (ПЭВД-1-АГ, ПЭВД-2-АГ, ПЭВД-3-АГ), ПП (ПП-1-АГ, ПП-2-АГ, ПП-3-АГ) и ПА (ПА-1-АГ, ПА-2-АГ, ПА-3-АГ).

Полимерные аэрогели разрезали на цилиндрические фрагменты массой ~100 мг примерно одинакового объёма и погружали в 5 мл Aliquat 336. Образцы оставляли на ночь при температуре 50°C для пропитки, после чего извлекали из жидкости и протирали бумажной салфеткой для удаления излишка жидкости. Полученные образцы ионогелей обозначены *x*-*m*-ИГ, где *x* – тип полимера, а *m* – масса полимера в растворе для получения лиогеля. Всего было получено по 3 ионогеля для каждого полимера – ПЭНД (ПЭНД-1-ИГ, ПЭНД-2-ИГ, ПЭНД-3-ИГ), ПЭВД (ПЭВД-1-ИГ, ПЭВД-2-ИГ, ПЭВД-3-ИГ), ПП (ПП-1-ИГ, ПП-2-ИГ, ПП-3-ИГ) и ПА (ПА-1-ИГ, ПА-2-ИГ, ПА-3-ИГ).

3.3. Кондуктометрическая оценка стабильности ионогелей в водной фазе

Одна из ключевых задач работы состояла в оценке стабильности ионогелей в водной среде. Для её реализации была разработана методика, основанная на измерении электропроводности водной фазы, в которую погружен образец ионогеля. Схема

экспериментальной установки представлена на рис. 24. Образец ионогеля помещали в сетчатый контейнер (диаметр отверстий около 1 мм) и погружали в 500 мл деионизованной воды при перемешивании (300 об/мин). Количество высвобождаемой из образца ионной жидкости определяли по сигналу кондуктометра Эксперт-002 (ООО «Эконикс-Эксперт»), подключенного к ПК, непрерывно в течение 24 ч. Значения электропроводности водной фазы затем пересчитывали в концентрацию ИЖ при помощи предварительного построенных калибровочных кривых (табл. 12). Температуру среды поддерживали близкой к 25°C. Результаты корректировали с учетом температурных зависимостей электропроводности раствора ИЖ (см. раздел 4.3.1.).

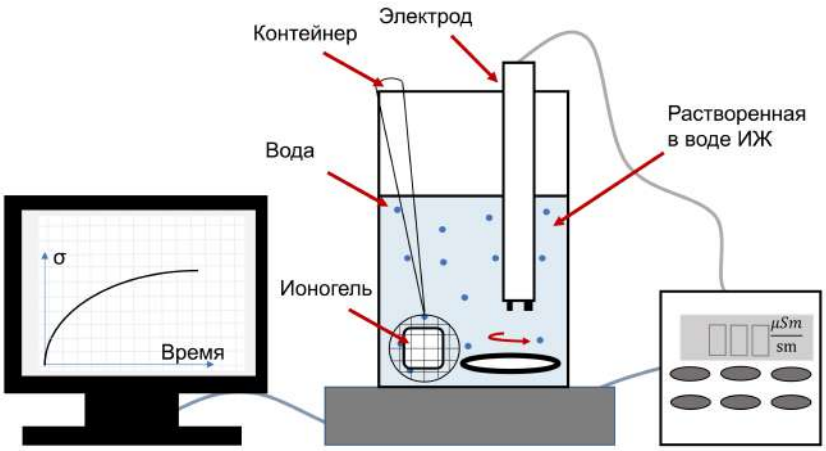


Рисунок 24. Схема кондуктометрического эксперимента по оценке стабильности ионогелей в водной среде.

Для количественного анализа полученных данных использовали величины $t_{0.1}$, $t_{0.5}$ и $t_{0.9}$ – времена высвобождения из образца 10, 50 и 90% ИЖ соответственно, $\alpha(x)$ – степень высвобождения ИЖ за x часов. Построенные кинетические кривые анализировали с использованием кинетических уравнений псевдо-второго (ионогели SiO_2) или n-ного порядка (полимерные ионогели), в результате чего получали значения q_e – предельного высвобождения и k – константы скорости высвобождения ИЖ.

Таблица 12. Экспериментально определенные зависимости электропроводности (**σ**) растворов ионных жидкостей от мольной концентрации ИЖ (**C**), использовавшиеся для оценки стабильности ионогелей в водной фазе

Ионная жидкость	$\sigma_{25°C}$[мкСм/см] = f(**C**[мМ])	Диапазон концентраций, мМ	R^2
[C_4MIm][DCA]	$\sigma_{25°C} = (80\pm0.5)\cdot C$	0…5	0.9996
[C_2MIm][TFSI]	$\sigma_{25°C} = (63.3\pm0.2)\cdot C$	0…5	0.9998
[C_4MIm][TFSI]	$\sigma_{25°C} = (60.1\pm0.3)\cdot C$	0…5	0.9998
[C_8MIm][TFSI]	$\sigma_{25°C} = (67\pm5)\cdot C - (11\pm2)\cdot C^2$	0…2.5	0.996
Aliquat 336	$\sigma_{25°C} = (99\pm1)\cdot C$	0…5	0.998

Для валидации данных кондуктометрии была использована высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). В ходе кондуктометрического анализа из содержащей ИЖ водной фазы отбирали аликвоты, которые анализировали методом ВЭЖХ. Для анализа

использовали хроматографическую систему Knauer (Германия), состоящую из жидкостного насоса Smartline 1000, колонки для обращённо-фазовой жидкостной хроматографии “ChomCore 120 C_{18}” (NanoChrome, KHP) размером 25 × 4.8 мм с размером частиц 5 мкм. В качестве подвижной фазы использовали раствор H_2O:MeCN:CF_3COOH = 86.5:12.0:1.5 об. %. Аликвоты растворов ИЖ объемом 20 мкл вводили в хроматографическую систему и разделяли в изократическом режиме со скоростью потока 1.1 мл/мин при 25°C. Хроматограф был оснащен оптическим детектором с длиной волны λ = 212 нм [382].

3.4. Экстракционные эксперименты с участием ионогелей

3.4.1. Экстракция ионов железа (III) из водных растворов ионогелями Aliquat336@SiO_2

В начале провели первичный скрининг эффективности экстракции и реэкстракции ионов железа (III) из водных растворов. Для экстракции образцы ионогелей помещали в 5 мл 0.05M водного раствора $FeCl_3$, подкисленного 0.4 мл HCl (суммарная концентрация иона Cl^- составляла 3.163 M). После экстракции образцы помещали для реэкстракции в 5 мл 3M H_2SO_4 на 7 суток. В качестве контрольного образца использовали 0.500 г ионной жидкости Aliquat 336. В экстракционном эксперименте мольное отношение [A336]Cl : Fe составляло 4.95. Эффективность экстракции (E, %) определяли по количеству экстрагированного из раствора железа: $E = \frac{[Fe]_{\text{экстрагировано}}}{[Fe]_{\text{в исходном р−ре}}} \times 100\%$. Эффективность реэкстракции определяли по эффективности извлечения железа за цикл экстракции/реэкстракции (R, %), относительно количества железа в исходном растворе $R = \frac{[Fe]_{\text{реэкстрагировано}}}{[Fe]_{\text{в исходном р−ре}}} \times 100\%$, или по эффективности реэкстракции (RE, %), относительно количества экстрагированного железа, $RE = \frac{[Fe]_{\text{реэкстрагировано}}}{[Fe]_{\text{экстрагировано}}} \times 100\%$.

Для анализа кинетики процесса в качестве экстракционного раствора использовали 10 мл 50 мМ раствора $FeCl_3$ и 0.8 мл HCl, реэкстракцию проводили в 10 мл H_2SO_4. Анализ кинетики проводили для образцов с наибольшим содержанием ИЖ (80 мол. %), показавших наибольшую эффективность экстракции. Анализ экстракции проводили в течение 3 сут., реэкстракции – в течение 5 или 7 суток при постоянном перемешивании (350 об/мин). Для ионогелей также измеряли эффективность экстракции/реэкстракции при циклировании в течение трех циклов. Чтобы избежать механического разрушения образцов, их отделяли от якоря магнитной мешалки ячеистым полиэфирным сепаратором, напечатанным на 3D-принтере.

Определение концентрации железа (III) в растворах проводили с использованием сульфосалициловой кислоты (ССК) [383]. Для анализа 1 объем раствора Fe (III) добавляли к смеси 62.5 объемов 10% водн. р-ра ССК, 125 объёмов 25% водного раствора аммиака и 61.5 объемов воды (т.о. раствор Fe (III) был разбавлен в 250 раз). Концентрацию Fe (III) определяли

спектрофотометрически по калибровочной кривой: ε(Fe^{III}) = 4 790±70 л/моль в диапазоне концентраций 0–0.30 мМ, R^2 = 0.997. УФ-видимые спектры образцов регистрировали при помощи УФ-видимого спектрометра ОКБ Спектр СФ-2000 (Санкт-Петербург) с использованием полиметилметакрилатных кювет Plastibrand (d =1 см).

Образцы ионогелей после экстракции и реэкстракции сохраняли для дальнейшего анализа.

3.4.2. Экстракция ионов железа (III) из водных растворов ионогелями Aliquat336 с полимерной матрицей

Процедуру экстракции ионов железа (III) ионогелями с полимерной матрицей осуществляли аналогичным образом. Образцы ионогелей помещали в полипропиленовый контейнер с отверстиями (~ 1.5 мм) для защиты от разрушения якорем магнитной мешалки. Затем образцы помещали в перемешиваемый (300 об/мин) экстракционный раствор. Состав экстракционного раствора нормировали на количество ИЖ: на 1 ммоль ИЖ добавляли 16.17 мл 0.05 М раствора $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ и 1.29 мл HCl (pH раствора ~2, мольное отношение [A336]Cl : Fe = 1.24). Проводили скрининг эффективности экстракции железа ионогелями, для образцов ПА-1-ИГ, ПП-1-ИГ и ПП-3-ИГ также дополнительно анализировали кинетику экстракции железа (III). В качестве образца сравнения использовали 0.500 г индивидуальной Aliquat 336.

Эффективность экстракции железа полимерными ионогелями определяли по концентрации железа в экстракционных растворах при помощи оптической эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ICP-OES) на анализаторе ThermoFisher Scientific iCAP XP (США). Погрешность определения содержания железа в пробе составляла 1–2%.

Образцы ионогелей после экстракции и реэкстракции сохраняли для дальнейшего анализа.

3.5. Методы анализа полученных материалов

Для определения геометрической ($\rho_{геом}$) плотности образцов их линейные размеры (h, высоту, и d, диаметр) измеряли штангенциркулем (инструментальная погрешность δ = 0.02 мм) и рассчитывали объем образца в приближении цилиндра $V = h\pi(d/2)^2$. После чего геометрическую плотность образцов рассчитывали путем деления определенной при помощи аналитических весов ($\delta = 10^{-4}$ г) массы образца на рассчитанный объем V. Скелетную плотность образцов ($\rho_{ск}$) измеряли при помощи гелиевого пикнометра ThermoFisher Scientific ATC (США) при 25°C. Объемную пористость (P) ионогелей оценивали как $P(\%) = 100\% \times (1 - \frac{\rho_{геом}}{\rho_{ск}})$.

Плотность ионных жидкостей определяли взвешиванием 5.000 мл жидкости, а также при помощи гелиевого пикнометра.

Краевой угол смачивания водой поверхности образцов измеряли при помощи установки Minder Hightech SDC-350 (КНР) для горизонтально установленных образцов. Объем капли составлял ~5 мкл, форму капли описывали моделью эллипса по 5 точкам.

ИК-Фурье спектры образцов были зарегистрированы в диапазоне 400–4000 $см^{-1}$ на спектрометре Люмекс ИнфраЛЮМ ФТ-08 (Санкт-Петербург), оснащенном приставкой нарушенного полного внутреннего отражения Specac Quest ATR (Великобритания).

Спектры комбинационного рассеяния (КР) образцов были зарегистрированы на спектрометре Sol Instruments Confotec NR500 (Беларусь), оснащенном диодным лазером с длиной волны 633 нм, мощностью 20 мВт, объективом с 20-кратным увеличением и дифракционной решеткой с разрешением 1 800 $мм^{-1}$.

^{1}H и ^{19}F ЯМР спектры образцов регистрировали на ЯМР спектрометре Bruker Avance II-300 (США). И жидкие образцы, и образцы ионогелей анализировали при помощи ЯМР-детектора для жидких образцов.

Рентгеновские дифрактограммы образцов получали на порошковом дифрактометре Haoyuan DX-200BH (КНР) с использованием $Cu_{K\alpha}$ (λ = 1.5406 Å) излучения в диапазоне углов 2θ 3–50° с шагом 0.02° 2θ.

Для анализа твердой фазы образцов ионогелей (адсорбция азота, РЭМ, МУРР и т.д.), ионную жидкость вымывали из них путем трёхкратной промывки 50 мл ацетонитрила 1 раз в сутки. Далее ацетонитрил удаляли сверхкритической сушкой в CO_2 (см. раздел 3.2.2.)

Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота получали при помощи установки Quantochrome Nova 1200e (Anton Paar, Австрия) в диапазоне парциальных давлений P/P_o 0.01–0.99 или на установке Катакон Сорбтометр-М (Новосибирск) в диапазоне P/P_o 0.01–0.98. Перед измерением образцы дегазировали в токе гелия при 120°C в течение не менее 2 часов. Результаты измерений обрабатывали в ПО PyGAPS [384]. Для измерения удельной поверхности образцов (S_{BET}) использовали модель Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ) с учетом критериев Рокерола [385, 386]. Объем микропор рассчитывали по методу объемного заполнения микропор Дубинина-Радушкевича (ДР). Распределения мезопор по размерам рассчитывали по модели Барретта-Джойнера-Халенды (БДХ) из десорбционной ветви изотермы.

Микрофотографии образцов были получены на растровом электронном микроскопе (РЭМ) CARL ZEISS NVision 40 (Германия) при ускоряющем напряжении 1 кВ (полимерные образцы) или 3 кВ (образцы оксида кремния) без напыления проводящим слоем.

Рентгенофлуоресцентный (РФлА) анализ образцов был проведен с использованием рентгеновского флуоресцентного спектрометра с дисперсией по длине волны Спектрон Спектроскан MAX-GVM (Санкт-Петербург).

CHN-элементный анализ образцов проведен при помощи элементного анализатора EuroVector EA3000 (Италия).

Термогравиметрический и дифференциальный термический анализ (ТГА/ДТА) образцов выполняли на термоанализаторе Jupiter NETZSCH STA 449 F1 (Германия) на воздухе при нагревании до 900°C со скоростью 5°C/мин.

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) при пониженных температурах (-110…+25°C) выполняли на термоанализаторе Mettler Toledo TA 4000 (Швейцария) в режиме охлаждения и нагревания со скоростью 5°/мин. После эксперимента были рассчитаны величины тепловых эффектов фазовых переходов. Инструментальная погрешность составляла ±1.5 °C для температуры и 6% для величин тепловых эффектов.

Для анализа методом спектроскопии электрохимического импеданса мелкодисперсный порошок ионогелей помещали в самодельную ячейку типа Swagelok с медными пластинчатыми контактами, разделенными тефлоновым уплотнительным кольцом диаметром 5 мм и высотой 2 мм. Ячейку запечатывали под давлением ~3 кг/см^2. Электрический ток через образец измеряли при помощи параллельно подключенного резистора с сопротивлением 93.1 kΩ. К ячейке был приложен переменный потенциал синусоидальной формы (E_{RMS} = 2.00 В) с частотой в диапазоне 10^2–10^6 Гц. Потенциал ячейки и разность фаз между ячейкой и генератором тока были измерены и преобразованы в значения комплексного импеданса. Все измерения проводили при 22°C при атмосферной влажности. Спектры электрохимического импеданса были описаны эквивалентными схемами с использованием ПО EIS Spectrum Analyser [387].

Механические свойства образцов были измерены в режиме сжатия с использованием универсальной тестовой машины INSTRON 3382 (США) со скоростью деформации 1 мм/мин. Образцы были приготовлены в виде цилиндров размером ~Ø5×25 мм в соответствии с ГОСТ 14019-2003. Образцы помещали между опорными площадками установки так, чтобы вертикальная ось образца совпадала с осью приложения нагрузки. Значения предела прочности на сжатие σ_{comp} (МПа) и предельной относительной деформации при сжатии ε (%) определяли с помощью ПО INSTRON Bluehill 2.0.

УФ-видимую спектроскопию в режиме диффузного отражения (СДО) проводили с использованием комплекса оборудования производства Ocean Insight (США), а именно ксеноновой лампы HPX-2000 (20 Вт), интегрирующей сферы 50-8-R-GT (Ø 50 мм) и

спектрометра QE 65000. Продолжительность накопления составляло 0.2 с, спектры усредняли по 50 измерениям. Стандарт белого ($BaSO_4$) был использован в качестве эталона.

Структуру ионных жидкостей и ионогелей изучали методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МУРР) на установке малоуглового/широкоуглового рассеяния Xeuss 3.0 (Франция) в Объединённом Институте Ядерных Исследований, Дубна. Излучение генерировалось микрофокусным источником GeniX3D (CuKa, λ = 1.54 Å, ширина пучка 30 мкм). Пучок фокусировался с использованием системы оптики FOX 2D и коллимировался с использованием двух наборов щелей. Измерительная система оснащена подвижным детектором Eiger2 R 1M с чувствительной областью 77.1 × 79.7 мм^2 (размер пикселя 75 мкм). Измерения проводили на двух расстояниях от детектора до образца (400 и 4 500 мм), что позволяло проводить регистрацию кривых рассеяния *I(q)* в диапазоне векторов рассеяния q, $3 \cdot 10^{-3}$ Å$^{-1} < q < 0.5$ Å^{-1} (1.3 Å $< d = \frac{2\pi}{q} <$ 200 нм). Измерения проводили при комнатной температуре в вакууме (~10^{-2} Па). Чтобы измерить абсолютную величину дифференциального сечения малоуглового рассеяния ($d\Sigma(q)/d\Omega$), использовали стандартную процедуру нормализации на сечение рассеяния аморфного стеклоуглерода.

Образцы ионогелей SiO_2, полученные различными методами (раздел 3.2.2.), анализировали методом МУРР на установке, состоящей из лабораторного дифрактометра АМУР-К [388], оснащенной линейным позиционно-чувствительным детектором ОД3М на длине волны 1.542 Å в Курчатовском Комплексе Кристаллографии и Фотоники НИЦ «Курчатовский институт» (Москва). Пучок рентгеновского излучения имел размер 0.2 × 8 мм, диапазон углов рассеяния θ соответствовал диапазону векторов рассеяния q от $1.0 \cdot 10^{-2}$ до 1 Å^{-1} ($d = \frac{2\pi}{q}$ от 0.6 до 62 нм). Образцы анализировали под вакуумом, расстояние от образца до детектора составляло 700 мм. Продолжительность измерения образца составляло 10 минут. Результаты измерений нормировали на величину интенсивности падающего луча и корректировали с учетом искажений коллимации.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

4.1. Структура ионогелей на основе тетрафторобората 1-метил-3-октилмидазолия и пирогенного диоксида кремния (Aerosil® A380)

Различие свойств ионной жидкости в индивидуальном состоянии и иммобилизованной в пористом твердофазном материале является одной из наиболее важных физико-химических особенностей ионогелей (см. раздел 2.2.3.) как с фундаментальной, так и с практической точек зрения. Нами проведена оценка эффектов пространственного ограничения ИЖ на примере тетрафторбората 1-метил-3-октилмидазалия ([C_8MIm][BF_4]), иммобилизованного в нанопористом пирогенном оксиде кремния Aerosil® A380 (A380). Состав и структура A380 хорошо известны, что облегчает интерпретацию результатов. Длинная алкильная цепочка ИЖ делает её пространственную структуру чувствительной к эффектам пространственного ограничения (см. раздел 2.1.4.).

4.1.1. Физико-химические свойства ионогелей [C_8MIm][BF_4]@SiO_2

Ионогели были получены пропиткой порошка Aerosil® A380 (A380) различным количеством (16.3–79.9 мол. %) тетрафторбората 1-метил-3-октилмидазолия ([C_8MIm][BF_4]). Внешний вид ионогелей изменялся с увеличением доли ИЖ от рассыпчатых белых порошков (малое содержание ИЖ, <28 мол. %), прозрачных липких порошков (промежуточное содержание ИЖ, 44–61 мол. %) к прозрачным гелеобразным пастам (высокое содержание ИЖ, >66 мол. %) (рис. 25).

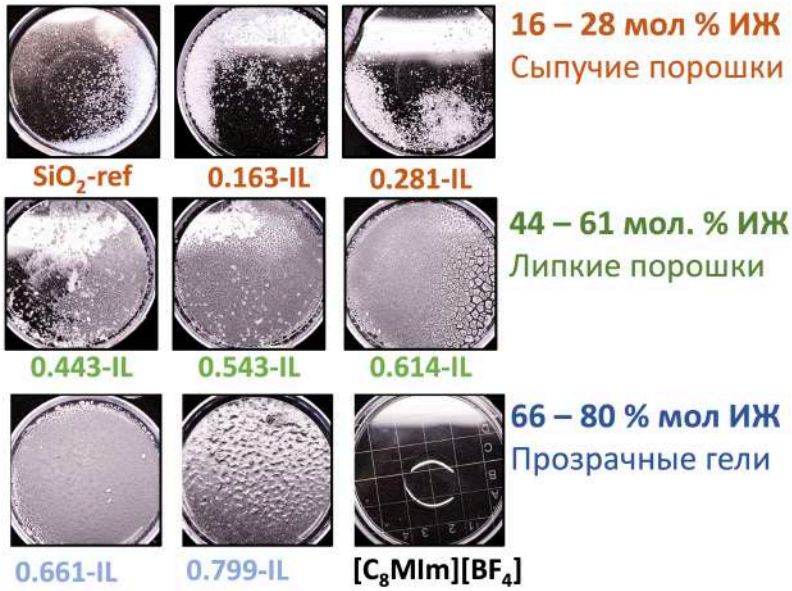


Рисунок 25. Внешний вид полученных образцов ионогелей [C_8MIm][BF_4]@SiO_2.

Скелетная плотность ионогелей (рис. 26, а) линейно (R^2 = 0.97) уменьшалась с увеличением мольной доли ИЖ от 2.52 г·см$^{-3}$ (для образца SiO_2-ref) до 1.18 г·см$^{-3}$ (для

индивидуальной ИЖ), что соответствует смеси двух компонентов, между которыми не происходит образования химических связей [389]. На порошковых дифрактограммах (рис. 26, б) присутствовало широкое гало с максимумом около 22.0° 2θ (~4.0 Å) для образца оксида кремния SiO_2-ref и 20.5° 2θ (~4.3Å) для индивидуальной ИЖ. Положение максимума гало для ИЖ соответствует характеристическому расстоянию между ближайшими катионом и анионом в $[C_8MIm][BF_4]$ [74, 390]. Положение максимума гало в ионогелях сдвигалось в сторону меньших углов с увеличением содержания ИЖ в ионогеле.

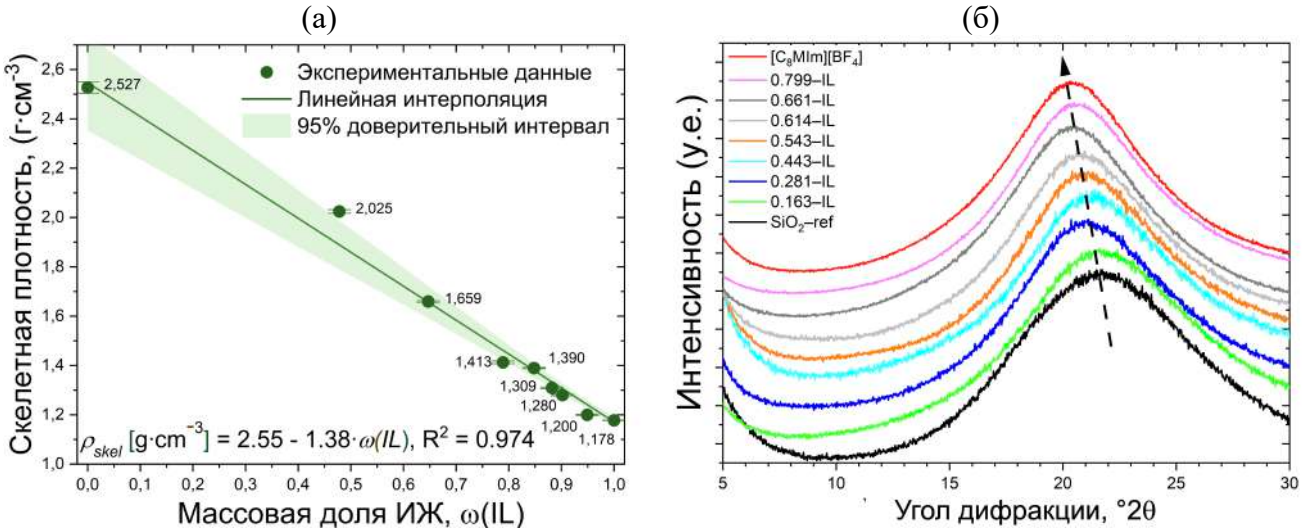


Рисунок 26. Скелетная плотность (**а**) и порошковые дифрактограммы (**б**) ионогелей $[C_8MIm][BF_4]$@SiO_2.

Заполнение пор оксида кремния ионной жидкостью изучали методом низкотемпературной адсорбции азота (рис. 27, а. табл. 13). Получить изотермы сорбции удалось только для образцов SiO_2-ref и ионогеля 0.163-IL с наименьшим содержанием ИЖ. Величина адсорбции азота для ионогелей с большим содержанием ИЖ (>28.1 мол. %) была пренебрежимо мала, что указывает на полное заполнение жидкостью пор кремнийоксидной матрицы.

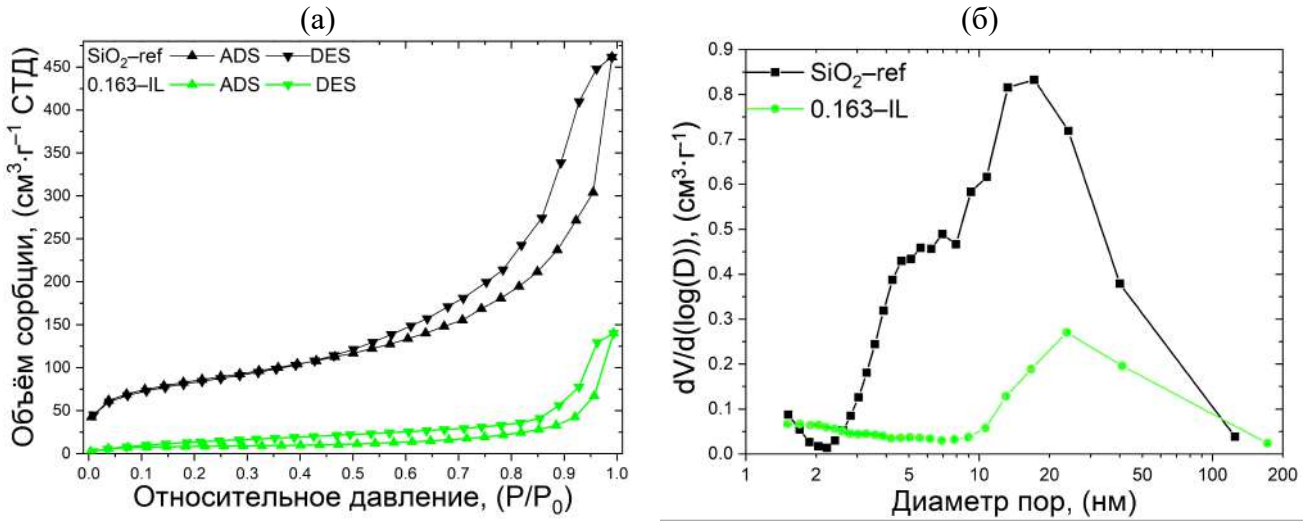


Рисунок 27. Изотермы низкотемпературной адсорбции-десорбции азота (**а**) и распределения пор по размерам (рассчитанные из десорбционной ветви методом БДХ) (**б**) для образцов SiO_2-ref и 0.163-IL.

Результаты адсорбции азота для образца SiO_2-ref соответствовали известным данным для Aerosil® A380 [391]. Изотерма относилась к типу IV(a) по ИЮПАК, который характерен для мезопористых материалов [385]. Образец SiO_2-ref характеризовался высоким объемом сорбции азота (460 $см^3 \cdot г^{-1}$ при $P/P_o = 0.99$) и высокой удельной поверхностью (~300 $м^2 \cdot г^{-1}$). Пропитка матрицы ионной жидкостью (образец 0.163-IL) привела к значительному уменьшению объема сорбции азота, до 140 $см^3 \cdot г^{-1}$ при $P/P_o = 0.99$, и удельной поверхности, до 32 $м^2 \cdot г^{-1}$.

Рассчитанное по десорбционной ветки изотермы распределение пор по размерам для образца SiO_2-ref (рис. 27, б) показало наличие в структуре микропор (0.14 $см^3 \cdot г^{-1}$ по модели Дубинина-Радушкевича) и мезопор (0.70 $см^3 \cdot г^{-1}$ по модели Баррета-Джойнера-Халенды). В образце 0.163-IL практически отсутствовали микропоры (их удельный объем составил 0.02 $см^3 \cdot г^{-1}$) и малые мезопоры (<10 нм), а кумулятивный объем мезопор составлял 0.23 $см^3 \cdot г^{-1}$. Наиболее вероятно, что снижение кумулятивного объема пор было вызвано сорбцией ИЖ на поверхности образца, причем ИЖ преимущественно локализовалась в микропорах и малых мезопорах, характеризующихся высоким адсорбционным потенциалом [392]. Примечательно, что различие между суммарным кумулятивным объемом микропор и мезопор (0.61 $см^3 \cdot г^{-1}$) для образцов SiO_2-ref и 0.163-IL было близко к удельному объему ИЖ, использованному для получения образца 0.163-IL (0.54 $см^3 \cdot г^{-1}$). Введение дополнительного объема ИЖ (0.723 $см^3 \cdot г^{-1}$ для образца 0.281-IL) приводило к полному заполнению всех открытых пор твердофазной матрицы.

Таблица 13. Текстурные свойства образцов SiO_2-ref и 0.163-IL

Параметр	**SiO_2-ref**	**0.163-IL**
Содержание ИЖ, мол. %	0	16.3
Удельный объем ИЖ, $см^3 \cdot г^{-1}$	0	0.540
Удельная поверхность БЭТ, S_{BET}, $м^2 \cdot г^{-1}$	301	32
Константа БЭТ, C_{BET}	201	68
Кумулятивный объём пор БДХ, $см^3 \cdot г^{-1}$:		
-- по адсорбции	0.687	0.218
-- по десорбции	0.700	0.230
Модель Дубинина-Радушкевича:		
-- удельный объем микропор, $см^3 \cdot г^{-1}$	0.138	0.015
-- потенциал адсорбции, $кДж \cdot моль^{-1}$	3.47	2.98
Кумулятивный объем микропор по *t*-методу, $см^3 \cdot г^{1}$	0.108	0.005

4.1.2. Эффект пространственного ограничения ионной жидкости в порах Aerosil® A380

Результаты термогравиметрического анализа образцов ионогелей на воздухе приведены на рис. 32, а. При нагреве образцов до 100°C наблюдалась небольшая потеря массы (<1.4%), соответствующая, вероятнее всего, потере остаточной воды. Дальнейшая потеря массы образцами начиналось при ~250°C, что хорошо соответствует данным о термическом разложении

[C_8MIm][BF_4] [255, 393]. С увеличением содержания ИЖ в ионогелях величина несгораемого остатка при 600°C снижалась от 59% для ионогеля 0.163-IL до 5% для ионогеля 0.799-IL, что находится в хорошем соответствии с массовой долей SiO_2 в образцах. Для образцов, содержащих 16–44 мол. % ИЖ, температура начала термического разложения была на 40–50°C ниже, чем для свободной ИЖ. Это свидетельствовало о том, что иммобилизованная ИЖ характеризуется пониженной термической стабильностью. Кривые ДТА (рис. 28, б) подтверждают эти наблюдения, поскольку для ионогелей с невысоким (<44 мол. %) содержанием ИЖ положение максимума экзотермического эффекта, соответствующего окислению ИЖ, сдвинуто в область низких температур.

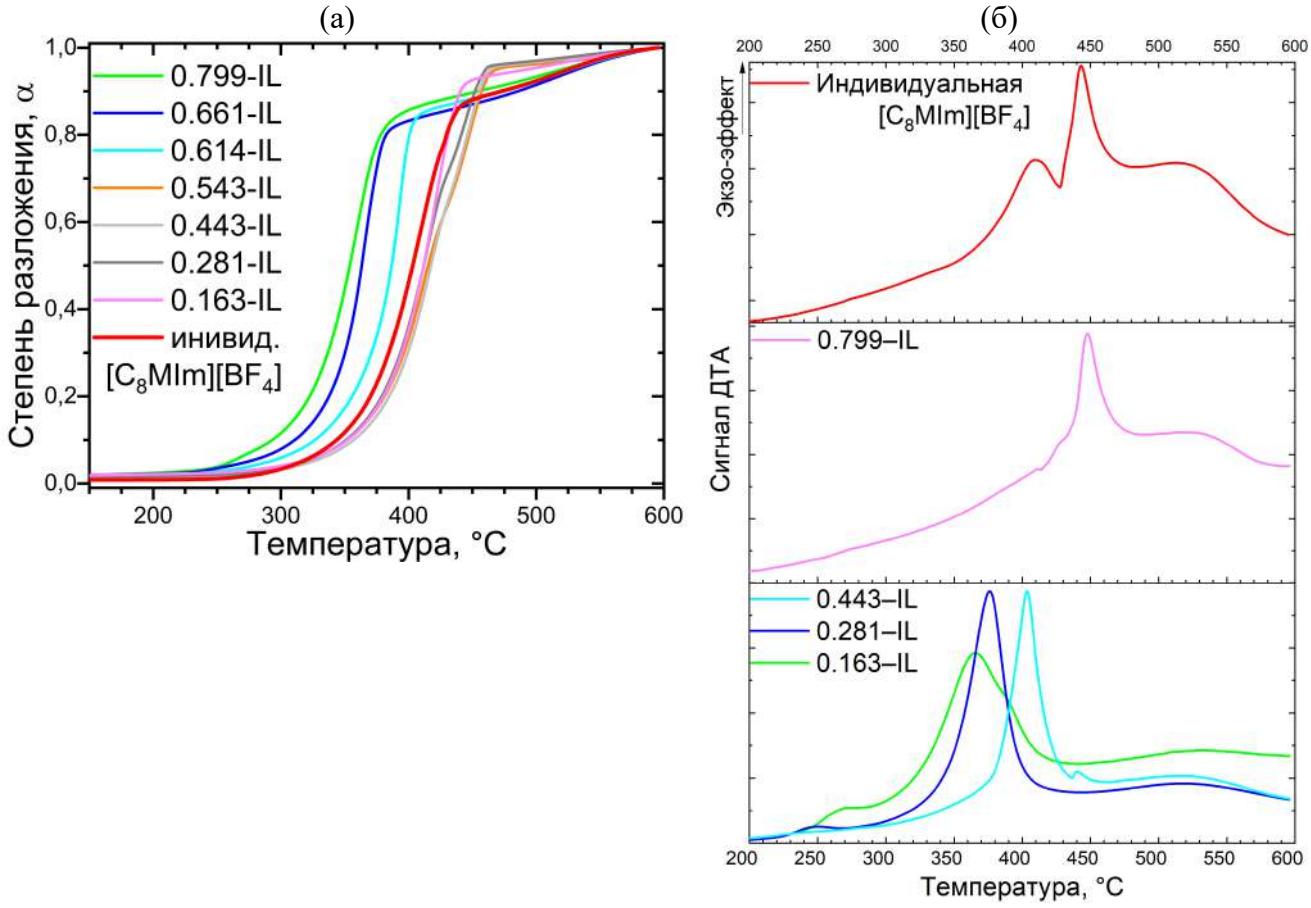


Рисунок 28. Результаты термического анализа ионогелей **[**C_8MIm][BF_4]@SiO_2: **а**) ТГА, **б**) ДТА.

Подобное снижение температуры разложения ИЖ при иммобилизации в SiO_2 наблюдалось ранее для [BMIm][BF_4] (до 50°C при 50 мол. % ИЖ) [100], [BMIm]Cl (до 40°C при 50 мол. % ИЖ) [100], а также [BMIm][PF_6] (до 150°C при 42 мол. % ИЖ) [215]. Однако существуют и работы, в которых наблюдался противоположный эффект – термическая стабилизация ИЖ в составе ионогелей: в работе Агафонова и соавт. была показано повышение температуры термического разложения [C_4MIm][OAc] в бентоните на 100°C [248]. В ходе нашей работы также было обнаружено, что термическая стабильность ИЖ в составе ионогелей может повышаться (для ионогелей на основе SiO_2 и Aliquat 336 (на ~30°C, см. раздел 4.5.3.). Отметим,

что достоверного описания причин и величины изменения температуры термического разложения ИЖ в ионогелях к настоящему времени не существует.

ИК-спектры ионогелей (рис. 29) содержат полосы колебаний как ИЖ, так и твердой фазы. Полосы при 437–452 $см^{-1}$ (δ(O–Si–O)), 807 $см^{-1}$ (ν_s(Si–O–Si)), 1059 $см^{-1}$ с плечом при 1,150 $см^{-1}$ (ν_{as}(Si–O–Si)) являются характерными для SiO_2, в то время как полосы при 510 $см^{-1}$, 568 $см^{-1}$, 608 $см^{-1}$, 654 $см^{-1}$, 1054 $см^{-1}$, 1136 $см^{-1}$, 1348 $см^{-1}$ (различные моды деформационных C-H колебаний в имидазолиевом цикле) а также при 750–755 $см^{-1}$ и 1015–1030 $см^{-1}$ (валентные колебания $[BF_4]^-$ аниона) характерны для ИЖ. Полное отнесение частот колебаний образцов в ИК-спектрах приведено в табл. 14. Относительная интенсивность полос поглощения, относящихся к жидкой и твердой фазам ионогелей, менялась пропорционально содержанию ИЖ. ИК-спектры оксида кремния (SiO_2-ref) и ионогелей содержали следы примесей изопропанола, использовавшегося для синтеза (валентные CH_3 и CH_2 колебания при 2865–2930 $см^{-1}$, деформационные CH_2 колебания при 1452 $см^{-1}$), и воды (валентное колебание при 1666 $см^{-1}$). В ИК-спектрах ионогелей не было обнаружено появления новых полос, что ожидаемо для смеси двух веществ, не формирующих между собой ковалентных связей [394].

Положения полос колебаний, относящихся к катионам, совпадали для индивидуальной ИЖ $[C_8MIm][BF_4]$ и ионогелей, однако положение валентных колебаний $[BF_4]^-$ аниона для индивидуальной ИЖ и ионогелей значимо различалось. В индивидуальной ИЖ полоса симметричных валентных колебаний $[BF_4]^-$ находилась при 1052 $см^{-1}$, в то время как в ионогелях эта полоса смещалась до 1038–1040 $см^{-1}$. Эта полоса перекрывается с наиболее интенсивной полосой колебаний матрицы SiO_2 (ν_{as}(Si-O-Si) при 1059 $см^{-1}$). Известно, что положение полосы ν_{as}(Si–O–Si) практически неизменно и постоянно в любых композитных материалах на основе диоксида кремния [253, 395]. То есть наблюдаемый сдвиг действительно относится к изменению энергии колебательных уровней в анионе BF_4^- вследствие его взаимодействия с твердой фазой ионогеля. Положение полосы асимметричных валентных колебаний аниона $[BF_4]^-$ также отличалось для индивидуальной и иммобилизованной в ионогелях ИЖ. Для индивидуальной ИЖ эта полоса находилась при 740 $см^{-1}$, в то время как для ионогелей она была смещена к 750–755 $см^{-1}$. Кроме того, для ионогелей данная полоса характеризовалась наличием плеча при 720 $см^{-1}$. Наблюдаемый сдвиг частот колебаний совпадал с литературными данными для другой ИЖ с тем же анионом, $[C_2MIm][BF_4]$, иммобилизованной в мезопористом оксиде кремния MCM-41 (до +16 $см^{-1}$), он был отнесен к специфической адсорбции аниона $[BF_4]^-$ на матрице диоксида кремния (слабые Si–F взаимодействия, подтвержденные данными DFT-расчета) [396]. Наблюдаемая нами более высокая величина сдвига полосы колебания (~15 $см^{-1}$ для $\nu_s(BF_4^-)$) по сравнению с известными данными для ионогелей с ИЖ на основе других анионов (например, ~6

см$^{-1}$ для ν_{as}(C-N) в дицианимиде [266], ~3 см$^{-1}$ для C≡N колебания в SCN^- [397] или 11 см$^{-1}$ для ν(P-F) в $[C_6MIm][PF_6]$ [27]), свидетельствуют о выраженной специфической адсорбции аниона $[BF_4]^-$ на поверхности оксида кремния [100, 254, 398, 399].

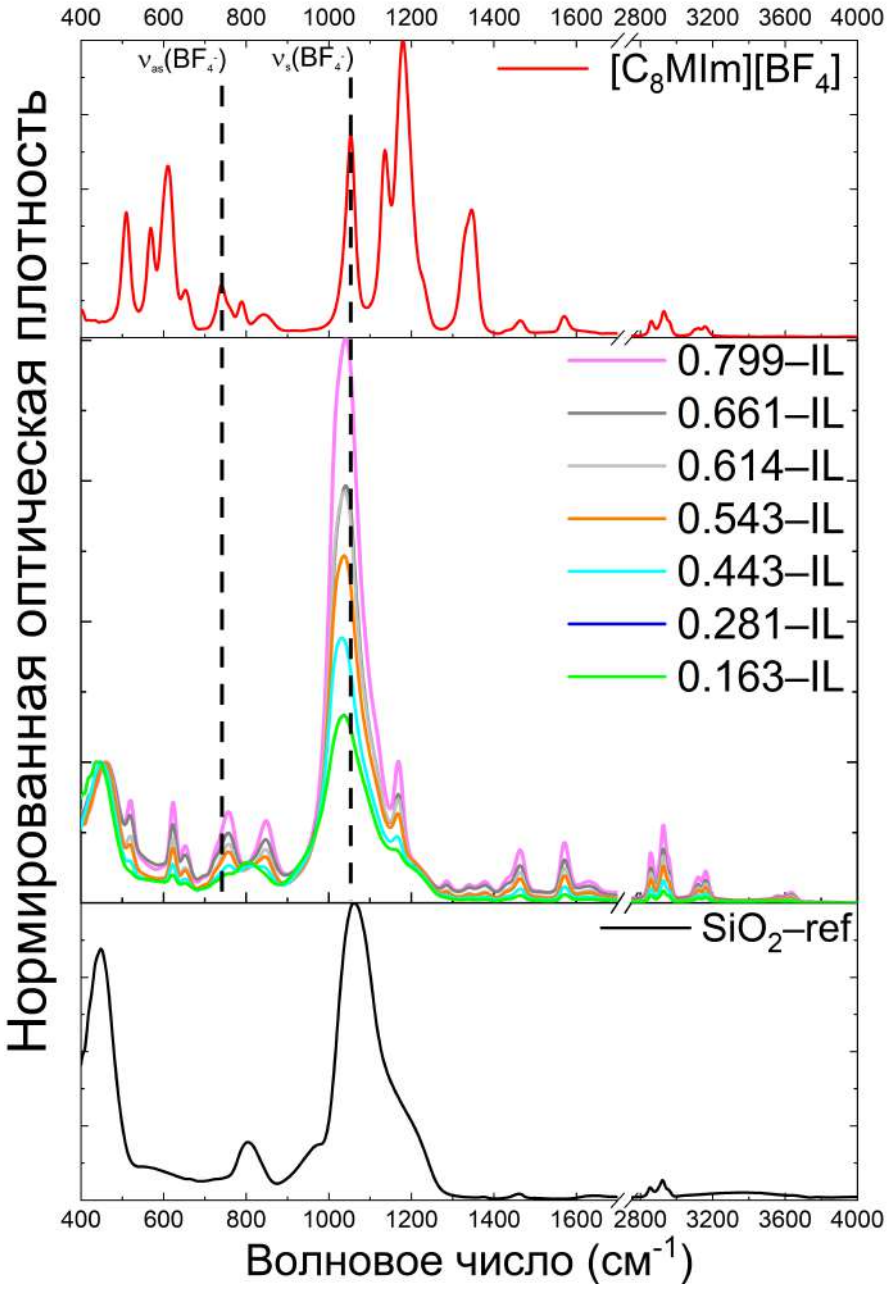


Рисунок 29. ИК-спектры ионогелей $[C_8MIm][BF_4]@SiO_2$, пористой матрицы (SiO_2-ref) и индивидуальной ИЖ $[C_8MIm][BF_4]$. Интенсивность ИК-спектров ионогелей нормирована на полосу деформационных колебаний O-Si-O (437–452 см$^{-1}$).

Таблица 14. Отнесение полос колебаний в ИК спектрах ионогелей $[C_8MIm][BF_4]@SiO_2$, пористой матрицы (SiO_2-ref) и индивидуальной ИЖ

Положение полосы колебания, $см^{-1}$			Отнесение пика	Ссылка
Индивиду-альная ИЖ	Ионогели	SiO_2-ref		
–	3632	–	Асимметричные валентные OH, свободная вода	[400]
–	3564	–	Асимметричные валентные OH, вода с H-связями	[400]
–	–	3300	OH группы в SiO_2, примеси $^{I}PrOH$ и H_2O	[400]
3161	3163–3164	–	$C_{4,5}H$ валентные в имидазолиевом цикле*	[400]
3113	3100–3119	–	C_2–H валентные в имидазолиевом цикле	[400]
2967	2963	–	CH_3 симметричные валентные	[401]
2930	2927–2928	2923	CH_2 асимметричные валентные	[401]
2863	2860–2861	2854	CH_2 симметричные валентные	[401]
–	1621–1633	1666	H_2O симметричные	[402]
1570	1572	–	Комбинационные колебания в имидазолиевом цикле	[403]
1464	1464	1459	CH_2 асимметричные деформационные	[401]
1436	1433	–	CH_3 асимметричные деформационные (метил, октил)	[401]
–	1377	1374	Деформационные OH в изопропаноле	[402]
1340	1341	–	Комбинационные колебания в имидазолиевом цикле	[403]
–	1283–1284	–	CH_2-деформационные	[401]
1215	1205–1209		C_4–H и C_5–H плоскостные деформационные	[404]
1179	1164–1178	–	Деформационные HCC и HCN в имидазолиевом кольце	[401]
–		1150	Асимметричные валентные Si–O–Si (LO мода)	[405]
1135		–	Деформационные плоскостные C_2–H	
–	1059	1059	Асимметричные валентные Si–O–Si (TO мода)	[405]
1,052	**~1015–1030**	–	**$[BF_4]^-$ асимметричные валентные**	[403]
–	963–971	941	Si–OH асимметричные валентные	[405]
842	846	–	Внеплоскостные деформационные C_2–H и C_4–H, C_5–H	[404]
–	807	807	Si–O–Si симметричные валентные	[405]
789	789	–	Внеплоскостные деформационные C–H в имидазолиевом цикле	[401]
740	**750–755 725**	–	**$[BF_4]^-$ симметричные валентные**	[403]
654	652–653	–	Внеплоскостные деформационные колебания в имидазолиевом цикле и валентные CH_3(N)(CN)	[401]
610	622	–	Деформационные C_2–N_1–C_5 в имидазолиевом цикле	[406]
568	560–578	–	Комбинационные внеплоскостные деформационные в имидазолиевом цикле и валентные CH_2(N) + CH_3(N)	[407]
–	521–535	554	Деформационные SiO_4-тетраэдров	[405]
509		–	BF_4^- деформационные	[403]
–	437–452	443	O–Si–O деформационные	[405]

* C_n означает n-ный атом в имидазолиевом цикле

В ^{19}F ЯМР спектрах индивидуальной ИЖ (рис. 30) наблюдали единственный сигнал при –151.9 м.д. с полушириной 0.142 м.д. Этот сигнал был отнесен к спиновому энергетическому уровню ядер фтора в $[BF_4]^-$ анионе [408]. В спектрах ионогелей положение сигнала претерпевало сдвиг в слабое поле, сигнал был сильно уширен и разделялся на несколько компонент, что соответствует литературным данным. Так, Хан и соавт. наблюдали похожие изменения в ЯМР спектрах для ионогелей на основе $[C_4MIm][TFSI]$, иммобилизованной в SiO_2 [40]. И сдвиг, и

уширение (с расщеплением) ^{19}F ЯМР сигнала аниона были отнесены к адсорбции ИЖ на различных адсорбционных центрах поверхности (например, в микро-, мезо- и макропорах). Зависимость химического сдвига ядер фтора (δ) от размера пор была также показана при адсорбции [C$_4$MIm][TFSI] на углероде [409], при этом была обнаружена сильная зависимость δ от диаметра пор (δ = –5.5 м.д. для пор размером 3.3 Å, и δ = –6.5 м.д. для пор размером 12 Å).

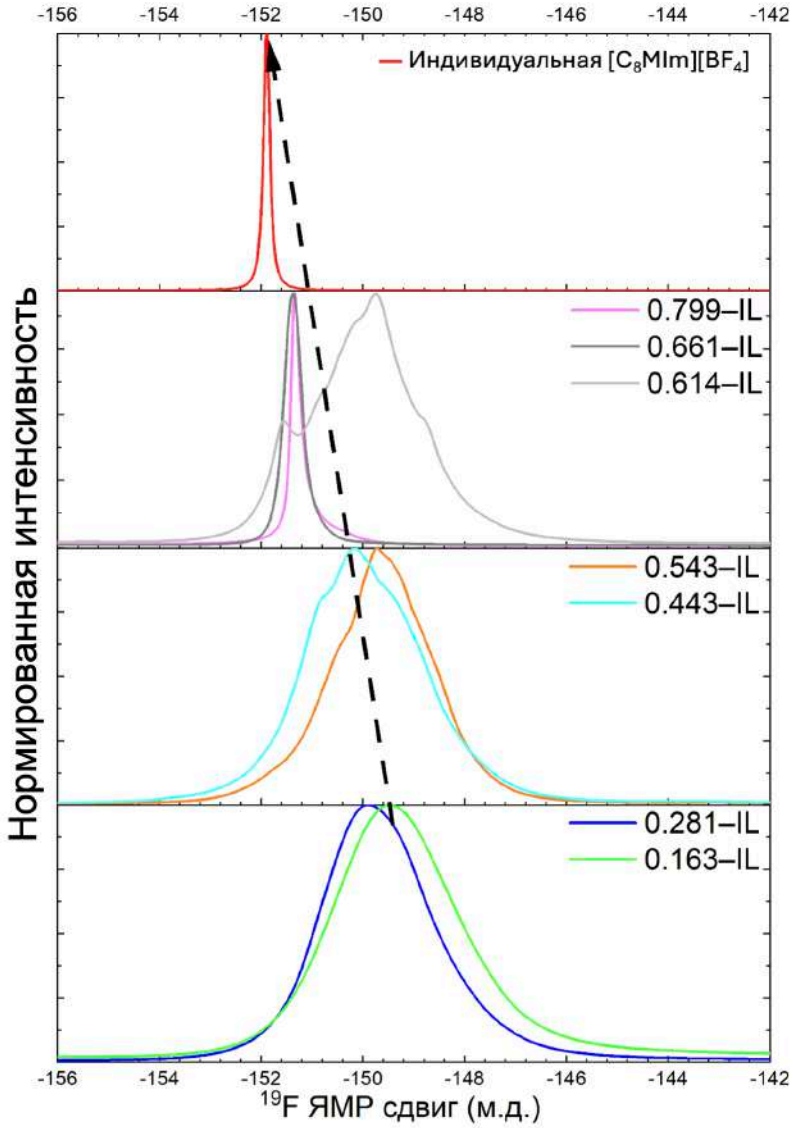


Рисунок 30. ^{19}F ЯМР спектры ионогелей [C$_8$MIm][BF$_4$]@SiO$_2$ и индивидуальной ИЖ.

В ^{19}F ЯМР спектрах ионогелей наиболее выраженные изменения в положении пика (>2 м.д.) и его полуширине (> 2 м.д.) по сравнению с индивидуальной ИЖ были обнаружены для образцов с низким содержанием ИЖ (<30 мол. %). Наиболее вероятно, что такие различия связаны с локализацией ИЖ на поверхности микропор, обладающих высоким адсорбционным потенциалом [410, 411]. По литературным данным, для ионогелей, содержащих ИЖ с другими анионами (TFSI и [PF$_6$]$^-$) сдвиг положения сигнала в ^{19}F ЯМР спектрах ионогелей по сравнению с индивидуальными ИЖ был заметно меньше (~0.8–1 м.д.) [409, 412, 413]. Большие величины

сдвигов ЯМР-сигналов говорят о более сильной сорбции $[BF_4]^-$ на поверхности кремнийоксидной твёрдой фазы.

^{19}F ЯМР сигналы для ионогелей с наименьшим содержанием ИЖ (0.163-IL и 0.281-IL) состояли из двух компонент при -149.7 м.д. и -149.3 м.д., что может быть отнесено к сигналам от ИЖ, сорбированной на поверхности микро- и мезопор, соответственно. В ЯМР спектрах ионогелей с большим содержанием ИЖ (28–61 мол. %) сигнал аниона $[BF_4]^-$ имел более сложную форму, в нём можно было выделить вплоть до 5 компонент. Расщепление сигнала аниона $[BF_4]^-$ может быть соотнесено с адсорбцией ИЖ на участках поверхности с различным адсорбционным потенциалом (в макропорах, на поверхности частиц, в межчастичном пространстве и т.д.). Наконец, для ионогелей, содержащих >61 мол. % ИЖ, в спектрах присутствовала единственная узкая (полуширина <0.35 м.д.) компонента при -151.4 м.д., которая, очевидно, соответствует свободной ионной жидкости [408].

4.1.3 Структура ионогелей $[C_8MIm][BF_4]@SiO_2$

Анализ структуры ионогелей $[C_8MIm][BF_4]@SiO_2$ проводили методом малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МУРР). На рис. 31 приведены экспериментальные кривые МУРР: дифференциальные сечения рассеяния $d\Sigma(q)/d\Omega$ для твердого порошка Aerosil® A380 (SiO_2-ref), индивидуальной ИЖ ($[C_8MIm][BF_4]$) и ионогелей $[C_8MIm][BF_4]@SiO_2$. Вид кривых рассеяния в значительной степени зависел от содержания ИЖ в ионогелях.

Кривые МУРР для образцов SiO_2-ref и 0.163-IL типичны для разупорядоченных двухуровневых пористых структур, состоящих из двух типов структурных неоднородностей, имеющих сильно различающиеся размеры [414, 415, 416]. Кривые были описаны следующей моделью:

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \begin{cases} \frac{G_2}{q^{s_2}} \cdot exp(-\frac{q^2 R_{g2}^2}{3-s_2}), & \text{для } q \le q_2 \\ \frac{G_1}{q^{s_1}} \cdot exp(-\frac{q^2 R_{g1}^2}{3-s_1}), & \text{для } q_1 < q \le q_1. \\ \frac{B_2}{q^{n_2}} + G_0 \cdot exp(-\frac{q^2 R_{g0}^2}{3}) + B_1 \cdot \left[\frac{(\mathrm{erf}(qR_{g0}/\sqrt{6}))^3}{q}\right]^{n_1} + I_{inc} & \text{для } q > q_1 \end{cases} \quad (8)$$

где $(3 - s_2)$ и $(3 - s_1)$ форм-факторы ($s_1 > s_2$); R_{g0} – радиус гирации сферических неоднородностей для первого структурного уровня; R_{g1} и R_{g2} – радиусы гирации щелевидных неоднородностей для второго структурного уровня ($R_{g1} < R_{g2}$), связанные с толщиной T и шириной W, как $R_{g2} = (W^2/12 + T^2/12)^{1/2}$ и $R_{g1} = T/12^{1/2}$. G_2, G_1 и G_0 – коэффициенты Гинье [417]; B_1 и B_2 – коэффициенты, описывающие структуру локальных неоднородностей [418]; I_{inc} – константа, описывающая некогерентное рассеяние на неоднородностях размера порядка длины волны рентгеновского излучения.

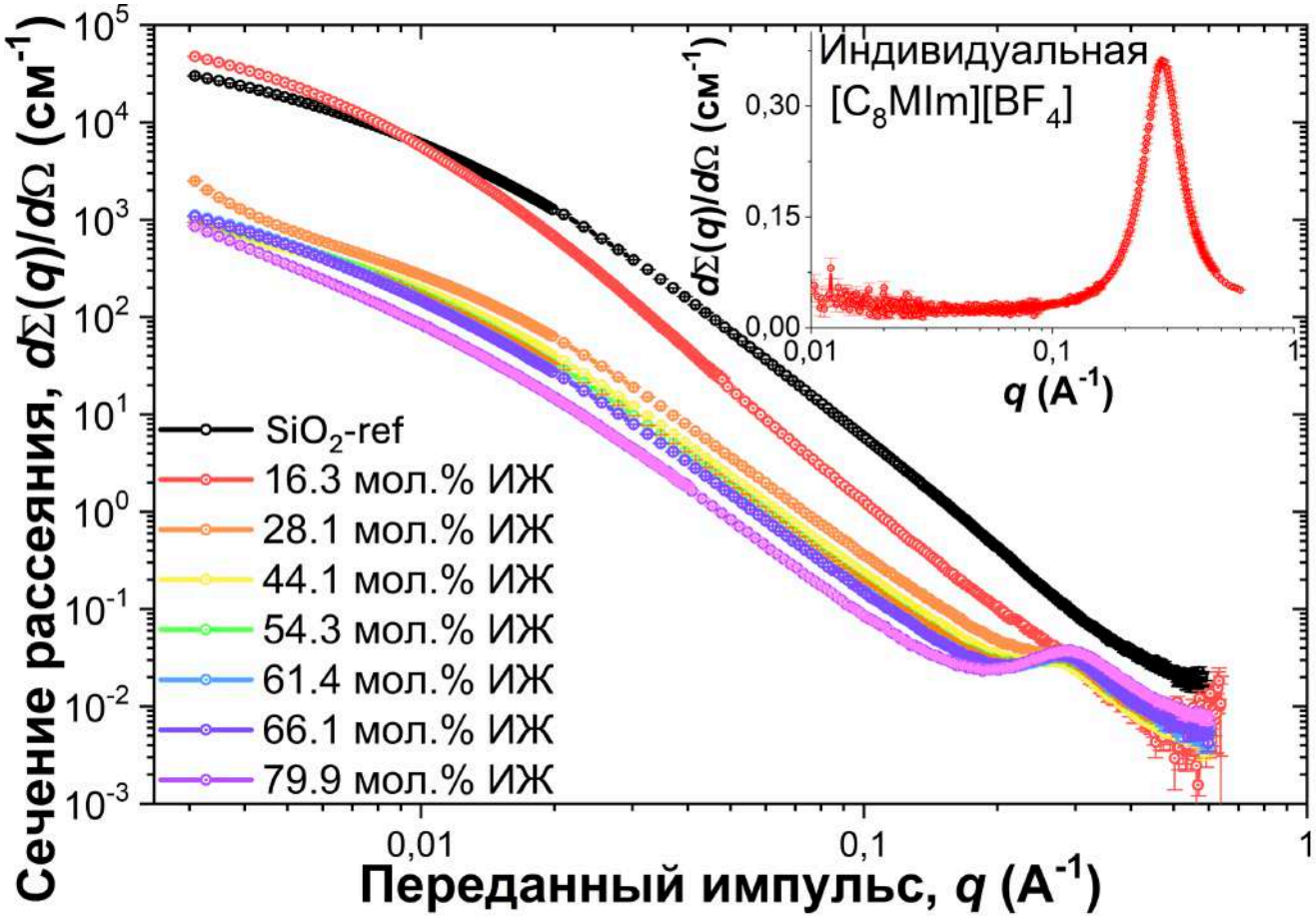


Рисунок 31. Кривые МУРР для ионогелей [C_8MIm][BF_4]@SiO_2, пористой матрицы (SiO_2-ref) и индивидуальной ИЖ.

В диапазоне $q > 0.15$ Å^{-1} на кривых рассеяния для ионогелей, содержащих значительное количество ИЖ (≥28.1 мол. %) наблюдался широкий пик с максимумом при $q_{max} \approx 0.24–0.29$ Å^{-1}, который связан с наличием в структуре ИЖ полярных-аполярных корреляций (см. раздел 2.1.4.) и может быть описан квадратичной функцией Лоренца (9):

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \frac{B_1}{((q-q_{max})^2+k^2)^2}, \quad (9)$$

где B_1 – свободный параметр, $k = 1/R_c$ – обратный радиус рассеивающих неоднородностей. Положение максимума пика (q_{max}) соотносится с длиной межчастичных корреляций как $\xi = 2\pi/q_{max}$.

При этом в диапазоне $q<0.15$ Å^{-1} кривые МУРР для ионогелей [C_8MIm][BF_4]@SiO_2 близки к кривым, зарегистрированным для образцов SiO_2-ref и 0.163-IL. Для ионогелей [C_8MIm][BF_4]@SiO_2, содержащих ⩾28.1 мол.% ИЖ, весь диапазон переданных импульсов может быть описан моделью, включающую обобщенную модель Гинье-Порода [419] и квадратичную функцию Лоренца (3):

$$\frac{d\Sigma(q)}{d\Omega} = \begin{cases} \frac{G_2}{q^{s_2}} \cdot exp(-\frac{q^2 R_{g2}^2}{3-s_2}), & \text{для } q \le q_2 \\ \frac{G_1}{q^{s_1}} \cdot exp(-\frac{q^2 R_{g1}^2}{3-s_1}), & \text{для } q_1 < q \le q_2 \\ \frac{B_2}{q^{n_2}} + \frac{B_1}{((q-q_{max})^2+k^2)^2} + I_{inc}, & \text{для } q > q_1 \end{cases} \quad (10)$$

Кривые МУРР были описаны моделями (8) и (10) с использованием нелинейной регрессии. Результаты представлены на рис. 35, а также в Приложении в табл. П1 и П2.

На кривой рассеяния для образца SiO_2-ref при q>0.03 Å^{-1} имеются два характерных диапазона q, в которых поведение сечения рассеяния подчиняется степенному закону $q^{-\Delta}$ с различными значениями Δ ($\Delta = n_1$ и n_2). Рядом с точкой перехода между режимами рассеяния ($q_c \approx 0.2$ Å^{-1}), а также при q<0.03 Å^{-1}, кривая рассеяния подчиняется экспоненциальному закону (рассеяние Гинье). Таким образом, кривая рассеяния образца SiO_2-ref типична для аморфных пористых систем, содержащих два типа структурных неоднородностей с сильно различающимися характерными размерами [414, 415, 416]. Кривая рассеяния является вогнутой (т.е. n_1>n_2), что говорит о том, что крупные неоднородности получены агрегацией малых неоднородностей. Показатели степени $n_1 \approx 3.86$ и $n_2 \approx 3.3$ указывают на то, что оба типа неоднородностей имеют фрактальную поверхность (фрактальная размерность $D_{S1} = 6 - n_1 = 2.14 \pm 0.02$ и $D_{S2} = 6 - n_2 = 2.69 \pm 0.02$, соответственно [420]). В области Гинье при q<0.03 Å^{-1}, имеются два диапазона q, при которых кривая рассеяния следует степенному закону q^{-s} с различными значениями показателя степени $s_1 \approx 2$ и $s_2 \approx 1$. Этот факт говорит о том, что крупные неоднородности имеют щелевидную структуру с толщиной T и шириной W (см. уравнение 8) [420].

Добавление небольшого количества ионной жидкости к твердой матрице (ионогель 0.163-IL) приводило к значительному уменьшению интенсивности рассеяния (кроме области q < 0.01 Å^{-1} (рис. 31). Это вызвано меньшей удельной поверхностью ионогеля 0.163-IL по сравнению с SiO_2-ref (см. табл. 13) [418], а также его меньшей рассеивающей плотностью, ρ_{av}. Рассчитанные значения ρ_{av} составляют $2.17 \cdot 10^{11}$ см$^{-2}$ (для образца SiO_2-ref) и $1.83 \cdot 10^{11}$ см$^{-2}$ (для ионогеля 0.163-IL). Несмотря на это, кривые рассеяния для образцов 0.163-IL и SiO_2-ref качественно похожи. Из этого следует, что ионогель 0.163-IL также обладает двухуровневой иерархической структурой, состоящей из структурных неоднородностей двух различных размеров. Результаты моделирования структуры ионогеля дают значения фрактальной размерности для этих уровней $D_{S1} \approx 2.0$, $D_{S2} \approx 2.1$, что существенно меньше, чем для индивидуальной пористой матрицы.

Необходимо учитывать, что по данным низкотемпературной адсорбции азота, ионогель 0.163-IL содержит значительное количество пор, т.е. поры заполнены ИЖ лишь частично. В этом случае рассеяние для образца 0.163-IL более корректно описывать, используя трехфазную модель (твердое тело–ионная жидкость–пора) с преобладающем вкладом от рассеяния на границах раздела конденсированной и газовой фаз. Неполное заполнение пор твёрдой матрицы косвенно подтверждается меньшим значением параметра R_{c0}, соответствующему размеру пор на первом структурном уровне, составляющему ~2.5 нм для образца ионогеля 0.163-IL и ~6 нм для образца пористой матрицы.

Дальнейшее увеличение содержания ИЖ в ионогелях (≥28.1 мол. %) приводило к полному заполнению пор кремнийоксидной матрицы. Чем выше было содержание ИЖ в ионогелях, тем ниже была интенсивность рассеяния в области $0.01<q<0.2$ Å^{-1}, что находится в хорошем соответствии со средней рассеивающей плотностью образцов (минимальное значение составляло $1.09\cdot10^{11}$ см$^{-2}$ для ионогеля 0.799-IL с максимальной долей ИЖ).

Для ионогелей $[C_8MIm][BF_4]@SiO_2$ со сравнительно высоким содержанием ИЖ (≥28.1 мол. %) форма кривых рассеяния при $q<0.15$ Å^{-1} также была подобна кривым для образцов SiO_2-ref и 0.163-IL. В этих образцах ИЖ полностью заполняла поры, и рассеяние происходило на границе раздела твердая фаза–ионная жидкость. Примечательно, что значения n_2 для всех образцов ионогелей и образца SiO_2-ref близки друг к другу (3.28–3.30 и 3.31, соответственно), что говорит о неизменности микроструктуры твердой фазы её при пропитке ионной жидкостью.

Анализ данных МУРР позволил предложить модель структуры твёрдой фазы ионогелей в диапазоне 1–120 нм, состоящую из двух уровней, где строение крупномасштабного второго структурного уровня примерно одинаково для всех ионогелей и близко к строению этого уровня в исходном пирогенном SiO_2. Этот структурный уровень состоит из крупномасштабных неоднородностей (щелевидных пор) толщиной $T \approx 8$–14 нм и шириной $W \approx 18$–36 нм с развитой фрактальной поверхностью ($D_{S2} \approx 2.7$) границы раздела фаз (твердое тело – воздух для SiO_2-ref и твердое тело – жидкость для ионогелей).

Как отмечено выше в данном разделе, на кривых МУРР для всех ионогелей с высоким содержанием ИЖ (>28.1 мол. %) наблюдали широкий пик в диапазоне 0.245–0.285 Å^{-1}, характерный для свободной ИЖ и соответствующий рассеянию рентгеновского излучения на полярных-аполярных корреляциях (PNP) в структуре ИЖ. С увеличением содержания ИЖ в ионогелях радиус корреляций (ξ), соответствующих этим фрагментам, уменьшался от 2.56 нм до 2.20 нм (рис. 32) и до 2.15 нм для индивидуальной ИЖ. Последнее значение соответствует литературным данным [390]. Стоит отметить, что величина изменения структурного параметра

$\Delta\xi$ достигала 4 Å, что сравнимо с длиной алкильного фрагмента в катионе имидазолия. Наблюдаемое изменение радиуса межчастичных корреляций $[C_8MIm][BF_4]$ при иммобилизации в порах Aerosil® A380 намного больше, чем наблюдалось ранее при иммобилизации ИЖ с более короткой алкильной цепочкой в диоксиде кремния (1.71–1.56 нм для $[C_6MIm][PF_6]$ [246] и 1.6–1.5 нм для $[C_6MIm][TFSI]$ [211]). В предыдущих работах наблюдалось уменьшение структурного параметра ξ по сравнению с увеличением ξ в нашем случае, что может указывать на сложный характер влияния структуры катиона и, в особенности, аниона ИЖ на эффекты пространственного ограничения.

Особый характер рассеяния демонстрирует ионогель с минимальным содержанием ИЖ (образец 0.163-IL). На соответствующей кривой рассеяния не наблюдается пик полярных-аполярных корреляций, что может указывать на очень сильное искажение структуры ионной жидкости, и, вероятно, на отсутствие в ней полярного-аполярного упорядочения. По-видимому, столь значимое искажение структуры ИЖ вызвано её преимущественным нахождением в микропорах пористой матрицы, обладающих наибольшим адсорбционным потенциалом.

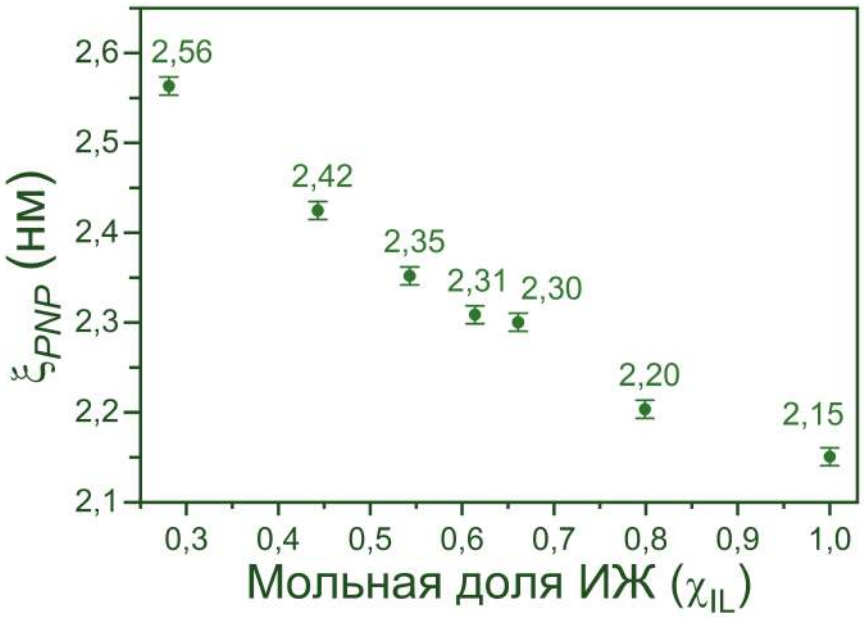


Рисунок 32. Длина полярных-аполярных корреляций $\xi = 2\pi/q_{max}$ (анион – алкильный фрагмент – анион, PNP-пик) для ионогелей $[C_8MIm][BF_4]@SiO_2$ в зависимости от содержания в них ионной жидкости.

Описанное экспериментальное наблюдение (сдвиг характеристической длины полярных-аполярных корреляций в зависимости от содержания ИЖ в ионогеле) является первым наблюдением закономерных изменений корреляционной длины полярного-аполярного упорядочения в ионных жидкостях при иммобилизации в пористом твердом теле. Этим упорядочением можно управлять за счет изменения содержания ионной жидкости в составе ионогеля.

4.1.4. Заключение к разделу

При помощи взаимодополняющих методов ТГА, ЯМР и ИК спектроскопии, РФА и МУРР охарактеризованы различия в физико-химических свойствах ИЖ $[C_8MIm][BF_4]$ в индивидуальном состоянии и в составе ионогелей на основе Aerosil® A380. При добавлении к пористой матрице ионная жидкость последовательно заполняет микропоры, а затем более крупные мезо- и макропоры. Ионная жидкость $[C_8MIm][BF_4]$ в смесях с SiO_2 показала более низкую термическую стабильность, чем индивидуальная ионная жидкость. Различия между свойствами индивидуальной ИЖ и ИЖ в составе ионогелей наиболее вероятно связаны со специфической адсорбцией тетрафторборат-аниона на поверхности оксида кремния. Данные МУРР позволили выявить изменения в структуре ИЖ при её смешении с пирогенным диоксидом кремния. Важным наблюдением стало то, что структура твердой фазы не изменялась при её пропитке ИЖ. В свою очередь, структура ИЖ сильно искажалась, что проявилось в изменении длины корреляций анион-алкил-анион, соответствующих полярному–аполярному упорядочению в структуре ИЖ до ~20 % (на 4 Å) и в полном исчезновении пика полярного-аполярного упорядочения в ионогеле с наименьшим (16.3 мол. %) содержанием ИЖ.

4.2. Физико-химические свойства ионогелей на основе SiO_2, полученных различными методами

Задачей данного этапа явилось сопоставление различных подходов к синтезу ионогелей на основе диоксида кремния. Было проведено сравнение физико-химических свойств ионогелей, полученных с использованием различных вариантов золь-гель метода: гелированием диоксида кремния в присутствии ИЖ (бис-(трифторметилсульфонил)имида 3-метил-1-октилимидазолия [C_8MIm][TFSI]) или пропиткой этой ионной жидкостью лиогелей или аэрогелей SiO_2. Все параметры синтеза (а именно, реагенты и их соотношения, условия реакций и т. д.) подбирали таким образом, чтобы обеспечить максимальную близость условий синтеза с целью выявления влияния именно синтетического подхода на физико-химические свойства материалов. Для получения твердой фазы использовали смесь быстро гидролизующегося ТМОС и медленно гидролизующегося МТМС. Структура гелей, полученных из смесей ТМОС и МТМС, чувствительна к условиям гелирования [266]. Используемая ИЖ обладает длинным алкильным фрагментом, её пространственная структура восприимчива к эффектам пространственного ограничения [421].

4.2.1. Оценка воспроизводимости методов синтеза ионогелей

Ионогели на основе оксида кремния и [C_8MIm][TFSI] были получены тремя различными методами (рис. 33): путем золь-гель синтеза SiO_2 в присутствии ионной жидкости (1), путем пропитки ИЖ предварительно синтезированного лиогеля (2) или аэрогеля (3). Первый подход включал в себя две синтетические стадии: гелирование и упаривание растворителя. Подходы, основанные на пропитке, требовали трех стадий: гелирование, пропитка лиогеля и упаривание растворителя (метод пропитки лиогеля); гелирование, сверхкритическая сушка и пропитка аэрогеля (метод пропитки аэрогеля). Пропитка аэрогеля была наиболее быстрым методом синтеза, поскольку стадия удаления растворителя сверхкритической сушкой занимала около 3 ч, в то время как упаривание растворителя при реализации подходов (1) и (2) требовало около 3 и 7 суток, соответственно.

Метод синтеза ионогелей сильно влиял на воспроизводимость их внешнего вида (табл. 15, рис. 33). Все образцы, полученные гелированием в присутствии ИЖ, были прозрачными монолитами без видимых трещин, тогда как пропитка лиогеля позволила получить монолитный образец без видимых трещин только в одном случае из трех. Пропитка аэрогеля ионной жидкостью всегда приводила к разрушению монолитного образца на крупные фрагменты сразу же после добавления ИЖ. Этот эффект, очевидно, вызван коллапсом пор аэрогеля под действием капиллярных сил [422, 423], поскольку [C_8MIm][TFSI] обладает достаточно высоким поверхностным натяжением (σ = 29.5 мН·м$^{-1}$ [378]). В свою очередь, растрескивание монолитов

лиогелей при получении ионогелей может объясняться высоким поверхностным натяжением растворителя (метанол, σ = 22.7 мН·м$^{-1}$), которое значительно отличается от поверхностного натяжения ИЖ, а также тем, что в ходе сушки происходит изменение объема образца.



Рисунок 33. Внешний вид ионогелей, полученных различными методами, и контрольных образцов.

Ионогели, полученные путем гелирования в присутствии ИЖ, продемонстрировали высокую воспроизводимость физических свойств – геометрической и скелетной плотности, краевого угла смачивания водой (табл. 15). Оба основанных на пропитке синтетических подхода показали гораздо меньшую воспроизводимость физических свойств образцов. Краевой угол смачивания водой для ионогелей, полученных гелированием в ИЖ, был во всех случаях ниже, чем краевой угол смачивания водой для ионогелей, полученных методом пропитки (60–69° против 85–94°). Такие различия могут быть связаны в том числе в различиями в структуре поверхности материалов.

Обнаружено существенное различие в продолжительности гелирования алкоксисиланов в реакционной среде, содержащей ИЖ (~7 мин), и не содержащей ИЖ (~17 мин). Более быстрое гелирование в присутствии ИЖ находится в соответствии с данными литературы. Считается, что оно вызвано адсорбцией ионов ИЖ на поверхности формирующихся зародышей SiO_2, что приводит к сжатию двойного электрического слоя и ускорению процессов поликонденсации [355, 424].

Таким образом, установлено значительное влияние метода синтеза ионогелей на воспроизводимость их физических свойств. При этом распространенный подход [281, 425, 426, 427, 428], заключающийся в пропитке аэрогелей ионной жидкостью, приводил к наихудшей воспроизводимости физических свойств полученных образцов. Из-за невозможности получить

надежные и воспроизводимые данные об ионогелях, полученных с использованием этого подхода, соответствующие ионогели далее рассматриваться не будут.

Таблица 15. Физические свойства образцов ионогелей, полученных золь-гель методом, и образцов сравнения

Образец	Внешний вид	Геометрическая плотность, ρ_{app}, г·см$^{-3}$	Скелетная плотность, ρ_{sk}, г·см$^{-3}$	Пористость, P, %	Краевой угол смачивания, θ, °
Метод (1), Гелирование в присутствии ИЖ					
Ионогель #1	Монолит	1.18 ± 0.04	1.27 ± 0.01	7 ± 0	66 ± 2
Ионогель #2	Монолит	1.19 ± 0.04	1.32 ± 0.00	10 ± 0	69 ± 4
Ионогель #3	Монолит	1.17 ± 0.07	1.29 ± 0.01	10 ± 1	66 ± 5
Твердая фаза после удаления ИЖ	Треснувший монолит	0.28 ± 0.01	1.65 ± 0.01	83 ± 3	60 ± 4
Метод (2), Пропитка лиогеля ИЖ					
Ионогель #1	Монолит	1.14 ± 0.05	1.38 ± 0.01	17 ± 1	84 ± 4
Ионогель #2	Треснувший монолит	1.04 ± 0.07	1.36 ± 0.01	24 ± 2	94 ± 3
Ионогель #3	Фрагменты	N/A	1.52 ± 0.01	N/A	84 ± 5
Твердая фаза после удаления ИЖ	Треснувший монолит	0.26 ± 0.01	1.75 ± 0.02	85 ± 5	79 ± 5
Метод (3), Пропитка аэрогеля ИЖ					
Ионогель #1	Фрагменты	N/A	1.56 ± 0.01	N/A	N/A*
Ионогель #2	Фрагменты	N/A	1.46 ± 0.01	N/A	71 ± 13
Ионогель #3	Фрагменты	N/A	1.57 ± 0.01	N/A	88 ± 11
Твердая фаза после удаления ИЖ	Порошок	N/A	1.50 ± 0.01	N/A	73 ± 1
Контрольные образцы					
SiO_2 аэрогель	Монолит	0.23 ± 0.01	1.78 ± 0.01	87 ± 4	35 ± 3
$[C_8MIm][TFSI]$	Жидкость	1.303**	1.32 ± 0.01	N/A	N/A

* Образец мгновенно впитывал воду

** 1.31 г·см$^{-3}$ согласно спецификации реагента

4.2.2. Микроструктура твердой фазы в ионогелях

Обнаруженные различия в продолжительности гелирования в среде с присутствием ИЖ (метод синтеза (1)) и в среде без ИЖ (методы синтеза (2) и (3)) могут свидетельствовать о формировании матриц диоксида кремния с различной структурой. Чтобы исследовать структуру и состав твердых фаз ионогелей, ИЖ была удалена из ионогелей путем замены на ацетонитрил с последующей сверхкритической сушкой (см раздел 3.2.2.). Для удобства, такие образцы в рамках раздела условимся называть твердыми фазами ионогелей. В качестве образца сравнения использовали аэрогель SiO_2, полученный согелированием ТМОС и МТМС в отсутствие ИЖ.

Полученные после удаления ИЖ твердые фазы ионогелей обладали близким химическим составом. ИК-спектры для этих образцов практически совпадали с ИК спектром образца сравнения (рис. 34, а) и были типичными для пористого оксида кремния, полученного из смеси ТМОС и МТМС. Во всех ИК-спектрах присутствовали полосы колебаний, отвечающие

оксиду кремния (например, при ~420 см$^{-1}$;~560 см$^{-1}$;~800 см$^{-1}$;~930 см$^{-1}$;~1030 см$^{-1}$;~1130 см$^{-1}$), а также Si-CH_3 группам (~775 см$^{-1}$; ~1275 см$^{-1}$; ~2850 см$^{-1}$; ~2925 см$^{-1}$; ~2870 см$^{-1}$). В ИК-спектрах также наблюдались низкоинтенсивные полосы колебаний примесных метанола и воды (γ(OH) при 734 см$^{-1}$; $\delta_{as}(CH_3)$ при 1464 см$^{-1}$; ν(OH) при 3450 см$^{-1}$), а также интенсивные полосы Si–OH колебаний (ν_b(Si–OH) при 920 см$^{-1}$) типичные для золь-гель материалов на основе SiO_2. Отнесение полос ИК колебаний выполнено по литературным данным [429, 430] и приведено в табл. П3. Сопоставление ИК-спектров для твердых фаз ионогелей выявило различия в интенсивности ν_s(Si-O) при 800 см$^{-1}$, которые обычно связывают со степенью упорядоченности структуры SiO_2 (наибольшая интенсивность наблюдается для кристаллических полиморфных модификаций диоксида кремния, например, кварца) [431]. Интенсивность этой полосы была выше в ИК-спектре твердой фазы ионогеля, полученного гелированием в присутствии ИЖ, чем в спектре твердой фазы ионогеля, полученного методом пропитки.

КР-спектры образцов (рис. 34, б, табл. П4 [429, 430, 432, 433]) твердых фаз ионогелей после удаления ИЖ были также схожи, но различались структурой полосы колебания δ(SiO_2), состоящей из двух компонент (при 460–470 см$^{-1}$ и при 355–370 см$^{-1}$). Компоненты этой полосы чувствительны к размеру циклов $[SiO_4]_n$, формирующих пористый каркас оксида кремния. По имеющимся данным, компонента при 460–470 см$^{-1}$ соответствует деформационным колебаниям четырехчленных циклов $[SiO_4]_4$, а компонента при 355–370 см$^{-1}$ – шестичленных циклов $[SiO_4]_6$ [432, 433]. Относительная интенсивность второй компоненты была минимальной для образца сравнения, промежуточной для твердой фазы ионогеля, полученного пропиткой лиогеля, и наибольшей для твердой фазы ионогеля, полученного гелированием в присутствии ИЖ.

Из анализа дифрактограмм (рис 34, в) следует, что твердые фазы ионогелей обладают различной структурой. На дифрактограммах всех образцов присутствовало гало с максимумом при 23–24° 2θ (d~4 Å), характерное для аморфного диоксида кремния. Это гало обычно соотносят с характеристическим размером двух $[SiO_4]$ тетраэдров с общей вершиной [434]. На дифрактограммах твердой фазы ионогеля, полученного гелированием в ИЖ, также фиксировалось дополнительное гало с максимумом при 7–8° 2θ (d~13 Å). Согласно литературным данным, это гало соответствует гидрофобным метилированным каналам в структуре SiO_2 [266,435]. Наличие метилированных каналов в структуре твердой матрицы ионогеля, полученного гелированием в присутствии ИЖ, согласуется с данными КР-спектроскопии, показавшими наибольшую долю крупных $[SiO_4]_6$ фрагментов в его структуре. Регистрация таких каналов для образца, синтезированного в присутствии ИЖ, и отсутствие соответствующего гало для остальных образцов, вероятнее всего связано с темплатным эффектом ионной жидкости. Темплатный эффект, предположительно, проявляется во

взаимодействии неполярных фрагментов ($Si–CH_3$) на поверхности конденсирующихся зародышей твёрдой фазы с неполярными фрагментами ионной жидкости, в присутствии которой происходит гелирование.

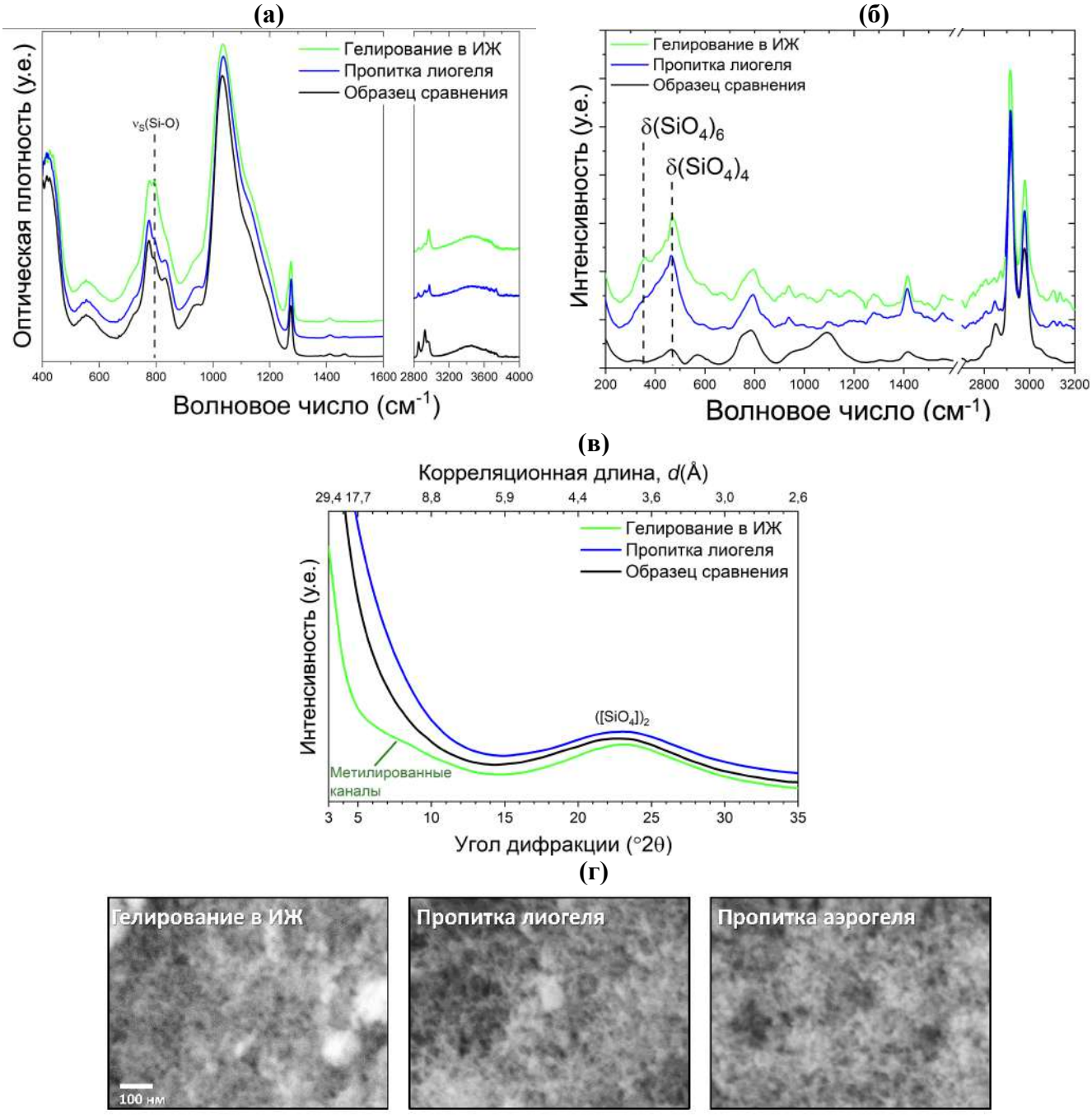


Рисунок 34. Данные колебательной спектроскопии (ИК (**а**) и КР (**б**) спектры), рентгеновские дифрактограммы (**в**) и микрофотографии РЭМ (**г**) твердых фаз, полученных удалением ИЖ из ионогелей $[C_8MIm][TFSI]@SiO_2$.

Различия в структуре твердых фаз ионогелей проанализированы методом низкотемпературной адсорбции азота (рис. 35, табл. 16.). Все полученные изотермы соответствовали типу IV по ИЮПАК с гистерезисом H2(b) типа, характерному для мезопористого SiO_2, полученного золь-гель методом [385]. Однако для изотермы образца,

полученного гелированием в ИЖ, петля капиллярно-конденсационного гистерезиса оказалась смещена в область больших парциальных давлений ($P/P_0 > 0.8$), что указывает на наличие в нем более крупных пор, чем в образцах, полученных гелированием в водно-спиртовой среде.

Количественный анализ изотерм адсорбции показал, что твёрдая фаза ионогеля, полученного пропиткой лиогеля, характеризуется более низкими текстурными характеристиками, чем образец сравнения, а именно предельным объемом сорбции при P/P_0 = 0.99 (1550 см^3 СТД·г$^{-1}$ против 1850 см^3 СТД·г$^{-1}$) и удельным объемом пор (2.54 см^3·г$^{-1}$ против 2.99 см^3·г$^{-1}$). В образце твердой фазы ионогеля, полученного пропиткой лиогеля, наблюдалось узкое распределение пор по размерам (рис. 35, б), и практически отсутствовали крупные (>25 нм) мезопоры. Сниженная пористость и отсутствие крупных пор скорее всего являются следствием коллапса пор в ходе выпаривания растворителя при синтезе ионогеля. В свою очередь, твердая фаза ионогеля, полученного гелированием в ИЖ, имела меньшую удельную поверхность (740 м^2/г) и обладала большим средним размером пор (17 нм против 9 нм), чем образец сравнения. Причина такого различия, вероятно, лежит в различиях в процессах поликонденсации зародышей SiO_2 в водной-спиртовой среде и в среде, в которой присутствует ИЖ.

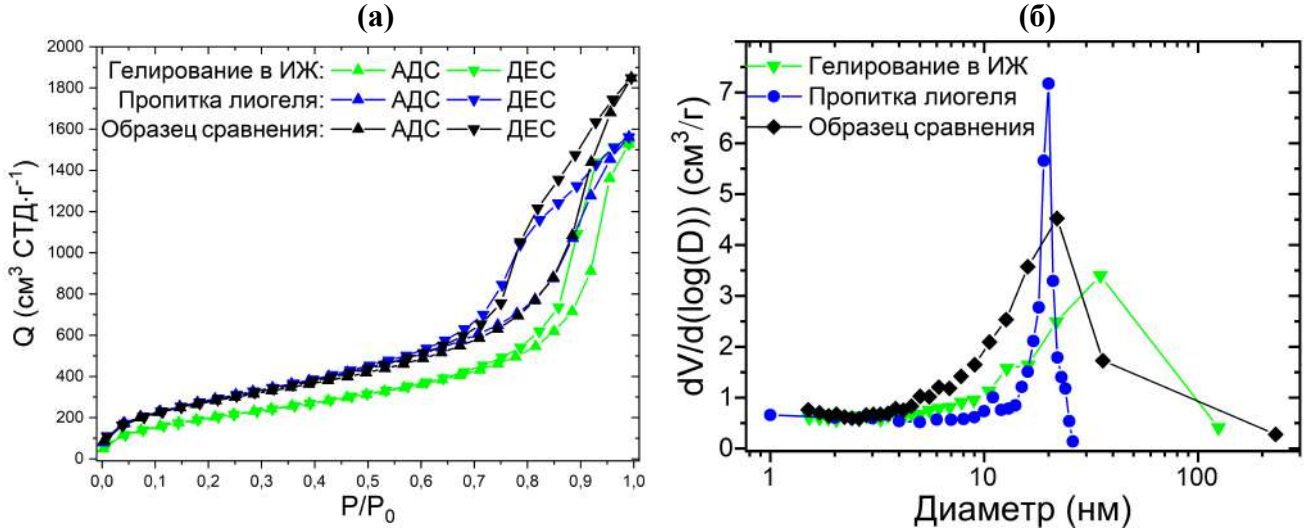


Рисунок 35. Изотермы адсорбции азота (**а**) и распределения пор по размерам (**б**) образцов SiO_2, полученных удалением ИЖ из ионогелей [C_8MIm][TFSI]@SiO_2, полученных различными методами.

Микрофотографии РЭМ (рис. 34, г) твердых фаз ионогелей типичны для пористого оксида кремния, полученного золь-гель методом [395]. Данные РЭМ соответствуют результатам адсорбционных экспериментов: твердая фаза ионогеля, полученного пропиткой ИЖ, отличалась меньшим размером пор.

Таблица 16. Текстурные свойства образца сравнения и твердых фаз ионогелей после удаления ИЖ

Текстурное свойство	Образец сравнения	Твердая фаза после удаления ИЖ из ионогеля, полученного	
		гелированием в присутствии ИЖ	пропиткой лиогеля
Удельная поверхность БЭТ, S_{BET}, м^2·г$^{-1}$	1047	740	1088
Константа БЭТ, C_{BET}	44	33	38
Удельный объем микропор ДР, V_{DR}, см^3·г$^{-1}$	0.40	0.28	0.40
Потенциал адсорбции ДР, E_{DR}, кДж·моль$^{-1}$	3.4	3.4	3.4
Кумулятивный объем пор БДХ*, V_{BJH}, см^3·г$^{-1}$	2.99	2.47	2.54
Средний размер пор БДХ*, $\bar{d}_{BJH}$, нм	9.2	17	9.3

* рассчитано по десорбционной ветви изотермы адсорбции

Подробную информацию о структуре твердых матриц ионогелей на нанометровом масштабе (~1…30 нм) удалось получить при помощи метода малоуглового рассеяния рентгеновского излучения. Экспериментальные кривые МУРР для образца сравнения и твердых фаз ионогелей приведены на рис. 36. Кривые рассеяния для всех образцов были схожи и описывались двухуровневой иерархической структурной моделью. Кривые рассеяния в соответствующих двух диапазонах описывали с использованием степенных функций ($I(q) \sim q^{-n}$) с показателями степени n_1 и n_2 (см. табл. 17). Вблизи точки q_c, соответствующей переходу между двумя режимами рассеяния, а также в области малых q, рассеяние подчинялось закону Гинье, что позволило оценить характерные размеры рассевающих неоднородностей на первом и втором структурных уровнях ($R_{\text{c}1}$ и $R_{\text{c}2}$, соответственно).

Для анализа кривых рассеяния была использована обобщенная модель рассеяния [436], учитывающая независимое рассеяние на двух структурных уровнях:

$$I_s(q) = \sum_{i=1}^{2}\left(G_i \cdot exp\left(-\frac{q^2 R_{gi}^2}{3}\right) + B_i\, exp\left(-\frac{q^2 R_{g(i-1)}^2}{3}\right)\left[\frac{(erf(qR_{gi}/\sqrt{6}))^3}{q}\right]^{n_i}\right) + I_{inc} \qquad (11)$$

где каждый структурный уровень описывали четырьмя параметрами: G_i – коэффициент Гинье, R_{gi} – радиус гирации, B_i – экспоненциальный коэффициент, описывающий локальную структуру рассеивающих неоднородностей, n_{i} – показатель степени. I_{inc} – константа, соответствующая некогерентному рассеянию на неоднородностях, сопоставимых с длиной использованного рентгеновского излучения.

Результаты обработки данных представлены на рис. 36 и в табл. 17.

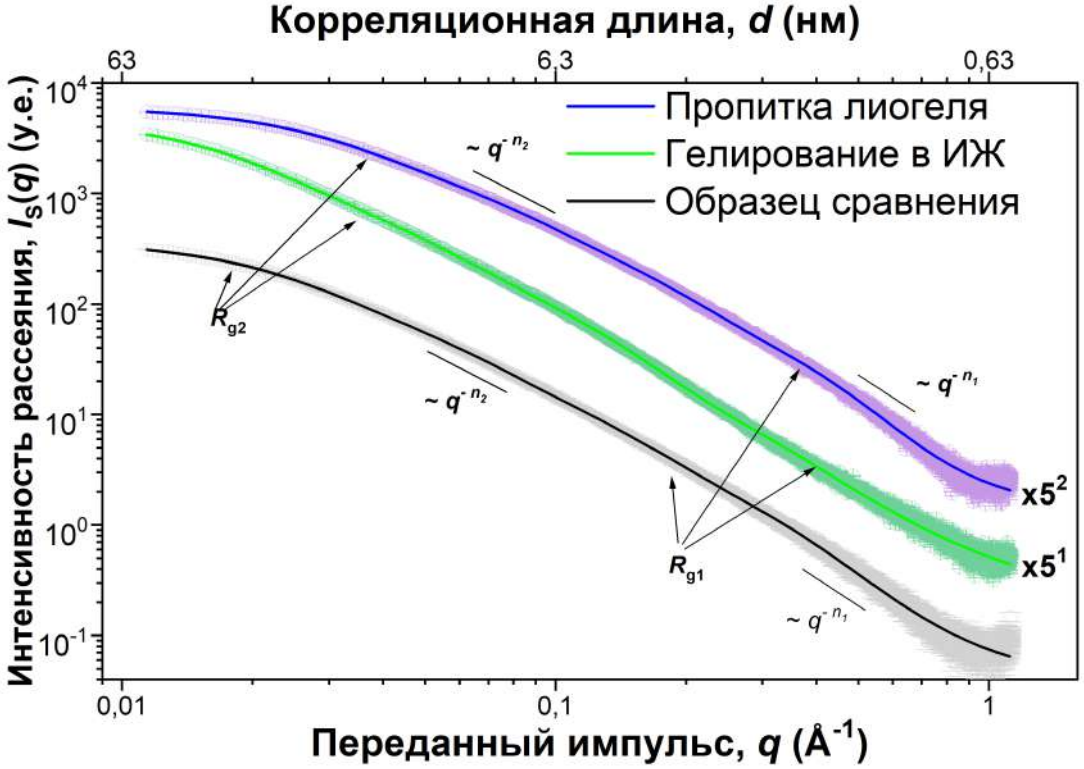


Рисунок 36. Кривые МУРР для твердых матриц ионогелей, синтезированных различными способами, и образца сравнения. Экспериментальные точки приведены с погрешностями, сплошными линиями показано описание данных согласно уравнению (11). Кривые сдвинуты вдоль оси Y домножением на коэффициенты, указанные справа.

Таблица 17. Определенные по данным МУРР параметры мезоструктуры твердых фаз ионогелей, полученных различными методами, после удаления ИЖ, а также образца сравнения

Параметр	Образец сравнения	Твердая фаза ионогеля, полученного	
		пропиткой лиогеля	гелированием в ИЖ
1ый структурный уровень			
$R_{c1} = \sqrt{5/3}\cdot R_{g1}$ (Å)	14.2 ± 1.4	11.4 ± 1.1	17.8 ± 1.5
Тип фрактала	Поверхностно-фрактальный	Поверхностно-фрактальный	Массово-фрактальный
$D_{M1} = n_1$	–	–	2.68 ± 0.02
$D_{S1} = 6 - n_1$	2.68 ± 0.03	2.14 ± 0.06	–
2ой структурный уровень			
$R_{c2} = [(D_{M2}+2)/D_{M2}]^{1/2}\cdot R_{g2}$ (Å)	92 ± 5	70 ± 3	126 ± 8
$D_{M2} = n_2$	2.54 ± 0.02	2.46 ± 0.02	2.41 ± 0.02
$Z^* = [(R_{g2})^2/(R_{g1})^2]^{DM2/2}$	106	79	100

* Степень агрегации

На первом, маломасштабном уровне, образец сравнения и твердая фаза ионогеля, полученного пропиткой лиогеля, состояли из неоднородностей с поверхностно-фрактальной структурой ($D_{S1} = 6 - n = 2.68$ и 2.14, соответственно), в то время как твердая матрица ионогеля, полученного гелированием в ИЖ, состояла из массово-фрактальных неоднородностей. На втором, крупномасштабном структурном уровне, все образцы состояли из массово-фрактальных неоднородностей ($D_{M2} = 2.4–2.5$). Характерный размер этих неоднородностей на обоих структурных уровнях был больше для образца твёрдой фазы ионогеля, полученного

гелированием в ИЖ, чем для твердой фазы ионогеля, полученного пропиткой лиогеля. Этот результат находится в соответствии с данными адсорбции азота (больший размер пор в образце, полученном гелированием в присутствии ИЖ), РФА (наличие в образце гидрофобных метилированных каналов) и КР-спектроскопии (наибольшая доля $[SiO_4]_6$ циклов).

Различие структурных параметров образца сравнения и твердых фаз ионогелей свидетельствует о том, что гелирование SiO_2 в присутствии ИЖ и без неё приводит к формированию сильно различающихся структур.

Золь-гель синтез оксида кремния в отсутствие ИЖ (образец сравнения) приводил к получению первичных частиц геля с фрактальной поверхностью (D_{S1} = 2.68). Такая поверхность характерна для оксида кремния, получаемого из алкоксисиланов в водной-спиртовой среде при соотношении H_2O:ТМОС ниже стехиометрического (4:1 по молям) [437, 438, 439].

Получение ионогеля методом пропитки лиогеля (добавление ИЖ с последующим выпариванием растворителя) привело к формированию диоксида кремния с меньшей фрактальной размерностью первичных частиц (вплоть до D_{S1} = 2.14). Возможными причинами этого эффекта является оствальдово созревание (переконденсация) частиц SiO_2 в присутствии ИЖ, увеличивающей ионную силу раствора, находящегося в порах, и/или частичное разрушение структуры микропор в ходе выпаривания растворителя.

В свою очередь, гелирование алкоксисиланов в среде ИЖ привело к формированию массово-фрактальных частиц (D_{M1} = 2.68), т.е. происходило существенное изменение процессов гелирования алкоксисиланов по сравнению с водно-спиртовой средой. Интересно, что ранее подобные массово-фрактальные структуры (D_{M1} = 2.52–2.83) также были описаны для материалов, полученных в результате гидролиза тетраэтоксисилана в реакционной среде с высокими концентрациями ИЖ (33–50 мол.% $[C_4MIm][PF_6]$) [440].

Таким образом, анализ твердых фаз ионогелей после удаления из них ИЖ показал, что метод получения существенным образом влияет на их микроструктуру. Дальнейшее обсуждение будет сфокусировано на сравнительном анализе состава ионогелей $[C_8MIm][[TFSI]@SiO_2$, полученных различными способами.

4.2.3. Состав ионогелей $[C_8MIm][TFSI]@SiO_2$, полученных различными методами

В данном разделе проведено сопоставление физико-химических свойств ионогелей $[C_8MIm][TFSI]@SiO_2$, полученных различными методами с использованием золь-гель синтеза. Методики получения приведены в разделе 3.2.2.

В ИК-спектрах ионогелей (рис. 37, табл. П5) наблюдались полосы колебаний, относящихся как к твердой фазе ионогеля (оксиду кремния), так и к ионной жидкости. В ИК-спектрах ионогелей положение большинства полос колебаний не отличалось от типичных положений полос колебаний для индивидуальных компонентов (индивидуальной ИЖ и аэрогеля SiO_2, использовавшегося в качестве образца сравнения). Это обстоятельство подтверждало правильность выбранной методологии эксперимента, позволившего получить ионогели практически идентичного состава с использованием различных синтетических подходов. В то же время, детальный анализ показал и некоторые различия в ИК-спектрах ионогелей и индивидуальных компонентов. Так, положение некоторых полос поглощения ИЖ в ИК-спектрах ионогелей было смещено относительно спектра индивидуальной ИЖ (табл. 18).

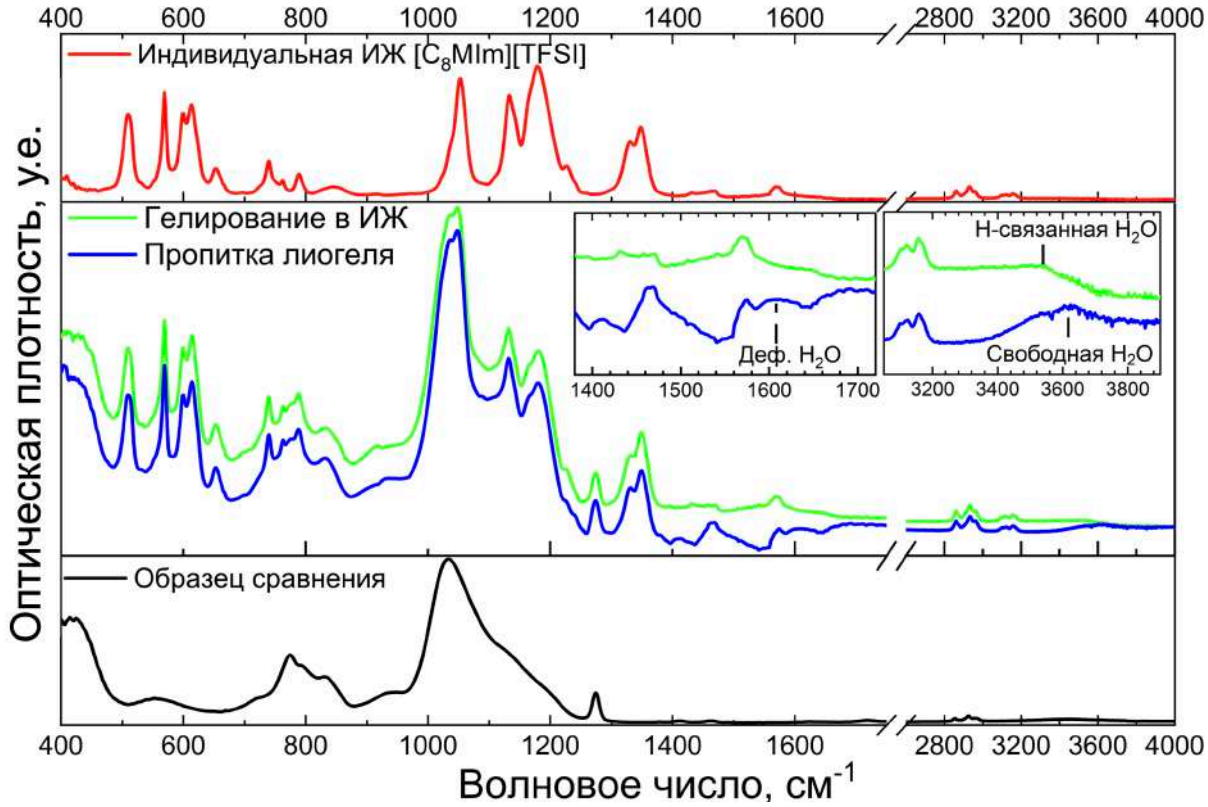


Рисунок 37. ИК спектры индивидуальной $[C_8MIm][TFSI]$ и ионогелей $[C_8MIm][TFSI]@SiO_2$, полученных различными методами.

Таблица 18. Полосы поглощения $[C_8MIm][TFSI]$ в ИК-спектрах ионогелей $[C_8MIm][TFSI]@SiO_2$, положения которых отличались от наблюдавшихся в спектре индивидуальной ИЖ

Положение полосы колебаний, $см^{-1}$			Различие в волновых числах $\nu_{IL}-\nu_{ionogel}$, $см^{-1}$	Отнесение полосы колебаний
Инд. $[C_8MIm][TFSI]$	Ионогель, полученный			
	Гелированием в ИЖ	Пропиткой лиогеля		
1052	1047	1048	–3…–4	δ(H–C–C–H)+$\rho(CH_3)$+ν(C–N) комб. [441]
1226	1223	1224	–2…–3	Деформационные плоскостные C_4–H и C_5–H [404]
1462	1464	1457	+2…–5	$\rho(CH_3)$ + ν(CN) комбинационные [258]
3099	3104	3104	+5	$\nu(C_2\text{-H})$, имидазолиевый цикл [442]
3121	3124	3124	+3	$\nu_{op}(C_{4,5}\text{–H})$, имидазолиевый цикл [442]

Из данных ИК-спектроскопии также следовало, что все ионогели содержали примеси воды. При этом спектры ионогелей, полученных различными методами, содержали различные полосы колебаний воды. Для ионогеля, полученного пропиткой лиогеля, полосы колебаний воды находились при 1613 $см^{-1}$ ($\nu(H_2O)$) и при 3620 $см^{-1}$ ($\nu_{as}(OH)$, свободная вода). Для ионогеля, полученного гелированием в ИЖ, надежно фиксировалась только одна полоса колебаний при ~3500 $см^{-1}$ (ν_{as}(OH, вода, связанная водородными связями)).

Данные термического анализа (рис. 38) ионогелей показали, что их термическое разложение протекает практически одинаково, что указывает на близость их химического состава. В то же время, характер термического разложения ионогелей и индивидуальной ИЖ заметно различался.

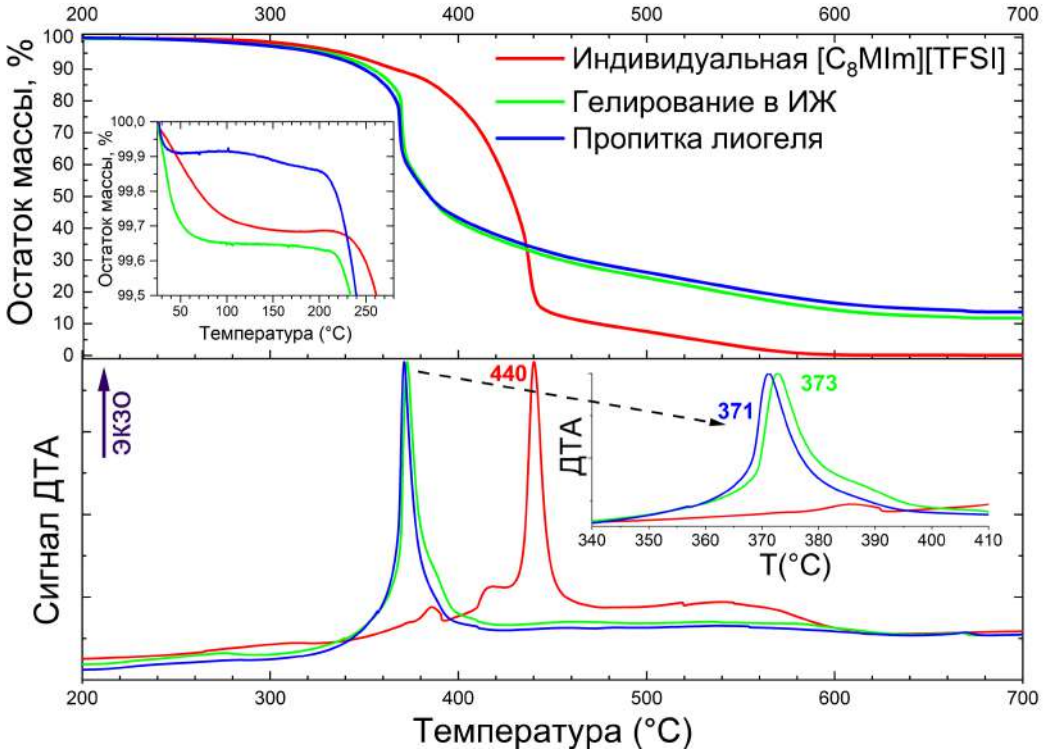


Рисунок 38. Данные термического анализа (ТГА, верхняя панель, и ДТА, нижняя панель) для индивидуальной [C_8MIm][TFSI] и ионогелей [C_8MIm][TFSI]@SiO_2, полученных различными способами.

Согласно данным термического анализа, индивидуальная ИЖ содержала ~0.3% воды (измерено по потере массы при нагреве до 100°C). Близкое содержание воды, а также других возможных летучих примесей (например метанола) было обнаружено в обоих образцах ионогелей (0.1–0.4 масс. %). При более высоких температурах начало термического разложения индивидуальной ИЖ было зарегистрировано при ~230 °C, а максимальная скорость термического разложения (положение максимума на кривой ДТА) была зарегистрирована при ~440 °C. В свою очередь, ИЖ в составе ионогелей начинала разлагаться при более низких температурах (205–210 °C), при этом максимальная скорость разложения наблюдалась при

371–373 °C. Такие различия указывают на более низкую термическую стабильность ИЖ в ионогелях на основе SiO_2, что согласуется с результатами, полученными для ионогелей $[C_8MIm][BF_4]@SiO_2$ (см. раздел 4.1.2.) и литературными данными [100, 215, 253].

4.2.4. Структура и свойства ионной жидкости [C₈MIm][TFSI] в составе ионогелей на основе SiO_2

При иммобилизации в твердой матрице ионогелей структура ионной жидкости может быть искажена (см. раздел 2.2.3.). Анализ структуры и свойств ИЖ в составе ионогелей $[C_8MIm][TFSI]@SiO_2$ проводили с использованием комплекса физико-химических методов, включая калориметрические исследования и малоугловое рассеяние рентгеновского излучения.

Результаты низкотемпературной дифференциальной сканирующий калориметрии индивидуальной $[C_8MIm][TFSI]$ (рис. 39) указывают, что при последовательном охлаждении и нагреве ИЖ наблюдается переход жидкость – стеклообразное состояние [443, 444]. Этот переход наблюдали в диапазоне температур –87.3°C (начальная температура, t_{onset}) … –97°C (конечная температура, t_{end}) при охлаждении, и в диапазоне –85°C … –83.3°C при нагреве (табл. 19). То есть, для индивидуальной ИЖ интервалы между началом и завершением фазового перехода ($|t_{onset} - t_{end}|$) составляли 9.7°C и 1.7°C, соответственно. Для ионогелей температуры фазовых переходов смещались относительно индивидуальной ИЖ [396, 445, 446]. При охлаждении ионогелей переход регистрировался при температурах на 1–4°C выше, чем для индивидуальной ИЖ. При нагреве значения температур начала перехода, t_{onset}, были несколько ниже (на величину до 1.0°C), а завершения перехода, t_{end}, – выше (на величину 3–6°C). Интервалы между началом и завершением фазовых переходов, ($|t_{onset} - t_{end}|$), для ионогелей были значительно шире, чем для индивидуальной ИЖ (см. табл. 19).

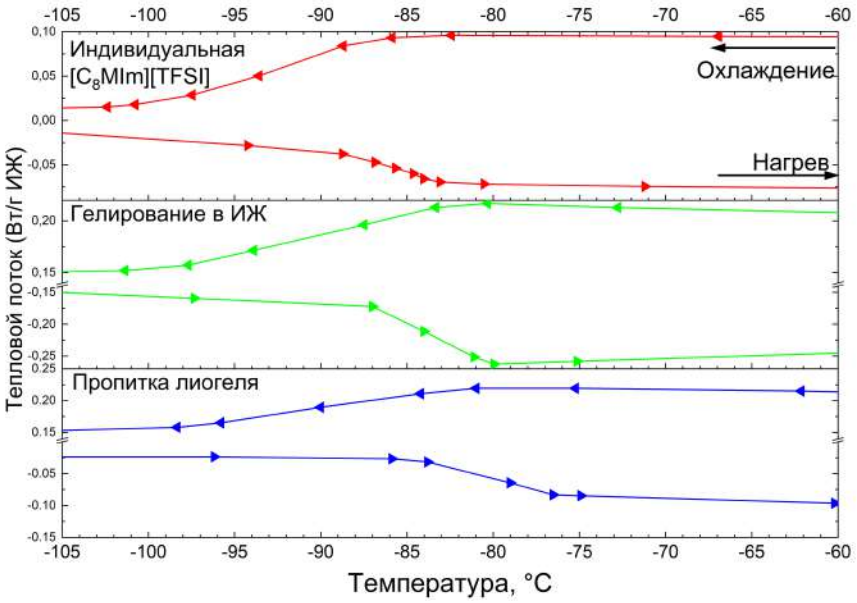


Рисунок 39. Данные низкотемпературной ДСК для индивидуальной $[C_8MIm][TFSI]$ и ионогелей $[C_8MIm][TFSI]@SiO_2$, полученных различными методами.

Таблица 19. Температуры стеклования/плавления ИЖ [C_8MIm][TFSI] в индивидуальном состоянии и в составе ионогелей [C_8MIm][TFSI]@SiO_2, полученных различными методами

Образец	t_{onset}, °C	t_{end}, °C	$\lvert t_{on} - t_{end}\rvert$, °C	ΔH_{tr}, кДж·моль$_{IL}^{-1}$
При охлаждении (стеклование)				
Индивидуальная [C_8MIm][TFSI]	–87.3	–97.0	9.7	1.7
Гелирование в ИЖ	–83.8	–96.2	12.4	4.6
Пропитка лиогеля	–82.9	–95.8	12.9	4.7
При нагреве (плавление)				
Индивидуальная [C_8MIm][TFSI]	–85.0	–83.3	1.7	0.1
Гелирование в ИЖ	–85.1	–80.7	4.4	1.5
Пропитка лиогеля	–86.0	–77.0	9.0	3.7

Данные ^{19}F ЯМР спектроскопии (рис. 40) показали значительные различия между свойствами ИЖ в индивидуальном состоянии и в составе ионогелей.

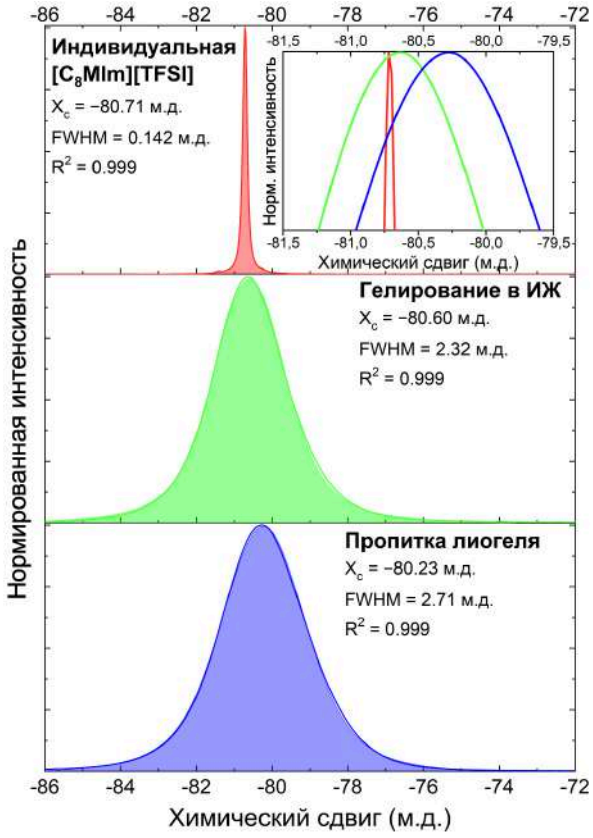


Рисунок 40. ^{19}F ЯМР спектры индивидуальной [C_8MIm][TFSI] и ионогелей, полученных различными способами, и результаты их описания функцией Фогта.

Сигнал TFSI аниона для индивидуальной ИЖ находится при –80.7 м.д., что согласуется с литературными данными [266, 447, 448]. Значение ширины на полувысоте (FWHM) этого пика, пропорциональное скорости релаксации ядерного спина, составило 0.142 м.д. В ЯМР-спектрах ионогелей этот пик сдвинут в область сильного поля до величины –80.6 м.д. (для ионогеля, полученного гелированием в ИЖ), и до –80.2 м.д (для ионогеля, полученного пропиткой лиогеля). Аналогичный сдвиг (~1 м.д.) сигнала TFSI аниона был ранее зарегистрирован для ИЖ, иммобилизованных в гидрофобном высокопористом углероде [409, 413]. Отметим, что величина

сдвига ЯМР-сигнала TFSI аниона для ионогелей SiO_2, полученных золь-гель методом, была существенно меньше аналогичной величины, наблюдавшейся для ИЖ $[C_8MIm][BF_4]$, иммобилизованной в пирогенном SiO_2 (>2 м.д., см. раздел 4.1.3.). Данное обстоятельство может указывать на меньшую степень взаимодействия TFSI аниона, содержащего CF_3 группы, с поверхностью диоксида кремния.

ЯМР сигнал от ИЖ в составе ионогелей был значительно уширен (FWHM 2.3–2.7 м.д.) по сравнению с шириной сигнала для индивидуальной ИЖ, что указывает на более быструю релаксацию ядер фтора для ИЖ, находящейся в иммобилизованной состоянии. Примечательно, что для ионогеля, полученного пропиткой лиогеля, величины сдвига и ширины ЯМР-сигнала были больше, чем для ионогеля, полученного гелированием в ИЖ.

Рентгеновские дифрактограммы ионогелей и индивидуальной ИЖ представлены на рис. 41.

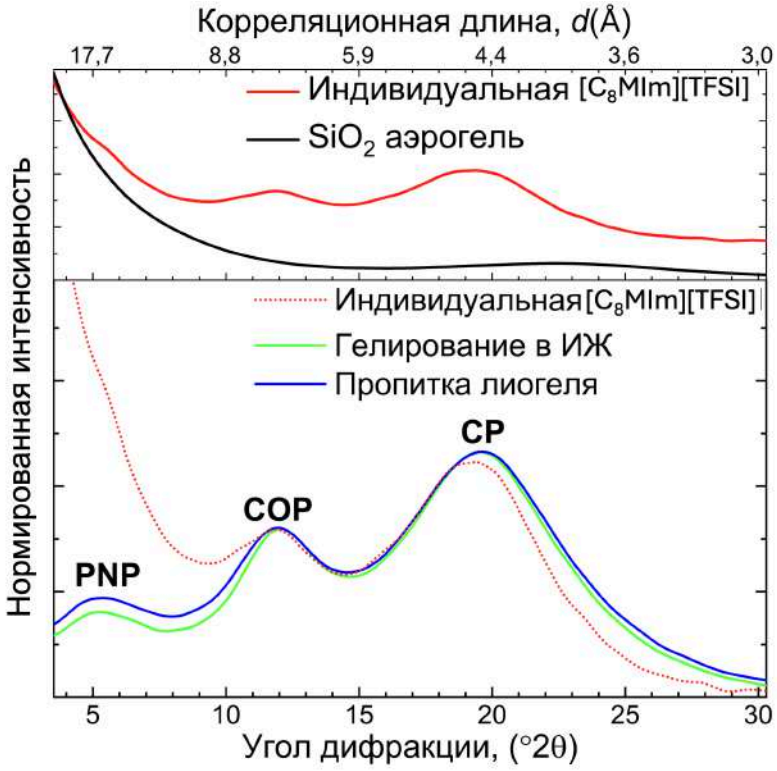


Рисунок 41. Данные РФА ионогелей $[C_8MIm][TFSI]@SiO_2$ и индивидуальной $[C_8MIm][TFSI]$ Гало *CP* соответствует упорядочению между ближайшими разнозарядными ионами (корреляции катион-анион), гало *COP* – упорядочению ближайших однозарядных ионов (корреляции катион-анион-катион и анион-катион-анион), гало *PNP* – полярно-аполярному упорядочению (корреляции анион-алкил-анион).

Дифрактограмма индивидуальной ИЖ соответствует литературным данным [74, 79] и содержит три гало с максимумами при 29.8 °2θ (корреляционная длина *d*, ~4.6 Å), 11.7 °2θ (7.55 Å) и 6.0 °2θ (14.6 Å). Эти гало относятся к различным типам упорядочений в пространственной структуре ионной жидкости (см. раздел 2.1.4.), а именно к упорядочению ближайших

разнозарядных ионов (гало CP, наименьшие корреляционные длины *d*), упорядочению ближайших однозарядных ионов (гало COP, средние *d*) и полярно-аполярному упорядочению (гало PNP, наибольшие *d*). На дифрактограммах ионогелей эти гало смещены по сравнению с индвидуальной ИЖ. В частности, положения гало CP и COP были смещены в сторону меньших *d* (до 4.5 Å и 7.42–7.50 Å, соответственно), а гало, отвечающее корреляционной длине полярного-аполярного упорядочения – в сторону больших *d* (до 17.1–17.2 Å), что свидетельствовало о изменениях в пространственной структуре ИЖ при ее иммобилизации в ионогелях. Однако, эти значения могут характеризоваться значительной погрешностью, связанной с определением угла дифракции и перекрыванием первичного и дифракционного пучков в области малых углов. Для более точной оценки корреляционных длин упорядочений в ИЖ были проведены измерения методом МУРР.

Кривые малоуглового рассеяния для индивидуальной [C_8MIm][TFSI] и ионогелей на ее основе представлены на рис 42.

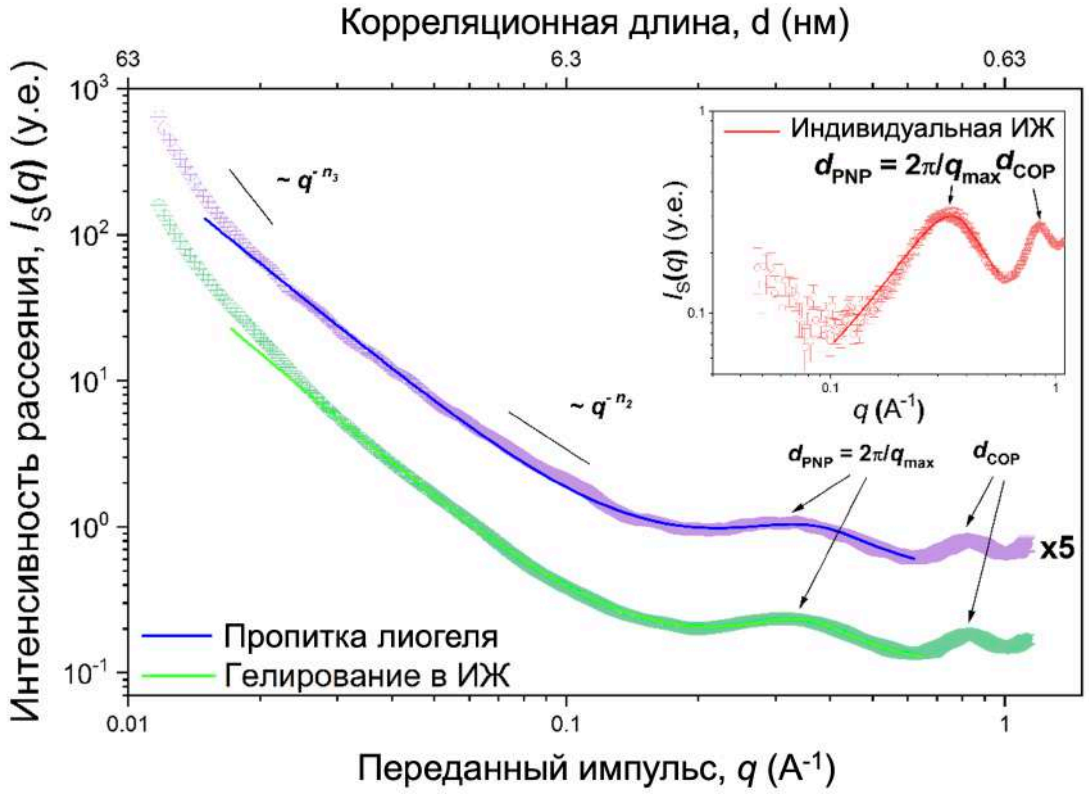


Рисунок 42. Экспериментальные кривые МУРР для индивидуальной ИЖ [C_8MIm][TFSI] (врезка) и ионогелей [C_8MIm][TFSI]@SiO_2, полученных различными методами. Экспериментальные точки даны с погрешностями. Сплошной линией представлено описание экспериментальных данных уравнением (13). Кривая МУРР для ионогеля, полученного пропиткой лиогеля, сдвинута по оси ординат путем домножения на коэффициент 5.

На кривой рассеяния индвидуальной [C_8MIm][TFSI] при $q > 0.2$ $Å^{-1}$, наблюдали два широких пика с максимумами при $q \approx 0.3$ $Å^{-1}$ и 0.8 $Å^{-1}$, относящиеся к PNP и COP корреляциям,

соответственно [74, 79]. Рассеяние на полярно-аполярных (PNP) структурных неоднородностях с характеристическим размером ξ описывали функцией Лоренца: $I_{s(q)} = \frac{B}{1+(|q-q_{max}|\xi)^2}$ (12), где B – масштабный фактор, q – положение максимума пика. Для гало, отвечающего упорядочению ближайших однозарядных ионов (COP) оказалось возможным определить только положение максимума пика, q_{max}, из-за того, что оно перекрывалось с гало, отвечающим упорядочению ближайших однозарядных ионов (CP). Положение максимума CP гало находилось за пределами диапазона измерений (d < 6.3Å).

Кривые рассеяния для ионогелей являлись комбинацией кривых рассеяния индивидуальной ИЖ и пористого SiO_2 (рис. 36). Интенсивность рассеяния ионогелями была ниже, чем для твердых фаз ионогелей из-за того, что контраст на границе ИЖ-SiO_2 ниже, чем на границе воздух-SiO_2. Рассеивающая плотность для границы воздух-SiO_2 была оценена как $\langle\Delta\rho^2\rangle \approx 28\cdot10^{20}$ см$^{-4}$ и, для границы ИЖ-SiO_2, – $\langle\Delta\rho^2\rangle \approx 1\cdot10^{20}$ см$^{-4}$. Рассеивающий контраст оценивали как $\langle\Delta\rho^2\rangle = (\rho_{solid} - \rho_{pore})^2\cdot\varphi_{solid}\cdot\varphi_{pore}$, где ρ_{solid} и ρ_{pore} – рассеивающие плотности, а φ_{solid} и φ_{pore} – объёмные плотности твёрдых фаз и пор, заполненных ИЖ или воздухом, соответственно

Для ионогелей на соответствующих кривых рассеяния наблюдали гало, отвечающие COP- и PNP-упорядочениям в области больших значений q. В области малых q (q<0.2 Å^{-1}) картина рассеяния была типичной для рассеяния на твердых пористых матрицах (см. раздел 4.2.2.), то есть включала в себя две области рассеяния, подчиняющиеся закону $I(q)\sim q^{-\Delta}$ с различными значениями $\Delta = n_1$ и n_2.

Рассеяние на ионогелях в диапазоне q<0.6 Å^{-1} (d>1 нм) описывали уравнением (13):

$$I_s(q) = \frac{B_3}{q^{n_3}} + \frac{B_2}{q^{n_2}} + \frac{B_1}{1 + (|q - q_{max}|\xi)^2} + I_{inc} \quad (13)$$

Результаты обработки данных представлены на рис. 42 и в табл. 20.

Положения максимумов гало, отвечающих различным типам упорядочения в ИЖ, были различны для ионогелей и для индивидуальной ИЖ. Максимум COP-гало находился при 7.35 Å для индивидуальной ИЖ и при 7.55 Å – для ионогелей, максимум PNP-гало находился при 19.0 Å для индивидуальной ИЖ и при 19.9–20.3 Å – для ионогелей.

Рассеяние в области малых q (на границе ИЖ-SiO_2) также отличалось от рассеяния на индивидуальных твердых фазах ионогелей. На первом (маломасштабном) структурном уровне значение n_1 соответствовало рассеянию на массово-фрактальных частицах как для ионогеля, полученного гелированием в ИЖ (D_{M1} = 2.50), так и для ионогеля, полученного пропиткой лиогеля (D_{M1} = 2.45), значительно отличаясь от соответствующих значений для твердых матриц ионогелей (D_{M1} = 2.68 для твердой матрицы ионогеля, полученного гелированием в ИЖ, и D_{S1} =

2.14 для твердой матрицы ионогеля, полученного пропиткой лиогеля. (Табл. 17)). Различие в n_1 между ионогелями и соответствующими пористыми матрицами может быть вызвано заполнением пор ИЖ и адсорбцией ИЖ на поверхности твердой матрицы в ионогелях.

На втором (крупномасштабном) структурном уровне соответствующее рассеяние для ионогелей подчинялось зависимости $I \sim q^{-n2}$ со значениями n_2 = 3.64 и 3.96, что соответствовало рассеянию на поверхностно-фрактальных неоднородностях ($D_{S2} = 6 - n_2 = 2.36$) для ионогеля, полученного гелированием в ИЖ, и практически гладкой поверхности – для ионогеля, полученного пропиткой лиогеля ($n_2 \sim 4$). Полученные значения n_2 для второго структурного уровня в ионогелях существенно отличались от значения n_2 для соответствующих индивидуальных твердых фаз (массовый фрактал с $D_{M2} = 2.4$).

Таблица 20. Модель мезоструктуры ионогелей $[C_8MIm][TFSI]@SiO_2$, полученных гелированием в ИЖ и пропиткой лиогеля, а также индивидуальной ИЖ C_8MIm TFSI

Параметр	Индивидуальная $[C_8MIm][TFSI]$	Метод получения ионогеля	
		Гелирование в ИЖ	Пропитка лиогеля
Рассеяние на границе ИЖ/твёрдое тело			
2-ой структурный уровень			
R_{c2} (нм)	–	> 35	> 35
Тип фрактала		Фрактальная поверхность	Практически гладкая поверхность
n_2		3.64± 0.02	3.96 ± 0.02
$D_{S2} = 6 - n_2$	–	2.36 ± 0.02	-
1-й структурный уровень			
$R_{c1} = \pi/q_c$ (нм)	–	> 13	> 16.5
Тип фрактала		Массовый фрактал	Массовый фрактал
$D_{M1} = n_2$	–	2.50 ± 0.02	2.45 ± 0.02
Рассеяние на неоднородностях ИЖ			
Полярно-аполярные корреляции			
$d_{PNP} = 2\pi/q_{max}$ (Å)	19.0 ± 0.1	19.9 ± 0.1	20.3 ± 0.1
ξ_{PNP} (Å)	8.1 ± 0.3	7.6 ± 0.2	7.9 ± 0.3
Корреляции зарядового упорядочения			
$\xi_{COP} = 2\pi/q_{max}$ (Å)	7.35 ± 0.01	7.55 ± 0.01	7.55 ± 0.01

В таблице 21 приведены сводные данные об основных физико-химических свойствах ИЖ и ионогелей, рассмотренных в этом разделе. Можно констатировать, что отличия физико-химических свойств ИЖ в составе ионогелей от свойств индивидуальной ИЖ более выражены для материалов, полученных методом пропитки, чем для ионогелей, синтезированных методом гелирования в присутствии ИЖ.

Таблица 21. Свойства ИЖ [C_8MIm][TFSI] в индивидуальном состоянии и в составе ионогелей на основе SiO_2

Параметр	Измеренное значение величины для			Различие в измеренной величине между индивидуальной ИЖ и ионогелем, полученным	
	индивидуальной [C_8MIm][TFSI]	ионогеля, полученного методом			
		гелирования в ИЖ	пропитки лиогеля	гелированием в ИЖ	пропиткой лиогеля
Температура максимальной скорости термического разложения ИЖ (ДТА)					
Максимум пика ДТА, °C	440	373	371	67	**69**
Интервал температур стеклообразного перехода (низкотемпературная ДСК)					
При охлаждении, °C	9.7	12.4	12.9	2.7	**3.2**
При нагреве, °C	1.7	4.4	9	2.7	**7.3**
Пик на ^{19}F ЯМР спектре, отвечающий TFSI аниону					
Химический сдвиг, м.д.	-80.73	-80.60	-80.23	+0.13	**+0.50**
FWHM, м.д.	0.14	2.32	2.71	2.18	**2.57**
Характеристический размер полярно-аполярных областей (PNP корреляции)					
ξ_{PNP}, Å	19.0	19.9	20.3	0.9	**1.3**

Полученные данные предположительно свидетельствуют о более выраженном эффекте пространственного ограничения ИЖ в ионогеле, полученном методом пропитки лиогеля, чем в ионогеле, полученном методом гелирования в присутствии ИЖ. Возможным объяснением является темплатное действие ИЖ на стадии золь-гель перехода в ходе формирования геля.

4.2.5. Функциональные свойства ионогелей на основе SiO_2, полученных различными методами

Функциональные свойства ионогелей, полученных различными методами, определяли методами измерения ионной проводимости, стабильности при контакте с водной средой и механической прочности на сжатие. Ионная проводимость является одним из наиболее важных свойств ионогелей, она определяет их практическую применимость для создания электрохимических устройств и сенсоров [187, 194].

На рис. 43 приведены годографы импеданса для ионогелей [C_8MIm][TFSI]@SiO_2, полученных различными методами. Во всем диапазоне измеренных частот величины импеданса для образца ионогеля, полученного гелированием в ИЖ, были намного выше, чем для образца ионогеля, полученного пропиткой лиогеля. Моделирование годографов эквивалентной схемой (рис. 39, табл. 22) показало на ~80% большую электропроводность для ионогеля, полученного пропиткой лиогеля, по сравнению с ионогелем, полученным гелированием в ИЖ (3.4 мкСм·см$^{-1}$ и 1.9 мкСм·см$^{-1}$ соответственно). Значения электропроводности для ионогелей были примерно на три порядка ниже, чем для индивидуальной [C_8MIm][TFSI] (1 мСм·см$^{-1}$ при 20°C). В целом, измеренные значения электропроводности типичны для ионогелей на основе SiO_2, например, для ионогелей [C_4MIm][TFSI]@SiO_2, синтезированных гелированием три(3-

(триметоксисилил)пропил)амина в ИЖ, было получено значение электропроводности 1.5 мкСм·см$^{-1}$ [449]. Полученное авторами указанной работы значение было также примерно на три порядка ниже электропроводности индвидуальной ИЖ (3.4 мСм·см$^{-1}$ при 20°C) [449]. Более высокое значение электропроводности ионогеля, полученного методом пропитки, вероятно объясняется меньшим размером частиц твердой фазы по сравнению с твёрдой фазой ионогеля, полученного гелированием в ИЖ (см. табл. 17).

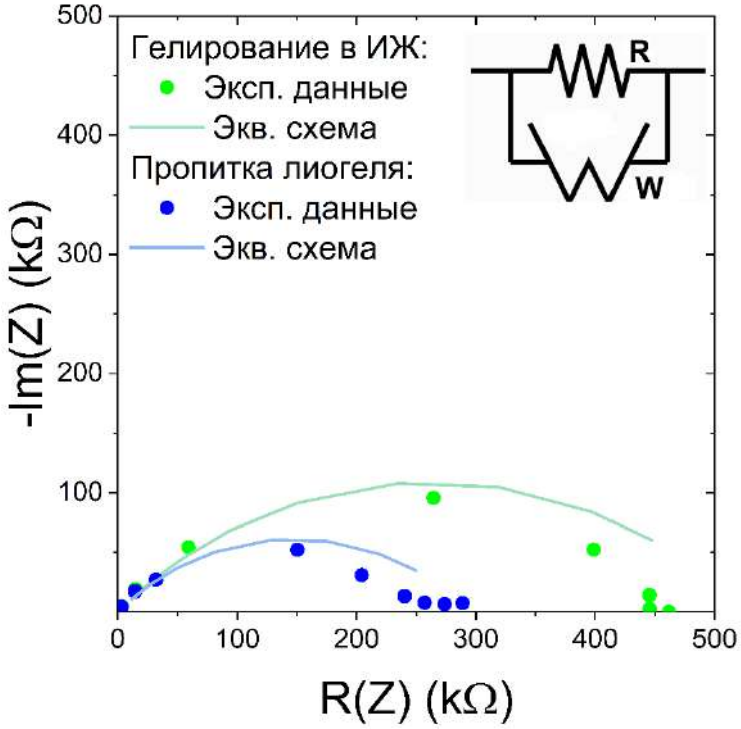


Рисунок 43. Годографы импеданса ионогелей [C_8MIm][TFSI]@SiO_2, полученных гелированием в ИЖ и пропиткой лиогеля, а также результаты описания годографов эквивалентной схемой (приведена на врезке).

Таблица 22. Результаты описания годографов импеданса ионогелей, полученных различными методами, эквивалентной схемой, приведенной на рис. 43

Метод получения	Сопротивление R, КΩ	Импеданс Варбурга W_s, МΩ·с$^{-0.5}$	Ионная проводимость, σ, мкСм·см$^{-1}$	R^2_{adj}
Гелирование в ИЖ	526 ± 59	43 ± 8	1.9 ± 0.2	0.823
Пропитка лиогеля	296 ± 30	23 ± 4	3.4 ± 0.4	0.855

Стабильность ионогелей при контакте с водной средой, а именно скорость и предельная степень высвобождения ионной жидкости, является еще одним важным свойством, которое определяет функциональные свойства ионогелей в качестве экстрагентов, компонентов микрофлюидных устройств, биосенсоров, систем доставки лекарств и др. Более подробно методика анализа, результаты анализа стабильности в водной среде ионогелей различного состава и сопоставление результатов кондуктометрических измерений будут обсуждены в разделе 4.3.

Оба ионогеля [C_8MIm][TFSI]@SiO_2 показали достаточно высокую стабильность в водной среде, удерживая 64–66% ИЖ спустя сутки пребывания в водной среде (рис. 44). Ионогель, полученный гелированием в ИЖ, демонстрировал более медленную скорость высвобождения ИЖ и меньшую предельную степень высвобождения. Для обоих ионогелей кривые высвобождения описывались кинетической моделью псевдо-второго порядка (табл. 23). Сравнение кинетических параметров высвобождения ИЖ для ионогелей, полученных различными методами, подтвердило, что для ионогеля, полученного путем гелирования в ИЖ, рассчитанные значения предельного уровня высвобождения (q_e) и константы скорости (k_2) были ниже, чем для ионогеля, полученного методом пропитки.

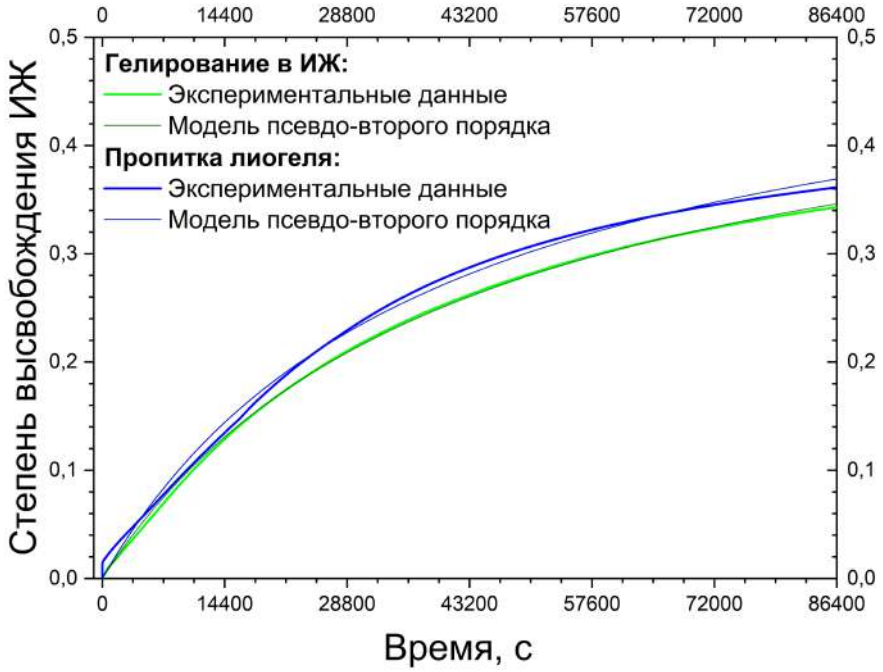


Рисунок 44. Стабильность ионогелей, полученных различными методами, в водной среде. Кинетические кривые высвобождения ИЖ и ох описание кинетической моделью псевдо-второго порядка.

Таблица 23. Параметры инетической модели псведо-второго поряка для процесса высвобождения ИЖ из ионогелей, полученных различными методами

Метод получения	Равновесный уровень высвобождения , q_e	Константа скорости, $k_2 \cdot 10^2$, моль$^{-1}\cdot$с$^{-1}$	R^2
Гелирование в ИЖ	0.516	3.30 ± 0.01	0.999
Пропитка лиогеля	0.536	3.34 ± 0.01	0.997

Как правило, материалы, приготовленные согелированием ТМОС и МТМС, не обладают высокими механическими характеристиками. Так, для аэрогелей прочность на сжатие не превышает 0.35 МПа даже для специально подготовленных образцов [450, 451, 452]. Неожиданным оказалось полное отсутствие в литературе работ, посвященных анализу

механических свойств двухфазных (не армированных третьей фазой [197, 453]) ионогелей ИЖ@SiO_2. Полученные нами двухфазные ионогели показали прочность на сжатие ~1 МПа при предельной деформации до 10% (табл. 24).

Таблица 24. Механические свойства ионогелей в режиме сжатия

Метод получения	σ_{comp}, прочность на сжатие, МПа	ε, предельная деформация, %
Гелирование в ИЖ	1.2 ± 0.4	8 ± 2
Пропитка лиогеля	0.7 ± 0.2	10 ± 3

4.2.6. Заключение к разделу

Проведенное в этом разделе сравнение методов синтеза ионогелей SiO_2 показало, что двухстадийный метод гелирования алкоксисиланов в присутствии ИЖ приводит к получению наиболее воспроизводимых результатов. Напротив, трехстадийные методы пропитки готовых матриц (лиогелей и аэрогелей) отличается низкой воспроизводимостью и не всегда приводят к получению монолитных ионогелей. Несмотря на близость химического состава, в результате синтеза ионогелей различными методами формируются материалы с различной микроструктурой твердой фазы. Эти структурные различия существенно влияют на ряд ключевых характеристик ионогелей, в том числе на их функциональные свойства. Таким образом, выбор метода синтеза ионогелей критичен для направленного химического конструирования этих материалов. Исходя из полученных результатов, для дальнейшего конструирования экстрагентов был выбран наиболее воспроизводимый подход, позволяющий получать более стабильные в водной среде ионогели — метод гелирования в присутствии ИЖ.

4.3. Кондуктометрический метод анализа стабильности ионогелей при контакте с водной средой

Обсужденная выше (раздел 2.2.5.) проблема стабильности ионогелей в водной среде требует особого внимания с точки зрения получения экстрагентов на основе ионогелей, поскольку данное применение подразумевает продолжительный контакт ионогеля с водной фазой. Для её решения необходимо разработать простой метод анализа, позволяющий количественно оценивать потерю ионной жидкости в водную среду, и с его помощью установить для ионогелей закономерности «состав – структура – стабильность в водной среде». В качестве объектов в этой работе были использованы ионогели различного состава, содержащие наиболее распространенные ионные жидкости на основе 3-алкилзамещенного-1-метилимидазолия, иммобилизованные в кремнийоксидной матрице.

4.3.1. Кондуктометрическая методика анализа стабильности ионогелей в водной среде

В ходе работы была предложена оригинальная методика анализа стабильности ионогелей в водной среде, основанная на непрерывном измерении электропроводности водной фазы. Значения электропроводности регистрировали при помощи погружного электрода кондуктометра и пересчитывали в концентрацию ИЖ при помощи калибровочных кривых (рис. 45, а). Электропроводность (σ) растворов ИЖ в воде линейно зависела от концентрации (C) для всех использовавшихся ионных жидкостей за исключением [C_8MIm][TFSI], для которой зависимость $\sigma = f(C)$ описывалась параболой, вероятно, из-за низкой растворимости этой ИЖ в воде (0.21 масс. %).

Для разработанного метода были оценены некоторые источники погрешностей и воспроизводимость. Поскольку кондуктометрия не является специфичной к ионным жидкостям, то примесные ионы, потенциально содержащиеся в составе материала (например, хлорид-ионы или ионы аммония), могут вносить вклад в общую электропроводность водной среды. Вклад не относящихся к ИЖ ионов был оценен в результате кондуктометрического эксперимента с погружением в водную среду лиогелей SiO_2 аналогичного состава, но не содержавших ИЖ. Согласно полученным данным, этот вклад не превышал 5 мкСм/см после выдерживания лиогелей в водной среде в течение 24 ч, что пренебрежимо мало по сравнению с вкладом в электропроводность от высвобождения ИЖ (100–450 мкСм/см) за аналогичный период времени.

Известно, что электропроводность водных растворов ИЖ сильно зависит от температуры. Для исключения её влияния экспериментальную установку термостатировали при 23–25 °C. Незначительные колебания температуры окружающей среды приводили к отклонению значений электропроводности, не превышающему 5%. Более точно колебания температуры

могут быть учтены введением температурной поправки (рис. 45, б). Так, для раствора дицианимида 1-бутил-3-метилимидазолия ([C4MIm][DCA] с концентрацией 5.16 мМ, соответствующей высвобождению 100% ИЖ из ионогеля, температурная поправка определена как:

$$\sigma_{25°C} = \frac{\sigma_{T°C}}{0.0213 \cdot T + 0.473}; \; R^2 = 0.9988 \text{ в диапазоне температур 15–35 °C} \quad (14)$$

Разработанный метод позволил количественно описать процесс высвобождения ионных жидкостей из ионогелей. Для первичного эксперимента был использован ионогель ТМОС-C4DCA с гидрофильной матрицей (ТМОС) и ИЖ [C4MIm][DCA], полностью смешивающейся с водой (см. раздел 4.3.3.3.). После погружения монолитного ионогеля в воду электропроводность водной среды начала быстро увеличиваться из-за потери образцом ионной жидкости (рис. 46, а). За 40 минут эксперимента высвобождалось 50% ионной жидкости, а 90% ИЖ – за ~5 ч. Присутствие ИЖ в водной фазе подтверждается данными ^{1}H ЯМР-спектроскопии (рис. 47). Лишь 0.8% ИЖ осталось в образце спустя 24 ч. Измеренная степень высвобождения ИЖ находится на уровне самых высоких значений, найденных в литературе [297].

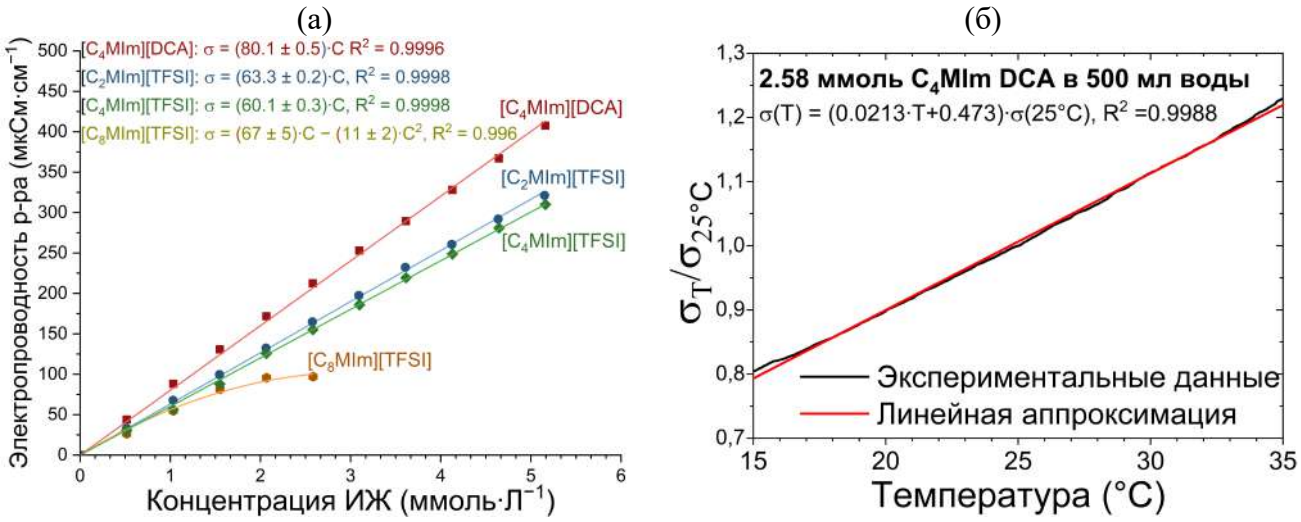


Рисунок 45. Калибровочные кривые электропроводности водных растворов ионных жидкостей (**а**). Температурная зависимость электропроводности 5.16 мМ раствора [C4MIm][DCA] в диапазоне температур 15–35 °C (**б**).

Быстрое высвобождение ИЖ из ионогеля ТМОС-C4DCA подтверждено данными высокоэффективной жидкостной хроматографии (рис. 46, б), методом, традиционно использующейся для количественного анализа концентрации ИЖ [382, 454]. Данные ВЭЖХ согласуются с данными кондуктометрии, и полученные двумя независимыми методами кривые высвобождения находились в удовлетворительном соответствии (R^2 = 0.99, средняя ошибка 2.7%, наибольшая абсолютная погрешность ~0.2 мМоль/л).

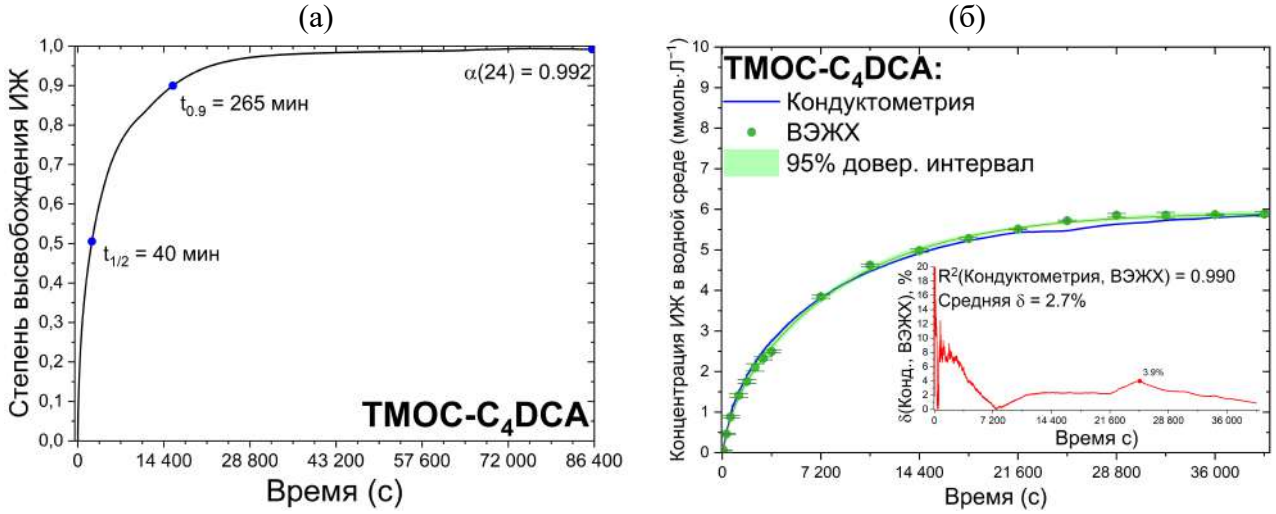


Рисунок 46. Эксперимент по высвобождению ИЖ из образца ионогеля TMOC-C_4DCA в водную среду (избыток дистиллированной воды): кондуктометрия (**а**) и сравнение данных кондуктометрии и ВЭЖХ (**б**).

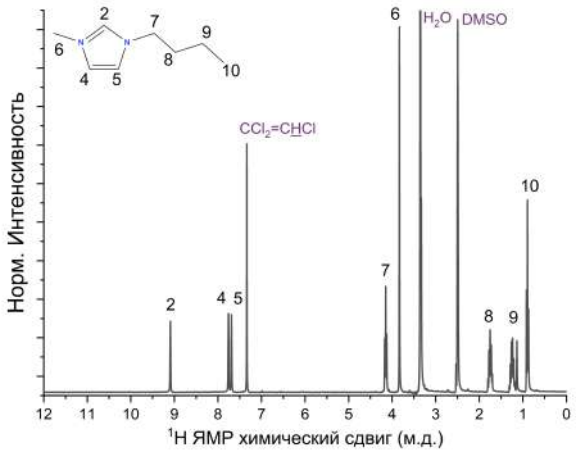


Рисунок 47. ^{1}H ЯМР спектр образца водной фазы спустя 1 ч эксперимента по высвобождению ИЖ из ионогеля TMOC-C_4DCA. Сигналы [C_4MIm] атрибутированы согласно [455].

Для оценки воспроизводимости метода, три образца ионогеля TMOC-C_4DCA были параллельно получены из одной порции золя SiO_2 (рис. 48). Соответствующие кинетические кривые высвобождения ИЖ удовлетворительно соответствовали друг другу. Стандартные отклонения для предельного уровня (q_e) и константы скорости (k_2) высвобождения составляли <1% и ~17%, соответственно (см. раздел 4.3.4.).

Отметим, что ионогели подвергавшиеся продолжительному (около 1 недели) остариванию, характеризовались повышенной стабильностью в водной среде, для них предельные уровни высвобождения (90–92%) были существенно ниже уровня, наблюдавшегося для образца, который не подвергался остариванию (99%).

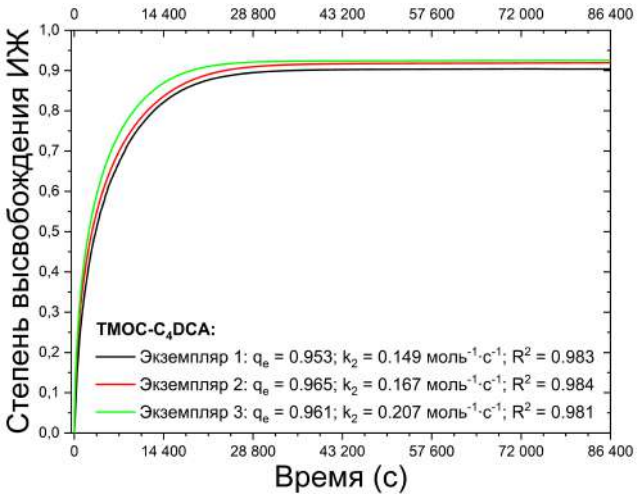


Рисунок 48. Воспроизводимость кинетических кривых высвобождения ИЖ, полученных кондуктометрическим методом: эксперимент по высвобождению ИЖ из трёх образцов ионогелей TMOC-C_4DCA, полученных независимо из одного и того же золя SiO_2.

4.3.2. Влияние способа получения и содержания ионной жидкости на стабильность ионогелей в водной среде

Кондуктометрический метод анализа выявил низкую стабильность ионогеля TMOC-C_4DCA в водной среде. Последующие эксперименты были направлены на количественную оценку устойчивости к высвобождению ИЖ из ионогелей различного состава, а также ионогелей, полученных с использованием различных синтетических подходов.

Было проведено сравнение стабильности ионогелей, полученных с использованием наиболее популярных синтетических подходов (рис. 49, а): формирования SiO_2 матрицы в присутствии ИЖ (1) и пропитки ионной жидкостью монолита (2) или порошка (3) предварительно полученного аэрогеля SiO_2 аналогичного состава. Было обнаружено значительное влияние метода синтеза на стабильность ионогелей в водной среде: образец TMOC-C_4DCA, полученный гелированием алкоксисиланов в присутствии ИЖ, демонстрировал более высокую степень удержания ИЖ, чем образец TMOC-C_4DCA-monolith, полученный пропиткой монолитного аэрогеля (время полувысвобождения ИЖ $t_{1/2}$, для образца TMOC-C_4DCA было в три раза больше, чем для пропитанного монолитного аэрогеля TMOC-C_4DCA-monolith: 40 и 14 мин, соответственно). Полученные результаты находятся в согласии с данными, приведенными в разделе 4.2.5.

Кроме того, было обнаружено, что площадь контакта ионогеля с водной средой оказывает ожидаемый значимый эффект на скорость высвобождения: порошок ионогеля (TMOC-C_4DCA-powder) потерял 90% ИЖ менее, чем за 10 минут, в то время как для аналогичных монолитов это значение составляло 3–5 часов.

Высвобождение ИЖ может быть снижено путем уменьшения содержания ИЖ в ионогеле. Из рис. 49, б следует, что уменьшение содержания ИЖ в ионогеле от 80 до 20 мол. % привело к значительному увеличению времени полувысвобождения (с 18 до 109 мин). Кинетическая кривая высвобождения для образца, содержащего 50 мол. % ИЖ, как и ожидалось, располагалась между кинетическими кривыми для образцов, содержащих 20 и 80 мол. % ИЖ. Спустя одни сутки остаточное содержание ионной жидкости в образце, содержавшем 80 мол. % ИЖ, было практически равно нулю, в то время как в образце, содержавшем 20 мол. % ИЖ, сохранилось ~5% ионной жидкости. Замедление высвобождения ИЖ из ионогелей с меньшим содержанием ИЖ, скорее всего, связано с замедленной диффузией ионов ИЖ через больший объем твердой фазы, а также с наличием в большем объеме матрицы достаточного количества адсорбционных центров, способных к удержанию ионной жидкости.

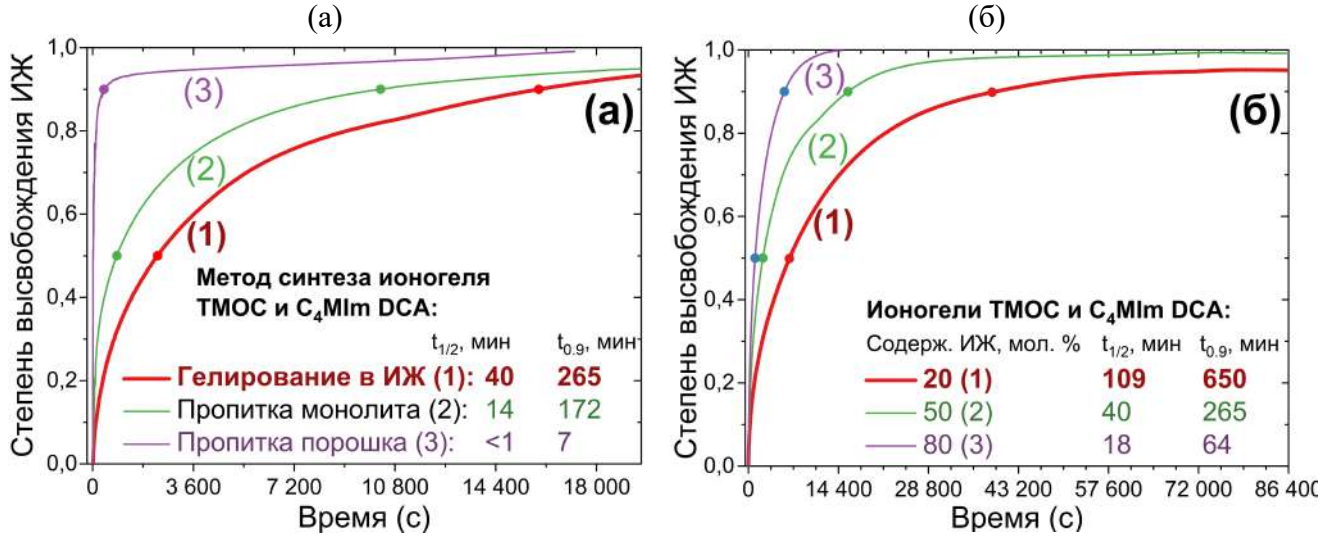


Рисунок 49. Кинетические кривые высвобождения ИЖ для ионогелей [C_4MIm][DCA]@TMOC, полученных различными методами (**а**) и с различным содержанием ИЖ (**б**).

Таким образом, установлено, что как метод синтеза ионогеля, так и содержание ИЖ в ионогеле значимо влияют на скорость и степень высвобождения ионной жидкости в водную среду. Для получения более стабильных в водной среде ионогелей желательно увеличивать содержание твердой фазы, а ионогель предпочтительно синтезировать путем гелирования непосредственно в ионной жидкости. Однако следует иметь в виду, что получение ионогелей с низким содержанием ИЖ сопряжено с очевидными недостатками, такими как сниженные экстракционная способность и электропроводность подобных материалов. Кроме того, во время синтеза ионогель с низким содержанием ИЖ (образец TMOC-C_4DCA-20%) был особенно подвержен усадке и растрескиванию на этапе испарения растворителя, получение соответствующих монолитов было затруднено. Поэтому для последующих исследований использовали ионогели, содержащие 50 мол. % ИЖ.

4.3.3. Влияние гидрофобности твердой матрицы и растворимости ионной жидкости на стабильность ионогелей в водной среде

Ионогели представляют собой двухфазные материалы, в которых отсутствуют сильные химические взаимодействия между твердой фазой и ионной жидкостью [186]. Поэтому их стабильность в водной среде преимущественно будет зависеть от слабых взаимодействий компонентов (ван-дер-ваальсовы силы, полярные и дипольные взаимодействия, водородные связи и т.д.) [456]. Смачиваемость ионогелей водой главным образом зависит от полярных-аполярных взаимодействий, и следует ожидать сильной зависимости стабильности ионогелей в водной среде от гидрофобности твердой фазы и растворимости в воде жидкой фазы.

Гидрофобность пористого оксида кремния можно контролировать за счет выбора соответствующего прекурсора: пористый каркас, получаемый гидролизом ТМОС, отличается высокой гидрофильностью, а гидролиз МТМС, в свою очередь, приводит к формированию гидрофобной или супергидрофобной твердой фазы за счет малополярных Si-CH_3 фрагментов, локализующихся на поверхности пор материала [457, 458, 459, 460]. Термин «гидрофобность» по отношению к ионным жидкостям является условным и обычно означает низкую растворимость ИЖ в воде [37, 38] (см. раздел 2.1.2.). Для имидазолиевых ИЖ растворимость в воде зависит главным образом от входящего в её состав аниона и длины алкильного заместителя в имидазолиевом кольце [37, 38, 39].

Чтобы изучить влияние гидрофобности ИЖ и твердой фазы ионогелей на их стабильность в водной среде, было получено 6 образцов ионогелей (ТМОС-C_4DCA, ТМОС-МТМС-C_4DCA, МТМС-C_4DCA, ТМОС-C_4TFSI, ТМОС-МТМС-C_4TFSI, МТМС-C_4TFSI). Ионогели содержали различные ионные жидкости (полностью смешивающуюся с водой «гидрофильную» [C_4MIm][DCA] или «гидрофобную» [C_4MIm][TFSI] с растворимостью в воде <1 масс. % [293]) и были получены из реакционных смесей с различным мольным соотношением ТМОС и МТМС (0, 50 или 100 мол. % МТМС). Содержание ИЖ в образцах было одинаковым (50 молн. %, 2.58 ммоль). Полученные кинетические кривые высвобождения ИЖ из соответствующих образцов приведены на рис. 50, их обсуждение см. в разделе 4.3.3.3.

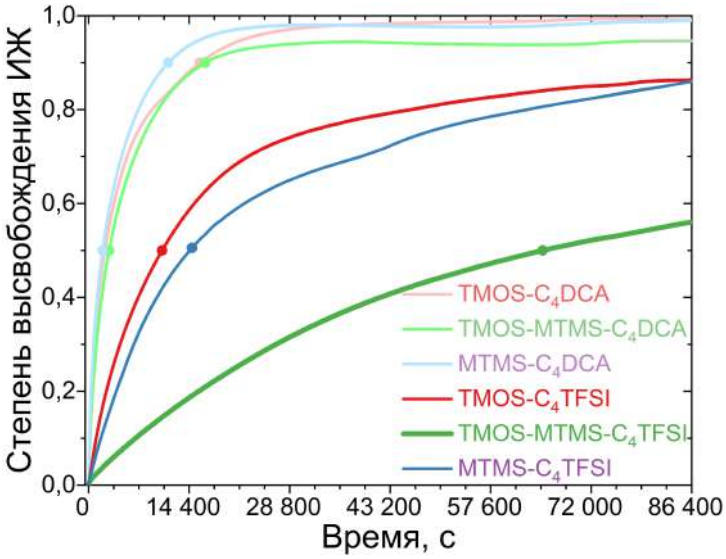


Рисунок 50. Кинетические кривые высвобождения ИЖ из ионогелей на основе SiO_2 с различной гидрофобностью твердой фазы и содержащих ИЖ с различной растворимостью в воде.

4.3.3.1. Физико-химические свойства ионогелей

Полученные ионогели являлись прозрачными (ионогели [C_4MIm][DCA]) или полупрозрачными (ионогели [C_4MIm][TFSI]) цилиндрическими монолитами без видимых трещин или макроскопических дефектов (рис. 55). Утечку ИЖ из образцов не наблюдали даже спустя продолжительное время (несколько месяцев) их нахождения на плоской поверхности, что свидетельствовало об успешной иммобилизации ионных жидкостей в пористом твердом теле.

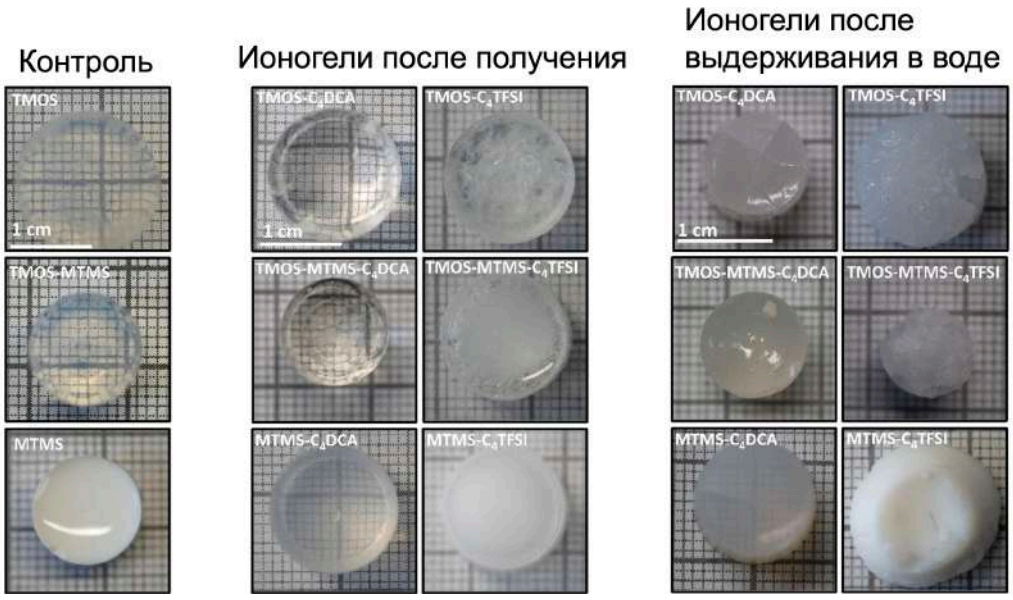


Рисунок 51. Внешний вид контрольных образцов (аэрогели SiO_2), а также ионогелей на основе SiO_2 до и после выдерживания в водной среде.

Ионогели обладали большей массой и объемом (табл. 25) по сравнению с незаполненными ИЖ образцами сравнения (аэрогели, полученные гелированием ТМОС, ТМОС-МТМС или МТМС с последующей сверхкритической сушкой в CO_2). Скелетные плотности

ионогелей находились в диапазоне 1.29–1.38 г·см$^{-3}$ для образцов, содержавших [C_4MIm][DCA] и 1.31–1.51 г·см$^{-3}$ для образцов, содержавших [C_4MIm][TFSI]), что несколько меньше скелетной плотности образцов сравнения – пористого оксида кремния (1.55–2.11 г·см$^{-3}$). Скелетные плотности ионогелей были близки к плотностям индивидуальных ИЖ (1.10 г·см$^{-3}$ для [C_4MIm][DCA] и 1.48 г·см$^{-3}$ для [C_4MIm][TFSI]).

Таблица 25. Физические свойства образцов ионогелей на основе SiO_2 и образцов сравнения (аэрогели SiO_2)

Образец	Объем образца, V, см^3	Геометрическая плотность, $\rho_{геом}$, г·см$^{-3}$	Скелетная плотность, $\rho_{скел}$, г·см$^{-3}$	Объемная пористость, P, %	Краевой угол смачивания, θ_c, °	Масса образца, m, г
Аэрогели (образцы сравнения)						
TMOC	0.75 ± 0.01	0.212 ± 0.004	2.11 ± 0.01	90 ± 2	N/A*	0.157
TMOC-MTMC	0.52 ± 0.01	0.33 ± 0.01	1.76 ± 0.02	81 ± 3	40 ± 4	0.173
MTMC	0.57 ± 0.02	0.28 ± 0.01	1.55 ± 0.01	82 ± 3	84 ± 10	0.164
Ионогели, содержащие [C_4MIm][DCA], $\rho_{скел(ИЖ)}$ = 1.097 ± 0.002 г·см$^{-3}$						
TMOC-C_4DCA						
При получении	1.15 ± 0.03	1.07 ± 0.02	1.3 ± 0.1	22 ± 1	28 ± 1	1.169
После высвобождения ИЖ	0.94 ± 0.06	0.95 ± 0.07	1.168 ± 0.005	19 ± 1	31 ± 2	0.888
TMOC-MTMC-C_4DCA						
При получении	0.66 ± 0.01	1.06 ± 0.02	1.38 ± 0.01	23 ± 1	40 ± 2	0.700
После высвобождения ИЖ	0.65 ± 0.01	1.00 ± 0.02	1.23 ± 0.01	19 ± 1	72 ± 5	0.654
MTMC-C_4DCA						
При получении	0.67 ± 0.01	1.09 ± 0.02	1.285 ± 0.005	16 ± 1	75 ± 4	0.756
После высвобождения ИЖ	0.67 ± 0.01	0.97 ± 0.07	1.115 ± 0.005	13 ± 1	72 ± 6	0.820
Ионогели, содержащие [C_4MIm][TFSI], $\rho_{скел(ИЖ)}$ = 1.476 ± 0.001 г·см$^{-3}$						
TMOC-C_4TFSI						
При получении	1.25 ± 0.03	1.25 ± 0.03	1.37 ± 0.01	13 ± 1	57 ± 7	1.495
После высвобождения ИЖ	1.14 ± 0.03	0.97 ± 0.03	1.34 ± 0.01	27 ± 1	27 ± 6	1.119
TMOC-MTMC-C_4TFSI						
При получении	0.78 ± 0.01	1.40 ± 0.02	1.51 ± 0.01	9 ± 1	63 ± 1	1.103
После высвобождения ИЖ**	0.43 ± 0.02	0.63 ± 0.03	1.86 ± 0.01	67 ± 4	73 ± 2	0.267
MTMC-C_4TFSI						
При получении	1.50 ± 0.03	0.97 ± 0.03	1.31 ± 0.01	25 ± 1	83 ± 3	1.161
После высвобождения ИЖ	0.92 ± 0.04	0.90 ± 0.04	1.31 ± 0.09	31 ± 3	70 ± 8	0.833

* Капля воды быстро впитывалась образцом

** В ходе эксперимента по высвобождения ИЖ происходило отслоение верхних слоёв образца

Значения геометрической плотности ионогелей (0.97–1.06 г·см$^{-3}$) были значительно ниже значений их скелетной плотности, что свидетельствовало о присутствии в структуре ионогелей открытых пор. Пористость ионогелей (9–25%) была значительно ниже пористости контрольных образцов аэрогелей, не заполненных ионной жидкостью (TMOC, TMOC-MTMC и MTMC), которая составляла 81–90%. Наиболее вероятно, что измеренная пористость ионогелей соответствует макропорам, сформировавшимся в процессе испарения растворителя в ходе синтеза. В пользу отсутствия мезо- и микропор говорит и низкая (<1 м^2·г$^{-1}$) удельная поверхность полученных ионогелей.

Краевой угол смачивания ионогелей водой, θ_c, составлял от 0 до 83° и сильно зависел от состава ионогелей. Образцы, содержавшие [C_4MIm][DCA], а также синтезированные с использованием TMOC, характеризовались меньшей величиной θ_c, а образцы, содержавшие [C_4MIm][TFSI] и полученные с использованием MTMC – большей.

Дифрактограммы (рис. 52) исходных пористых образцов оксида кремния содержали гало, соответствующее корреляционному расстоянию 3.9–4.0 Å, что соответствует характерному размеру двух тетраэдров [SiO_4], соединенных общей вершиной [434]. Дифрактограмма образца MTMC отличалась наличием дополнительного гало с максимумом при ~9.5°2θ, что соответствует характеристическому расстоянию ~9.2 Å. Эту структурную особенность обычно связывают с наличием в структуре гидрофобных каналов с фрагментами Si-CH_3 на их поверхности [435, 461, 462]. Отметим, что подобные гало не были обнаружены на дифрактограмме образца TMOC-MTMC: вероятно, что низкая концентрация групп Si-CH_3 в этом случае была недостаточна для формирования системы метилированных каналов в ходе гелирования.

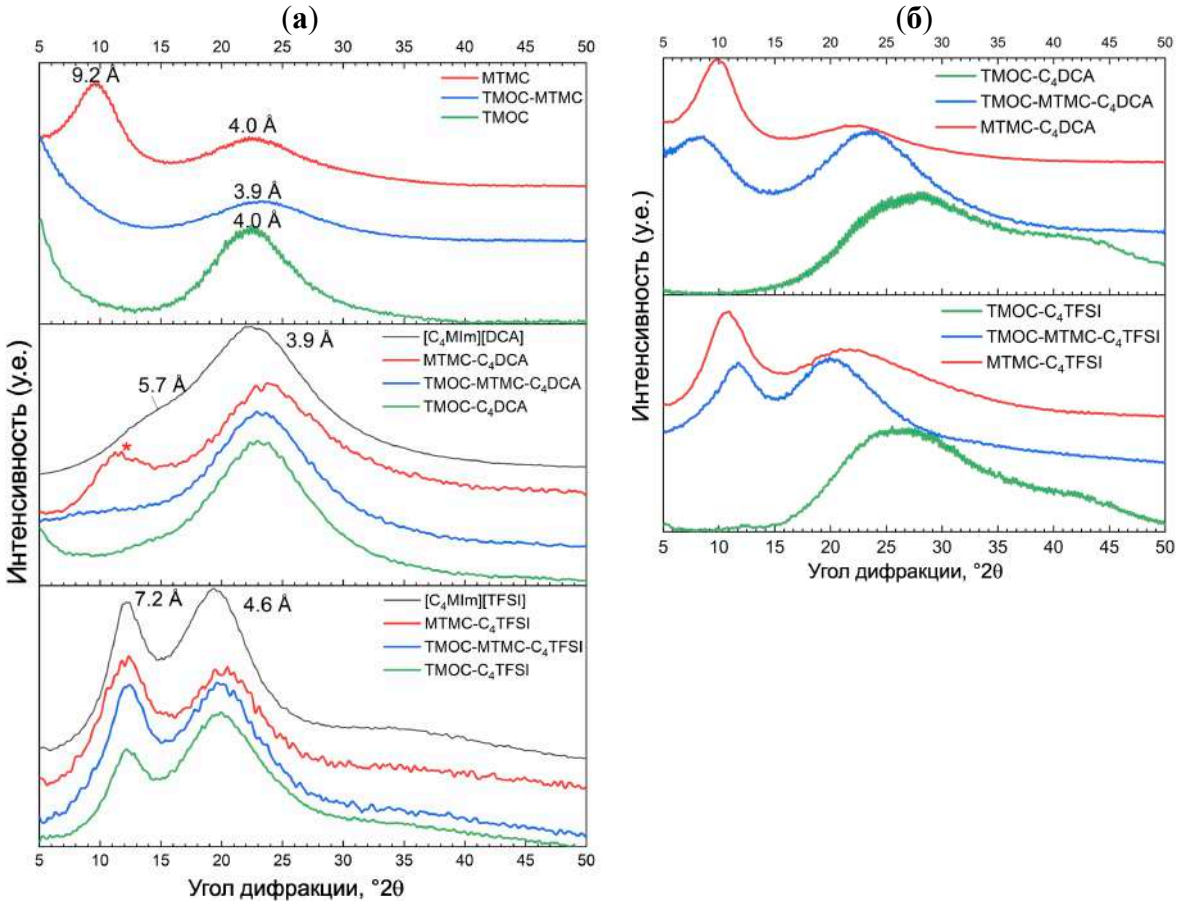


Рисунок 52. (**а**) Рентгеновские дифрактограммы образцов аэрогелей SiO_2, а также ионогелей и индивидуальных ионных жидкостей; (**б**) рентгеновские дифрактограммы ионогелей после кондуктометрических экспериментов. Символ * указывает на гало, относящееся к метилированным каналам.

На дифрактограммах индивидуальных ИЖ [C_4MIm][DCA] и [C_4MIm][TFSI] наблюдалось два широких гало с максимумами при 12–14 °2θ и 19–22 °2θ, которые соответствуют корреляционным длинам упорядочений однозарядных и разнозарядных ионов в структуре ИЖ [75, 463]. Эти корреляционные длины больше для [C_4MIm][TFSI] (7.2Å и 4.6Å), чем для [C_4MIm][DCA] (5.7 и 3.9 Å), что связано с большим размером TFSI аниона по сравнению с DCA.

Дифрактограммы ионогелей представляли собой комбинацию дифрактограмм ИЖ и аморфного оксида кремния. В ионогелях, содержавших [C_4MIm][DCA], гало при ~23 °2θ было сильно уширено по сравнению с гало аморфного SiO_2 из-за наложения сигнала от ионной жидкости. На дифрактограммах ионогелей, содержавших [C_4MIm][TFSI], присутствовали оба гало ионной жидкости. На дифрактограмме ионогеля MTMC-C_4DCA также присутствовало гало при ~10 °2θ, соответствующее наличию метилированных каналов в структуре ионогеля, полученного с использованием MTMC. Интересно, что в этом ионогеле корреляционный радиус гидрофобных каналов был меньше (~7.6 Å), чем в незаполненном ИЖ соответствующем образце сравнения (9.2 Å).

Данные ИК-спектроскопии подтверждали состав ионогелей (рис. 53, табл. П6, П7, П8. Отнесение полос выполнено в соответствии с литературными данными [258, 400, 401, 403, 429, 441, 464]). В ИК-спектрах аэрогелей (образцов сравнения) присутствовали полосы поглощения, типичные для оксида кремния, полученного золь-гель методом: валентные (548–569 $см^{-1}$, 766–803 $см^{-1}$, 905–948 $см^{-1}$, 1015–1060 $см^{-1}$ и 1102–1138 $см^{-1}$) и деформационные (422–438 $см^{-1}$) колебания SiO_2 матрицы. В спектрах образцов TMOC-MTMC и MTMC присутствовали дополнительные сигналы, соответствующие колебаниям Si-CH_3 групп при 741–762 $см^{-1}$ ($\rho(CH_2)$), 830–840 $см^{-1}$ (ν(Si–C)), 1273–1275 $см^{-1}$ (δ_s(C–H)) и 1411–1415 $см^{-1}$ (σ_{as}(C–H)). В спектрах этих образцов присутствовали также низкоинтенсивные колебания, связанные с наличием примеси метанола ($\delta(CH_2)$ при 1369–1381 $см^{-1}$ и валентные CH_3 при 2916–2978 $см^{-1}$). В спектрах образцов TMOC и TMOC-MTMC также были обнаружены сигналы, связанные с наличием в образцах примесей воды (полосы при 1620–1636 $см^{-1}$). Все полосы колебаний кремнийоксидной матрицы наблюдались в спектрах ионогелей, их относительная интенсивность и положение соответствовали ИК-спектрам образцов сравнения.

В ИК-спектрах ионогелей присутствовали интенсивные полосы колебаний ионной жидкости, например, полосы колебаний имидазолиевого катиона при 1176–1186 $см^{-1}$ (δ(H–C–C) и δ(H–C–N)), 1459–1465 $см^{-1}$ ($\rho(CH_3)$ + ν(CN)), 1570–1573 $см^{-1}$ ($\nu(CH_2(N), CH_3(N))$), а также полосы колебаний анионов DCA (ν(C≡N) при 2134–2136 $см^{-1}$ и 2198–2200 $см^{-1}$) и TFSI ($\delta(CF_3)$ при 568 $см^{-1}$, ν(S–N–S) при 747–769 $см^{-1}$). Положение полос колебаний ИЖ для ионогелей

несколько отличалось от положения полос, характерных для индивидуальных ИЖ. Например, полоса ν_{as}(C≡N) (B_2) колебания DCA аниона в спектрах свободной ИЖ находилась при 2192 см$^{-1}$, а в спектрах ионогелей смещалась к 2198–2200 см$^{-1}$. Аналогичным образом, полоса колебаний ν_s(S–N–S) TFSI аниона находилась при 756 см$^{-1}$ для индвидуальной ИЖ, в то время для ионогеля – при 758–769 см$^{-1}$. Такие сдвиги обычно связывают с искажением структуры ИЖ за счёт её взаимодействия с твердофазной матрицей [216, 248]. В ИК-спектрах всех ионогелей были обнаружены полосы ОН-колебаний при 3200–3750 см$^{-1}$, свидетельствующие о наличии в образцах примесей воды и метанола, а также поверхностных ОН-групп.

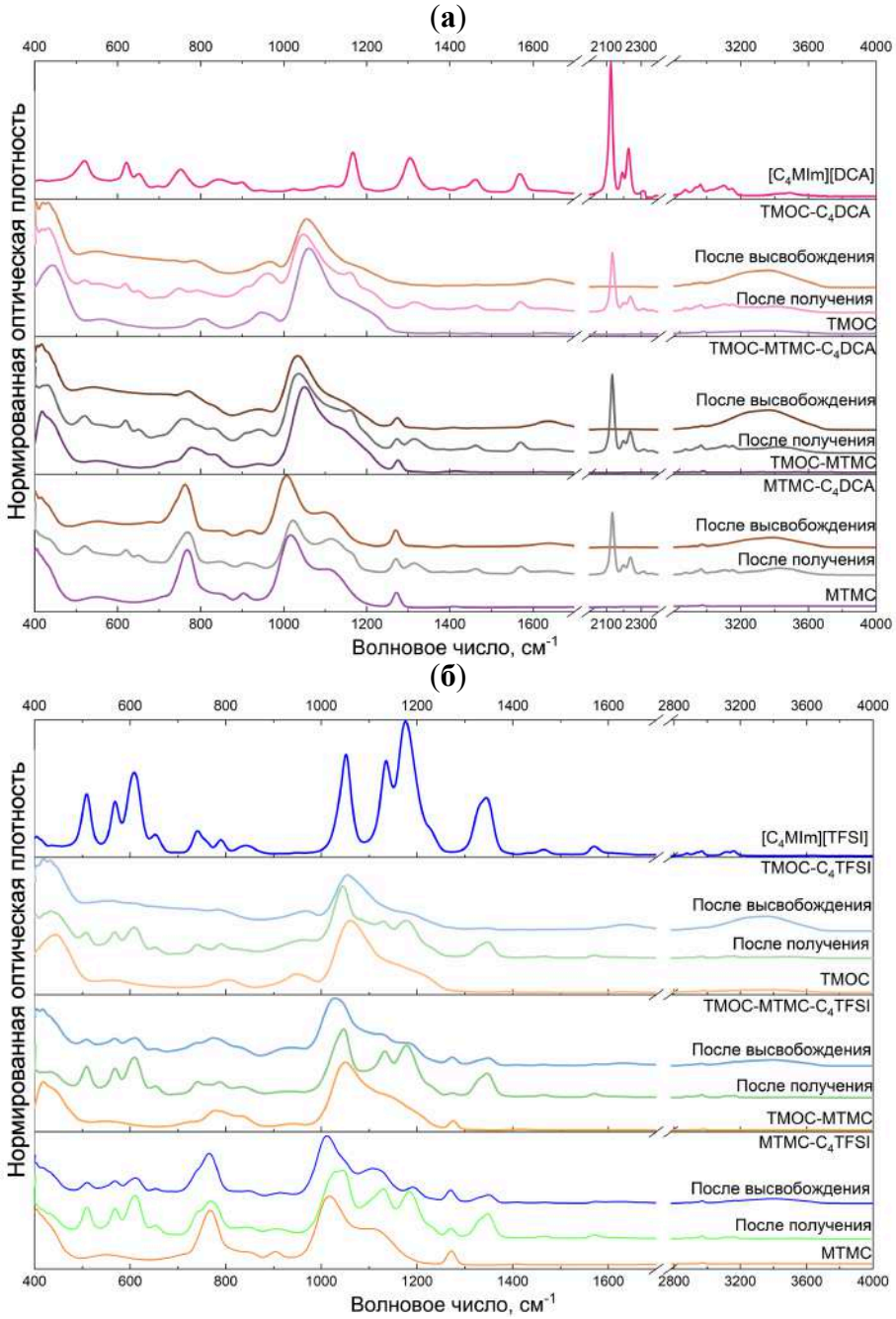


Рисунок 53. ИК-спектры образцов сравнения (аэрогелей SiO_2), индивидуальных ИЖ и ионогелей на их основе до и после экспериментов по высвобождению ИЖ: [C_4MIm][DCA] (**а**) и [C_4MIm][TFSI] (**б**).

Данные термического анализа индивидуальных ионных жидкостей (рис. 54) соответствуют описанным в литературе [19, 465, 466] и показывают, что при нагревании на воздухе их разложение происходит в две стадии. Максимумы на кривых ДТА для первой стадии термолиза находятся при 310°C ([C_4MIm][DCA]) и при 474°C ([C_4MIm][TFSI]); максимумы для второй стадии – при ~720°C ([C_4MIm][DCA]) и при 593°C ([C_4MIm][TFSI]). Завершение термического разложения ИЖ на воздухе наблюдается при 760°C ([C_4MIm][DCA]) или при 605°C ([C_4MIm][TFSI]). Стоит отметить, что при нагреве [C_4MIm][DCA] до 100°C наблюдается значительная (~10%) потеря массы, свидетельствующая об удалении воды, в то время как для [C_4MIm][TFSI] такая потеря массы при нагреве до 100 °C отсутствует. Это наблюдение находится в соответствии с данными о растворимости этих ИЖ в воде.

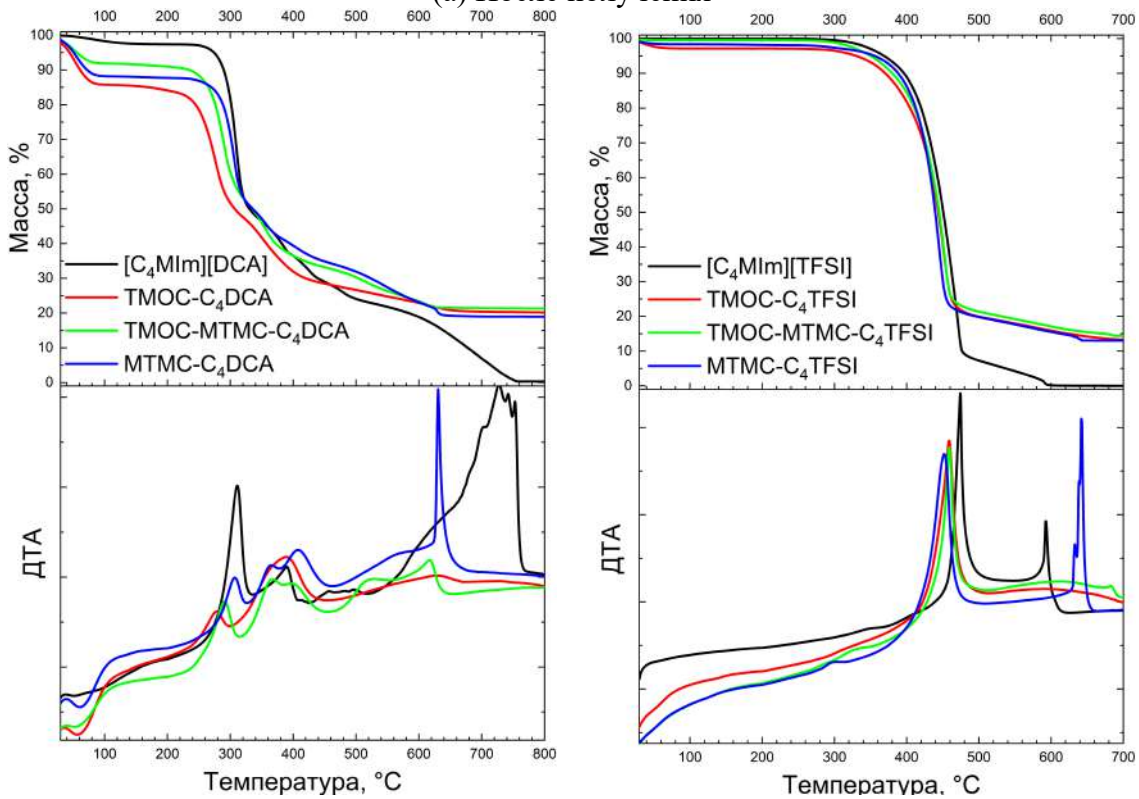
Таблица 26. Данные ТГА для ионогелей до и после выдерживания образцов в водной среде

Образец	Потеря массы, %		Масса при 900 °C, %	IL/(IL + SiO_2)*, мол.%	Степень высвобождения ИЖ**, α, %
	30–100 °C	200–700 °C			
Отнесение	Испарение H_2O, MeOH	Разложение ИЖ	SiO_2		
TMOC-C_4DCA					
При получении	14.4	63.7	20.0	48.2	91
После высвобождения ИЖ	79.1	2.7	17.9	4.2	
TMOC-MTMC-C_4DCA					
При получении	9.1	71.2	21.2	49.5	95
После высвобождения ИЖ	69.4	2.4	27.7	2.5	
MTMC-C_4DCA					
При получении	11.8	68.7	18.9	51.5	86
После высвобождения ИЖ	28.5	14.9	55.5	7.3	
TMOC-C_4TFSI					
При получении	2.8	83.9	12.5	49.0	90
После высвобождения ИЖ	81.0	4.9	13.9	4.8	
TMOC-MTMC-C_4TFSI					
При получении	0.4	85.2	14.3	46.0	47
После высвобождения ИЖ	0.2	69.2	30.5	24.5	
MTMC-C_4TFSI					
При получении	1.6	85.2	12.9	48.6	63
После высвобождения ИЖ	50.0	30.2	19.5	18.1	

* экспериментальная оценка содержания ИЖ в ионогеле по данным ТГА

** по разности содержания ИЖ в ионогелях до и после кондуктометрического эксперимента по высвобождению ИЖ (данные ТГА)

(а) После получения



(б) После выдерживания в водной среде

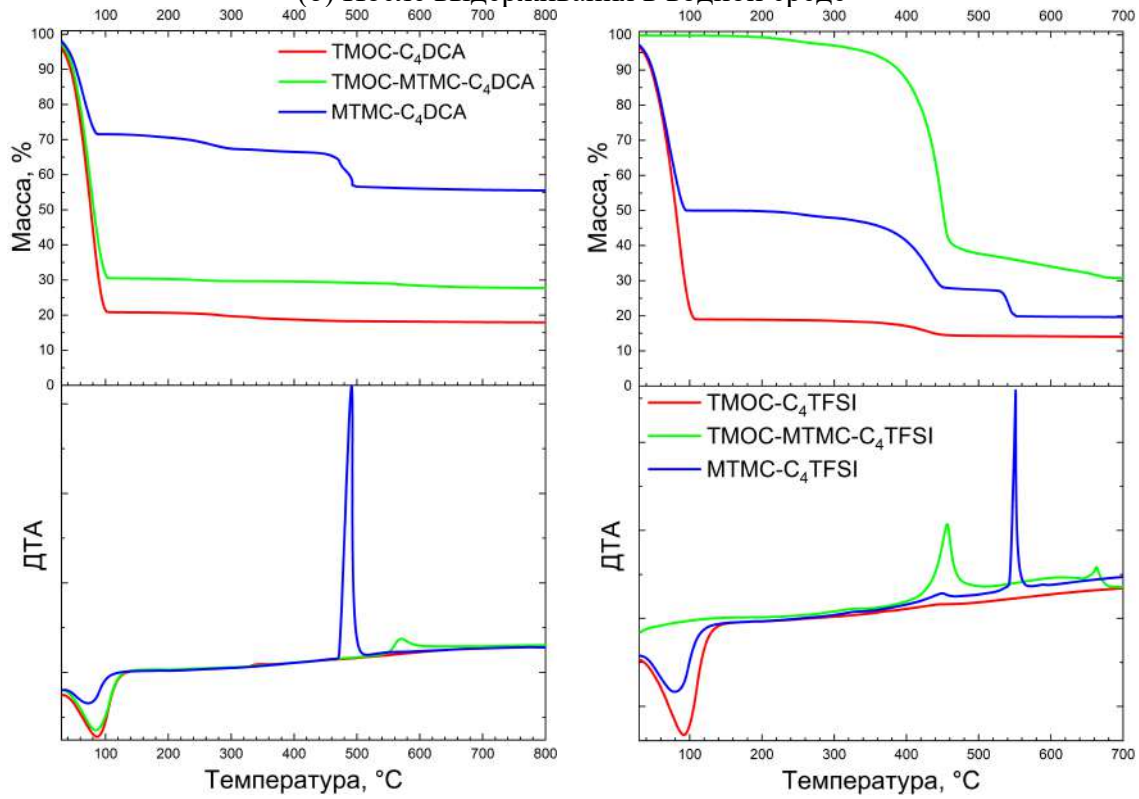


Рисунок 54. Данные ТГА-ДТА для (**а**) исходных ионогелей и (**б**) ионогелей после кондуктометрических экспериментов по вымыванию ионной жидкости.

Термическое разложение ионогелей протекало в несколько этапов (рис. 54). На первом этапе (температуры <100°C) происходило удаление воды и примесей метанола. Для ионогелей, содержавших [C4MIm][DCA], потеря массы на этой стадии составила 9–14%, а для ионогелей,

содержавших [C_4MIm][TFSI], – менее 3%. Выше 200°C наблюдалась значительная потеря массы ионогелями, связанная с разложением ионных жидкостей и/или разложением Si-CH_3 фрагментов. На кривых ДТГ для ионогелей потеря массы, соответствующая разложению ИЖ, фиксировалась при более низких температурах, чем для свободных ИЖ (на 3–32°C ниже для первого этапа и на ~40–90°C ниже для второго этапа). Снижение температуры термического разложения ИЖ, иммобилизованной в матрице пористого диоксида кремния, является, предположительно, проявлением эффектов взаимодействия ИЖ и кремнийоксидной матрицы [100, 215, 253].

Масса остатка после нагрева ионогелей до 900 °C соответствовала массовой доле SiO_2 в образце и составляла 19–21% для ионогелей, содержавших [C_4Mm][DCA], и 12–14% для ионогелей, содержавших [C_4MIm][TFSI]. Эти данные находятся соответствии с заданным составом ионогелей и позволяют оценить мольную долю ИЖ в образцах в 46–52% (табл. 26) при заданном значении 50 мол.%.

Полученные данные позволили дополнительно подтвердить химический состав синтезированных ионогелей. В последующих экспериментах образцы помещали в избыток (500 мл) деионизованной (MilliQ) воды на 24 ч при постоянном перемешивании. Объем воды был выбран таким образом, чтобы вся высвобожденная ИЖ могла в нем полностью раствориться для регистрации кондуктометрическим методом. После выдерживания образцов в воде определяли изменения их состава и структуры.

4.3.3.2. Изменения состава и структуры ионогелей после высвобождения ионной жидкости

После выдерживания в воде в течение суток образцы ионогелей сохранили свою монолитность, их прозрачность уменьшилась (рис. 51). Некоторые образцы покрылись небольшими трещинами (например, ТМОС-C_4DCA). Образец ТМОС-МТМС-C_4TFSI показал особенное поведение: в ходе эксперимента его внешние слои постепенно отслаивались.

После пребывания в воде масса большинства ионогелей незначительно уменьшилась, что говорило о высвобождении части ИЖ в водную фазу (табл. 25). Все образцы ионогелей после высвобождения ИЖ имели значительную удельную поверхность (16–380 $м^2 \cdot г^{-1}$), что также говорит об удалении части ИЖ и появлении незаполненных пор в материале. Для образцов, содержавших гидрофильную ИЖ [C_4MIm][DCA], скелетная и геометрическая плотности стали близки к 1.0 $г \cdot см^{-3}$, что, по всей видимости, указывало на содержание в них большого количества воды. Напротив, для ионогелей, содержавших гидрофобную ИЖ [C_4MIm][TFSI], снижения скелетной плотности в результате выдерживания в воде не было зарегистрировано, однако было обнаружено значительное увеличение объемной пористости образцов (на 6–30%). Это может быть связано с удалением ИЖ из пор ионогелей без последующего заполнения пор водой.

Рентгеновские дифрактограммы образцов (рис. 52, б) после их выдерживания в воде существенно изменились. Относительные интенсивности гало ИЖ снизились, свидетельствуя о частичном удалении ИЖ из ионогелей. Наиболее заметное снижение интенсивности сигналов ИЖ было зарегистрировано для образцов ТМОС-C_4DCA и ТМОС-C_4TFSI. Интересно, что на дифрактограммах ионогелей с гидрофильной матрицей, полученных гидролизом ТМОС (ТМОС-C_4DCA и ТМОС-C_4TFSI), появилось дополнительное гало при ~40 °2θ (~2.3 Å), соответствующее межчастичным корреляциям в воде [467].

Данные ИК-спектроскопии (рис. 53, табл. П7, П8) подтверждают потерю ионогелями ИЖ при контакте с водой. В спектрах ионогелей, содержавших [C_4MIm][DCA], после контакта с водой полосы колебаний ИЖ практически отсутствовали. Наблюдались только наиболее интенсивные полосы, например, колебания ν(C≡N) при 2126 $см^{-1}$ и 2192 $см^{-1}$. В спектрах ионогелей, содержавших [C_4MIm][TFSI], после нахождения в водной среде, напротив, можно было различить бóльшую часть колебаний ИЖ (например, полосы колебаний аниона при 568 $см^{-1}$, 608 $см^{-1}$, 653 $см^{-1}$ и 790 $см^{-1}$ и катиона при 3162–3169 $см^{-1}$), однако их интенсивности существенно снизились по сравнению с полосами колебаний в спектрах образцов до выдерживания в воде. После нахождения в воде наибольшая интенсивность полос колебаний ИЖ (например, колебаний при 1189–1194 $см^{-1}$ (δ(H–C–C) и δ(H–C–N) в имидазолиевом цикле) и 767–780 $см^{-1}$ (ν(S–N–S) в имидазолиевом цикле) была зарегистрирована в спектрах образцов, полученных из МТМС и [C_4MIm][TFSI] (ТМОС-МТМС-C_4TFSI и МТМС-C_4TFSI). Отметим, что указанные колебания не были зарегистрированы в спектре ионогеля ТМОС-C_4TFSI на основе гидрофильного ТМОС. Весь массив данных ИК-спектроскопии показывает, что потеря ИЖ из ионогелей при погружении в водную фазу может быть снижена либо при использовании малорастворимых ИЖ, либо путем встраивания малополярных (Si-CH_3) фрагментов в структуру твёрдой фазы.

Данные ИК-спектроскопии не выявили изменений в интенсивностях и частотах колебаний, относящихся к кремнийоксидной фазе, при выдерживании ионогелей в водной среде. В ИК-спектрах всех образцов после выдерживания в воде наблюдались полосы колебаний воды (δ(H-O-H) при 1640 $см^{-1}$; различные ν(OH) при 3200–3740 $см^{-1}$). Наибольшая интенсивность колебаний молекул воды была зарегистрирована для гидрофильных ионогелей, содержавших [BMIm][DCA] и для образца ТМОС-C_4TFSI.

Термический анализ (рис. 54) показал высокое содержание воды в большинстве ионогелей после их выдерживания в водной среде. При нагревании до 100°C образцы теряли 29–81% массы. При этом образец ТМОС-МТМС-C_4TFSI продемонстрировал минимальную потерю массы на низкотемпературной стадии, что говорит о низкой степени сорбции воды ионогелем

при его погружении в водную фазу. На второй стадии термического разложения, при 200–700 °C, наблюдалась значительная потеря массы образцами с выраженным экзо-эффектом, которая соответствовала термическому разложению ИЖ, оставшейся в ионогелях после выдерживания в водной среде. Отметим, что ионогель ТМОС-МТМС-C_4TFSI показал на этой стадии наибольшую потерю массы (~70 масс. %), что свидетельствовало о сохранении им наибольшего количества ИЖ после выдерживании в воде.

Данные ТГА (см. табл. 26) свидетельствует о практически полном высвобождении ИЖ из ионогелей растворимой в воде [C_4MIm][DCA] (86–95%), при этом высвобождение малорастворимой ИЖ [C_4MIm][TFSI] из ионогелей было существенно ниже. Например, в образце ТМОС-МТМС-C_4TFSI после суток выдерживания в воде осталось около 53% ИЖ. Ионогели, полученные из МТМС, демонстрировали более низкую степень высвобождения ИЖ (63–86%), чем ионогели, полученные из ТМОС (>90%). Эти данные, в целом, сходятся с приведенными выше данными о высвобождении ИЖ из ионогелей, полученными из кондуктометрических измерений (рис. 50, табл. 27).

4.3.3.3 Высвобождение ионных жидкостей из ионогелей с различной гидрофобностью твердой фазы и содержащих ИЖ с различной растворимостью в воде

По данным кондуктометрического анализа (рис. 50) стабильность ионогелей при контакте с водой значительно зависит как от растворимости ионной жидкости, так и от гидрофобности твёрдой фазы. Все ионогели на основе [C_4MIm][DCA] демонстрировали быстрое (время полувысвобождения ИЖ, $t_{1/2}$, было меньше 1 ч, табл. 27) и практически полное (остаток ИЖ составлял 2–4% спустя 9 ч) удаление ионной жидкости. Ионогели, содержавшие гидрофобную ИЖ [C_4MIm][TFSI], характеризовались более медленной потерей ионной жидкости ($t_{1/2}$ составляло до 3–18 ч) и относительно высоким остаточным содержанием ионной жидкости (14–43% спустя 24 ч).

Влияние гидрофобности твёрдой фазы на скорость высвобождения ИЖ из ионогелей оказалось более сложным. Для ионогелей, содержащих хорошо растворимую ионную жидкость [C_4MIm][DCA] и твёрдую фазу на основе ТМОС, характерные времена высвобождения ИЖ были значительно больше ($t_{1/2}$ больше на 20%, а $t_{0.9}$ больше на 40%) по сравнению с ионогелем на основе МТМС. Наиболее вероятно, что повышенная стабильность образца ТМОС-C_4DCA вызвана более эффективным удержанием гидрофильной ИЖ гидрофильной твёрдой фазой. Противоположный эффект был обнаружен для ионогелей на основе гидрофобной ионной жидкости [C_4MIm][TFSI]. Для них более медленная потеря ИЖ была зарегистрирована для образца с гидрофобной твердой фазой (МТМС-C_4TFSI), который показал на 40% большее время полувысвобождения ИЖ по сравнению с ионогелем с гидрофильной матрицей (ТМОС-C_4TFSI)

Наиболее высокая стабильность ионогелей в водной среде была обнаружена для ионогелей с твердой фазой, полученной гидролизом эквимолярной смеси MTMC и TMOC. Ионогели показали наименьшую скорость высвобождения ($t_{1/2}$ до 18 ч) и наибольшее остаточное содержание ИЖ спустя сутки нахождения в воде (~5% для TMOC-MTMC-C_4DCA и 53% для TMOC-MTMC-C_4TFSI). Этот результат является неожиданным, так как от ионогелей, полученных гидролизом MTMC, ожидалась большая стабильность, чем от ионогелей, полученных согелированием TMOC и MTMC, с меньшим содержанием неполярных поверхностных групп.

Таблица 27. Ключевые параметры высвобождения ИЖ для ионогелей с различной гидрофобностью твердой матрицы и растворимостью ИЖ

Образец ионогеля	Время высвобождения 50% ИЖ $t_{1/2}$, мин	Время высвобождения 90% ИЖ, $t_{0.9}$, мин	Степень высвобождения за 1 сутки, α (24 ч)
TMOC-C_4DCA	39	268	0.992
TMOC-MTMC-C_4DCA	49	279	0.947
MTMC-C_4DCA	33	190	0.991
TMOC-C_4TFSI	175	–	0.863
TMOC-MTMC-C_4TFSI	1084	–	0.560
MTMC-C_4TFSI	241	–	0.852

4.3.3.4. Влияние микроструктуры SiO_2 матрицы на стабильность ионогелей в водной среде

Чтобы определить причину повышенной стабильности ионогеля TMOC-MTMC-C_4TFSI в водной среде по сравнению с ионогелями TMOC-C_4TFSI и MTMC-C_4TFSI, была проанализирована кинетика высвобождения ионной жидкости из этих ионогелей в форме порошков и в форме монолитов (рис. 55). Полученные зависимости для порошков ионогелей практически не различались, в то время как зависимости высвобождения ИЖ из монолитов демонстрировали ярко выраженные различия. Таким образом, причина повышенной стабильности ионогеля TMOC-MTMC-C_4TFSI по всей видимости связана с диффузионными процессами, определяемыми микроструктурой твердой фазы.

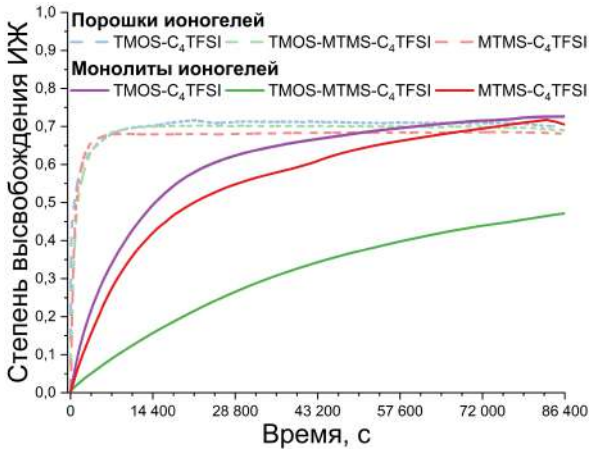


Рисунок 55. Кинетические кривые высвобождения ИЖ из монолитов и порошков ионогелей [C_4MIm][TFSI]@SiO_2.

Чтобы сравнить микроструктуру образцов ТМОС-C_4TFSI, ТМОС-МТМС-C_4TFSI и МТМС-C_4TFSI, ионная жидкость была удалена из них путем промывки ацетонитрилом и сушки в сверхкритическом CO_2. Микрофотографии РЭМ полученных твердофазных образцов (рис. 56, а) демонстрировали структуру, типичную для пористого оксида кремния, полученного золь-гель методом. Матрицы ионогелей ТМОС-C_4TFSI и ТМОС-МТМС-C_4TFSI обладали практически идентичной микроструктурой, в то время как агрегаты частиц в образце МТМС-C_4TFSI были более плотными, в его микроструктуре присутствовали поры большего размера. Такая микроструктура, в целом, характерна для аэрогелей, полученных гелированием МТМС [217, 395].

Изотермы адсорбции-десорбции азота полученных образцов (рис. 56, б) относились к типу IV по ИЮПАК, характерному для мезопористых материалов [385]. Из данных адсорбции (табл. 28) следует, что матрица образца ТМОС-МТМС-C_4TFSI обладала значительно большей удельной поверхностью и большим кумулятивным объемом микро- и мезопор, чем твердая фаза образца МТМС-C_4TFSI. Вероятно, большая удельная поверхность и объём пор образца ТМОС-МТМС-C_4TFSI обеспечивают большее количество адсорбционных центров, способных удерживать ИЖ, что замедляет её диффузию по сравнению с образцом МТМС-C_4TFSI. Тем не менее, высокая сорбционная емкость твёрдой фазы образца ТМОС-МТМС-C_4TFSI по отношению к ИЖ является не единственным значимым фактором его повышенной стабильности в водной среде, поскольку этот ионогель характеризовался не только замедленной потерей ИЖ, но и отличался отсутствием воды после выдерживания в водной среде (см. табл. 26).

При дальнейшем анализе следует учесть неожиданно малый краевой угол смачивания водой аэрогеля, полученного гидролизом МТМС ($84 \pm 10°$, табл. 25). Хорошо известно, что пористый оксид кремния, полученный из МТМС, обычно отличается высокогидрофобной поверхностью с краевым углом смачивания водой >130° [468–470]. Тем не менее, в некоторых случаях при синтезе аэрогелей из разбавленного раствора МТМС формируется менее гидрофобный, и даже смачиваемый водой материал [468]. Отметим, что в нашем случае матрица как раз и была получена из разбавленного спиртового раствора МТМС. Точные причины формирования аэрогелей с малым краевым углом смачивания при гидролизе МТМС неизвестны, но можно предположить наличие в их структуре двух типов пор с гидрофобной (обогащенной неполярными Si-CH_3 группами) и гидрофильной (обогащенной полярными Si-O-Si и Si–OH связями) поверхностью. Данные РФА (см. раздел 4.3.3.1.) также свидетельствуют о формировании гидрофобных каналов в ионогелях на основе МТМС, т.е. не противоречат образованию в структуре твёрдой фазы гидрофильных и гидрофобных областей. В свою очередь, в образце ТМОС-МТМС не наблюдалось формирования гидрофобных метилированных каналов,

то есть можно предположить, что все поры в материале содержали как гидрофобные, так и гидрофильные фрагменты, и сегрегации областей не происходило.

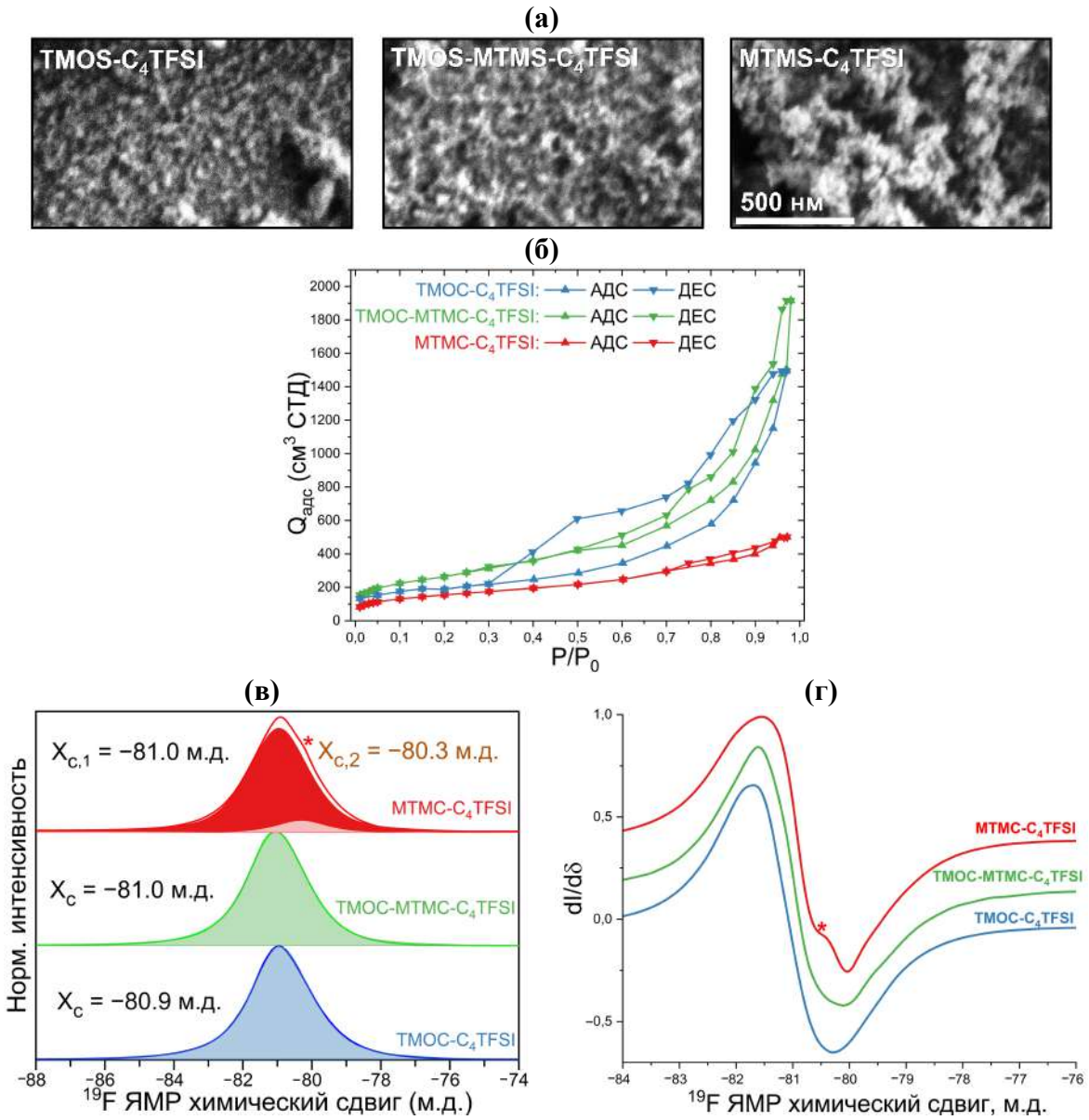


Рисунок 56. Микроструктура ионогелей [C4MIm][TFSI]@SiO2: (**а**) микрофотографии РЭМ и (**б**) изотермы адсорбции-десорбции азота для пористых матриц ионогелей после удаления ИЖ. (**в**) ^{19}F ЯМР спектры ионогелей, (**г**) первая производная ЯМР-спектров. * – точка перегиба в ЯМР спектре образца MTMC-C4TFSI, предположительно указывающая на наличие в сигнале образца двух различных компонент.

Таблица 28. Текстурные свойства твёрдых фаз ионогелей [C4MIm][TFS]I@SiO2 после удаления ИЖ

Образцы ионогелей (ИЖ удалена)	TMOC-C4TFSI	TMOC-MTMC-C4TFSI	MTMC-C4TFSI
Удельная поверхность S_{BET}, м^2·г$^{-1}$	749	973	558
Константа БЭТ, C_{BET}	105	87	108
Объем микропор по ДР, V_{DR}, см^3·г$^{-1}$	0.30	0.42	0.25
Потенциал адсорбции по ДР E_{DR}, кДж·моль$^{-1}$	4.62	3.42	3.43
Кумулятивный объем пор БДХ*, V_{BJH}, см^3·г$^{-1}$	2.3	2.3	0.8
Средний размер пор БДХ*, <d_{BJH}> нм	22	33	10

* по десорбционной ветви изотермы

Таким образом, можно предположить, что твердая фаза ионогеля МТМС-C_4TFSI содержит одновременно поры двух типов – с гидрофобной (метилированной) и гидрофильной (гидроксилированной) поверхностью. После погружения ионогеля в водную среду молекулы воды проникают в объем ионогеля через поры с гидрофильной поверхностью, способствуя высвобождению ИЖ. В отличие от образца МТМС-C_4TFSI, поверхность всех пор в ионогеле ТМОС-МТМС-C_4TFSI умеренно гидрофобна, скорость диффузии воды в объем образца снижена, и тем самым скорость высвобождения ИЖ также снижена.

Сосуществование двух типов пор в образце МТМС-C_4TFSI косвенно подтверждается анализом адсорбционного состояния ИЖ в ионогелях при помощи ^{19}F ЯМР спектроскопии (рис. 56, в). Для индивидуальной [C_4MIm][TFSI] сигнал ядер фтора TFSI аниона находится при –80 м.д. и сдвигается в область более низких значений при иммобилизации в твердой фазе [409]. В ЯМР спектрах ионогелей этот сигнал наблюдается при –80.9 м.д. ... –81.0 м.д. и был сильно уширен (FWHM = 2.1–2.8 м.д.). Деконволюция сигналов показала наличие только одной компоненты для образцов ТМОС-C_4TFSI и ТМОС-МТМС-C_4TFSI, в то время как ЯМР-сигнал для образца МТМС-C_4TFSI состоял из двух компонент (рис. 56, г), предположительно соответствующим TFSI анионам, сорбированным на поверхности пор с низкой и высокой гидрофобностью.

4.3.3.5 Высвобождение из ионогелей ионных жидкостей с различной длиной алкильной цепи

Наиболее стабильные в водной среде ионогели удалось получить за счет увеличения длины алкильного заместителя в катионе 1-алкил-3-метилимидазолия. Известно, что длина алкильной цепи влияет на растворимость ионных жидкостей [37] из-за гидрофобных межмолекулярных взаимодействий [74, 75, 469]. Кинетические кривые высвобождения ИЖ из ионогелей на основе ТМОС-МТМС, содержащих ИЖ с различной длиной алкильной цепи (C_nMIm TFSI, n = 2,4,8), представлены на рис. 57. Образец ТМОС-МТМС-C_2TFSI быстро терял ионную жидкость, степень высвобождения за 11 часов, $\alpha(11)$, превышала 90%; в то же время, для образца ТМОС-МТМС-C_4TFSI $\alpha(11)$ составляла 39%, а α(24) достигала лишь 44%. Для образца ТМОС-МТМС-C_8TFSI была отмечена еще большая стабильность, и степень высвобождения ИЖ за 24 ч, $\alpha(24)$, составила всего 14 %.

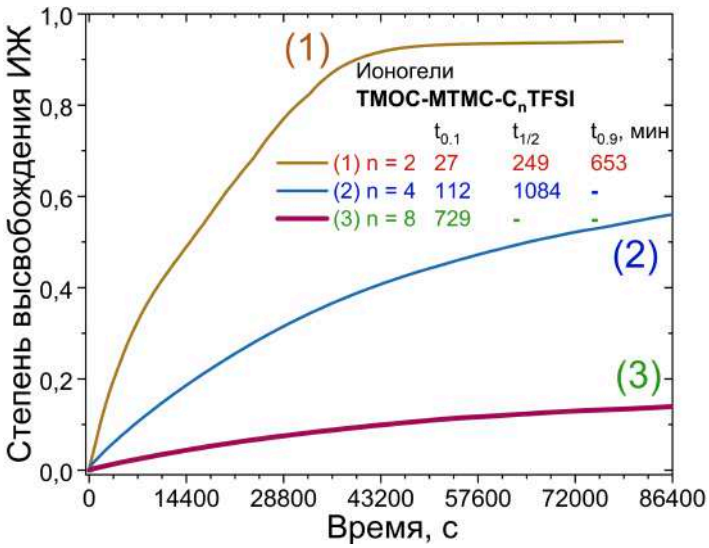


Рисунок 57. Влияние длины алкильной цепи (n) на степень высвобождения из ионогелей, содержащих ИЖ [C_nMIm][TFSI].

4.3.4. Анализ кинетики высвобождения ионных жидкостей из ионогелей на основе SiO_2

Анализ кинетических зависимостей высвобождения ионных жидкостей из ионогелей, а также данных ТГА и ИК-спектроскопии ионогелей после выдерживания в водной среде, позволяют высказать предположения о механизме этого процесса. Для ионогелей основным этапом процесса высвобождения является растворение ионной жидкости в воде, которое происходит на границе раздела фаз ИЖ–вода. В самом начале процесса высвобождения растворение ИЖ происходит непосредственно на поверхности ионогеля. По мере высвобождения ИЖ должна диффундировать из объема ионогеля на его поверхность. Для гидрофильных ионогелей следует также учитывать проникновение воды в объем материала, поскольку оно может способствовать диффузии и растворению ионной жидкости. Известно лишь несколько исследований, посвящённых анализу кинетики растворения ионных жидкостей и диффузии жидкости в объеме ионогелей, все они используют формализм реакций псевдо–первого и псевдо–второго порядка [19, 470]:

$$\ln(q_e - q_t) = lnq_e - k_1 t \ (\text{псведо} - \text{первый порядок}) \quad (15)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \ (\text{псевдо} - \text{второй порядок}) \quad (16)$$

где q_t и q_e – фактическая и равновесная степени высвобождения ИЖ, k_1 и k_2 – константы скорости, t – время).

По литературным данным, диффузия жидкостей в объеме ионогелей обычно подчиняется модели псевдо-второго порядка [205], в то время как растворение ИЖ подчиняется модели псевдо-первого порядка [178, 471]. Однако проведенные нами эксперименты показали, что растворение индивидуальных ИЖ [C_4MIm][DCA] и [C_4MIm][TFSI] в воде также подчиняется кинетике псевдо-второго порядка (рис. 58). (R^2 <0.3 для псевдо-первого порядка; R^2 = 0.999 для

псевдо-второго порядка). Этот результат делает упомянутые процессы растворения ИЖ и диффузии неразличимыми на основании только лишь данных кинетического анализа.

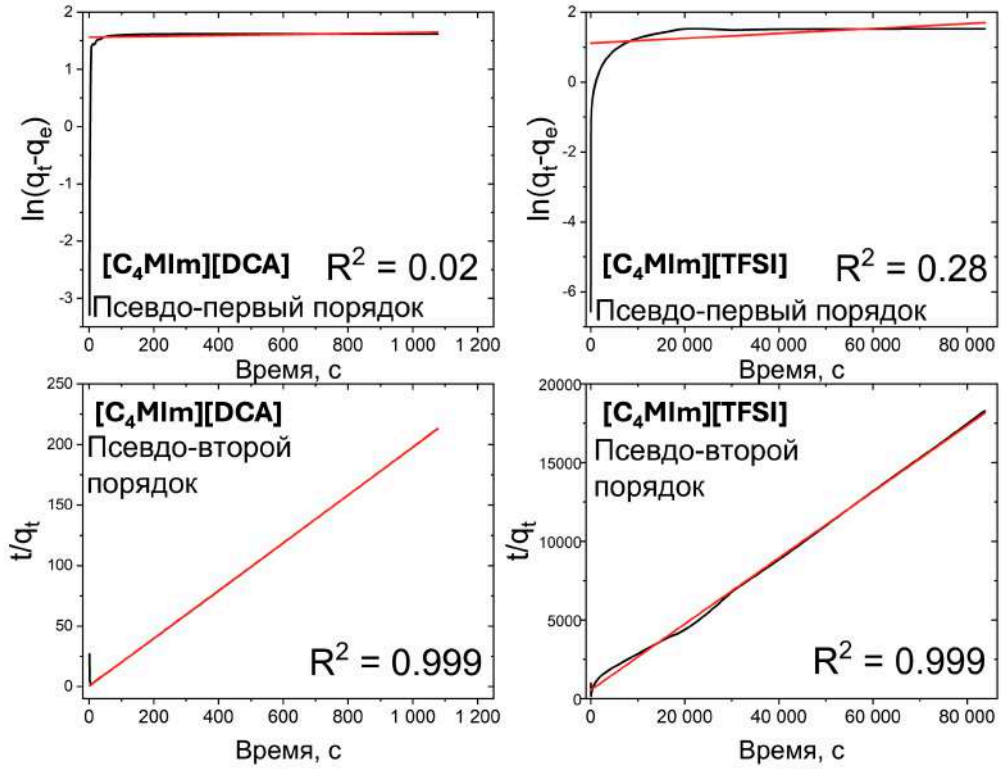


Рисунок 58. Кинетические кривые растворения 2.58 ммоль [C4MIm][DCA] и [C4MIm][TFSI] в воде (500 мл) в линейных координатах моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядков.

Высвобождение ИЖ из ионогелей (табл. 29) во всех случаях строго соответствовало модели псевдо-второго порядка (R^2 >0.93), что позволило рассчитать константы скорости и равновесные степени высвобождения. Для ионогелей, содержащих [C4MIm][DCA], равновесные степени высвобождения, q_e, как и ожидалось, были близки к 1.0, в то время как для образцов, содержащих [C4MIm][TFSI], они составляли 0.82–0.93, причем самые низкие значения были зарегистрированы для ионогеля TMOC-MTMC-C4TFSI. Для ионогелей, содержащих [C4MIm][DCA], константы скорости высвобождения (k_2) находились в диапазоне 0.15–0.21 моль$^{-1}$·с$^{-1}$, тогда как для ионогелей, содержащих малорастворимую [C4MIm][TFSI], значения констант были меньше почти на порядок (0.023–0.008 моль$^{-1}$·с$^{-1}$), причем наиболее медленное высвобождение также наблюдалось для образца TMOC-MTMC-C4TFSI.

Таблица 29. Кинетические параметры высвобождения ИЖ из ионогелей на основе SiO_2 (кинетическая модель псевдо-второго порядка)

Образец	Равновесная степень высвобождения, $\mathbf{q_e}$	Константа скорости, **k**, моль$^{-1}$·с$^{-1}$	R^2
TMOC- C_4DCA	1.034	$(1.543 \pm 0.001) \times 10^{-1}$	0.991
TMOC-MTMC- C_4DCA	0.992	$(1.600 \pm 0.002) \times 10^{-1}$	0.976
MTMC- C_4DCA	1.021	$(2.079 \pm 0.002) \times 10^{-1}$	0.978
TMOC- C_4TFSI	0.933	$(4.347 \pm 0.002) \times 10^{-2}$	0.999
TMOC-MTMC- C_4TFSI	0.825	$(7.542 \pm 0.003) \times 10^{-3}$	0.998
MTMC-C_4TFSI	0.906	$(2.672 \pm 0.001) \times 10^{-2}$	0.987
TMOC-MTMC-C_2TFSI	1.019	$(3.620 \pm 0.005) \times 10^{-2}$	0.933
TMOC-MTMC-C_8TFSI	0.244	$(2.503 \pm 0.001) \times 10^{-2}$	0.999

4.3.5. Заключение к разделу

Предложена простая в реализации кондуктометрическая методика анализа процессов высвобождения ионных жидкостей из ионогелей при их контакте с водой. Результаты кондуктометрических измерений валидированы с помощью ВЭЖХ, оценены возможные источники погрешностей, а также и воспроизводимость методики. Получены данные об изменении структуры и состава ионогелей после выдерживания в водной среде.

Массив полученных результатов позволил установить, что метод получения, состав и структура ионогелей на основе имидазолиевых ионных жидкостей и диоксида кремния оказывает значительное влияние на их стабильность в водной среде, которое можно сформулировать следующими положениями:

- *Состав ионогеля*:
  - *Содержание твёрдой фазы*: Большее содержание твердой фазы замедляет высвобождение ИЖ из ионогеля, по-видимому, из-за увеличения степени связывания ИЖ с поверхностью матрицы.
  - *Гидрофобность поверхности матрицы*: Использование гидрофобных матриц, в целом, снижает скорость высвобождения ИЖ и диффузии воды в объем ионогеля.
  - *Состав ионной жидкости*: Использование малорастворимых в воде ИЖ (за счет выбора аниона с неполярными, например, $–CF_3$, фрагментами и увеличения длины углеводородного фрагмента) повышает стабильность ионогелей в водной среде.
- *Метод синтеза*: Получение ионогелей гелированием в присутствии ионной жидкости приводит к получению материалов, более стабильных при контакте с водой.
- *Форма ионогеля:* Монолитные ионогели более стабильны в водной среде, чем фрагментированные или порошкообразные, поскольку имеют меньшую площадь поверхности.

- *Микроструктура ионогеля:* Наличие в структуре матрицы ионогеля гидрофильных фрагментов приводит к быстрому высвобождению ионной жидкости.
- *Остаривание ионогеля:* Остаривание материалов, получаемых золь-гель методом, снижает степень и скорость высвобождения ИЖ.

Полученные результаты были далее использованы для получения экстрагентов ионов металлов из водных растворов на основе ионогелей, отличающихся повышенной стабильностью в экстракционных растворах.

4.4. Стабильность в водной среде ионогелей на основе нанопористых синтетических полимеров

Помимо ионогелей на основе диоксида кремния, значительный интерес представляют ионогели с полимерной твердой фазой. Именно на основе подобных ионогелей получены материалы с наиболее примечательными функциональными свойствами – самозалечивающиеся материалы [210], ионогели с высокой механической прочностью [197], механохромные ионогели [207], биосенсоры [318] и т.д. Однако стабильность в водной среде ионогелей на полимерной основе также остается фактически неисследованной.

4.4.1. Получение полимерных ионогелей

Разработана методика получения полимерных ионогелей, основанная на пропитке ионными жидкостями высокопористых полимеров (аэрогелей), получаемых охлаждением растворов полимеров с последующей сверхкритической сушкой сформированных гелей [381]. В ходе пропитки ионной жидкостью ([C_4MIm][TFSI] или [C_4MIm][DCA]) высокая механическая прочность полимерной матрицы позволяла получить монолитные ионогели. Всего в рамках работы было получено 8 образцов, их состав приведен в табл. 11.

После сверхкритической сушки в диоксиде углерода образцы аэрогелей ПА и ПЭВД представляли собой монолиты цилиндрической формы белого цвета (рис. 59). После их пропитки ионными жидкостями не наблюдали видимых изменений размеров монолитов, за исключением образцов ПА-TFSI-М и ПА-DCA-М, для которых было обнаружено существенное увеличение линейных размеров, связанное с высокой сорбционной емкостью аэрогелей полиамида 6,6 по отношению к соответствующим ИЖ (11 и 7 г/г, соответственно). Отметим, что аэрогели полиамида 6,6 отличаются существенно более высокой объёмной пористостью, P, по сравнению с аэрогелями полиэтилена высокого давления ($P(ПА)$ = 84 ± 3%, $P(ПЭВД)$ = 76 ± 2%), что вероятно и является причиной большей сорбционной емкости аэрогелей ПА по отношению к ИЖ. Внешний вид ионогелей несколько изменился после их выдерживания в воде в течение суток – в них появились макротрещины (например, в образце ПА-TFSI), поверхность стала более шероховатой.



Рисунок 59. Внешний вид образцов аэрогелей полимеров, а также ионогелей на их основе непосредственно после синтеза и после нахождения в водной среде в течение 24 ч.

Пропитка полимерных аэрогелей ионными жидкостями привела к существенному изменению их физических свойств (табл. 30), в том числе уменьшению объемной пористости, по-видимому из-за заполнения пор ИЖ. Такое снижение было более выражено для аэрогелей ПА с максимальной сорбционной ёмкостью по отношению к ИЖ. Краевой угол смачивания ионогелей водой сильно зависел от их состава, и были получены образцы, продемонстрировавшие величину угла смачивания от 0° до 138°. Более высокие значения были характерны для ионогелей на основе ПЭВД, содержащих ИЖ [C_4MIm][TFSI].

Выдерживание полимерных ионогелей в воде в течение 1 суток привело к существенному изменению их характеристик. Для всех образцов, кроме ПЭВД-TFSI и ПЭВД-TFSI-M (наиболее «гидрофобных»), наблюдалось уменьшение объёмной пористости, связанное, очевидно, с диффузией воды внутрь образцов. Скелетная и геометрическая плотности таких образцов были близки к плотности воды (1 г/см^3). Напротив, для образцов ПЭВД-TFSI и ПЭВД-TFSI-M выдерживание в воде приводило к увеличению объемной пористости. Как указано в разделе 4.3., это свидетельствует о том, что при выдерживании в водной среде вода не проникает внутрь этих образцов, а возрастание объемной пористости вызвано, наиболее вероятно, высвобождением ИЖ из ионогелей.

Таблица 30. Физические свойства полученных полимерных аэрогелей и ионогелей на их основе

Образец	Геометрическая плотность, $\rho_{геом}$, г/см^3	Скелетная плотность, $\rho_{ск}$, г/см^3	Объемная пористость, P, %	Угол смачивания водой, θ_c, °
Аэрогель ПА	0.096 ± 0.002	1.278 ± 0.004*	93 ± 3	0***
ПА-DCA	0.27 ± 0.01	1.37 ± 0.12	80 ± 3	0***
После выдерживания в воде	0.73 ± 0.09	1.31 ± 0.01	44 ± 5	29 ± 9
ПА-DCA-M	0.81 ± 0.05	1.14 ± 0.01	29 ± 2	14 ± 1
После выдерживания в воде	0.79 ± 0.09	1.08 ± 0.01	27 ± 3	21 ± 2
ПА-TFSI	0.23 ± 0.01	1.46 ± 0.05	85 ± 7	46 ± 1
После выдерживания в воде	0.89 ± 0.05	1.11 ± 0.01	23 ± 1	59 ± 4
ПА-TFSI-M	1.3 ± 0.1	1.46 ± 0.01	60 ± 2	11 ± 1
После выдерживания в воде	0.9 ± 0.1	1.12 ± 0.01	16 ± 2	65 ± 3
Аэрогель ПЭВД	0.184 ± 0.005	0.957 ± 0.002**	81 ± 2	138 ± 1
ПЭВД-DCA	0.26 ± 0.02	1.09 ± 0.01	76 ± 7	137 ± 3
После выдерживания в воде	0.49 ± 0.02	1.07 ± 0.01	54 ± 2	112 ± 12
ПЭВД-DCA-M	0.96 ± 0.03	1.12 ± 0.01	14 ± 1	23 ± 2
После выдерживания в воде	0.91 ± 0.06	1.07 ± 0.01	15 ± 1	81 ± 1
ПЭВД-TFSI	0.34 ± 0.01	1.06 ± 0.01	68 ± 3	133 ± 1
После выдерживания в воде	0.32 ± 0.01	1.26 ± 0.01	75 ± 3	144 ± 1
ПЭВД-TFSI-M	1.25 ± 0.01	1.37 ± 0.03	9 ± 1	67 ± 5
После выдерживания в воде	0.21 ± 0.01	1.02 ± 0.01	79 ± 4	138 ± 2

* $\rho_{ск}$ исходного ПА6,6 1.1434 ± 0.004 г/см^3

** $\rho_{ск}$ для исходного ПЭВД 0.91364 ± 0.0005 г/см^3

*** Образец быстро впитывал воду

Данные рентгенофазового анализа (рис. 60) подтвердили сохранение фазового состава полимерных аэрогелей после их пропитки ИЖ. На дифрактограммах полимерных аэрогелей присутствовали рефлексы соответствующих кристаллических фаз – орторомбической для ПЭВД [472] и триклинной (α) для ПА [473, 474]. На дифрактограммах индивидуальных ионных жидкостей наблюдались два гало (A и B), соответствующие средним радиусам межчастичных корреляций для однозарядных (A) и разнозарядных (B) ионов [75, 463]. Эти радиусы были больше для [C_4MIm][TFSI] (4.6 Å и 7.1 Å, соответственно), чем для [C_4MIm][DCA] (3.9 Å и 5.7 Å) из-за большего размера TFSI аниона по сравнению с DCA.

Дифрактограммы ионогелей являлись суперпозицией дифрактограмм индивидуальных полимерных аэрогелей и ионных жидкостей. В ионогелях, содержащих [C_4MIm][TFSI], максимум гало B был смещен в область больших углов относительно индвидуальной ИЖ (до 12.6–12.8 °2θ, d = 6.9–7.0 Å), что, наиболее вероятно, является проявлением эффектов пространственного ограничения ИЖ в порах полимерной матрицы [213, 219, 219, 225, 244, 475]. На дифрактограммах ионогелей после выдерживания в воде также сохранялись рефлексы кристаллических полимеров и гало ионной жидкости, однако относительная интенсивность сигналов от ИЖ была ниже, чем для исходных ионогелей, из-за высвобождения части ионной

жидкости в водную фазу. Отметим, что смещение максимума гало B для ионогелей, содержавших [C$_4$MIm][TFSI], после выдерживания в водной среде было более выражено (13.3–13.5°2θ, d = 6.6–6.7 Å), чем для исходных образцов, что может указывать на то, что в таких ионогелях ионная жидкость удерживается прежде всего в порах с наименьшим диаметром и наибольшим адсорбционным потенциалом (см. раздел 4.1.2.). К сожалению, значительное перекрытие компонент A и B ИЖ [C$_4$MIm][DCA] на дифрактограммах ионогелей на основе [C$_4$MIm][DCA] не позволяет получить информацию о возможных искажениях её структуры при иммобилизации в порах полимерного аэрогеля.

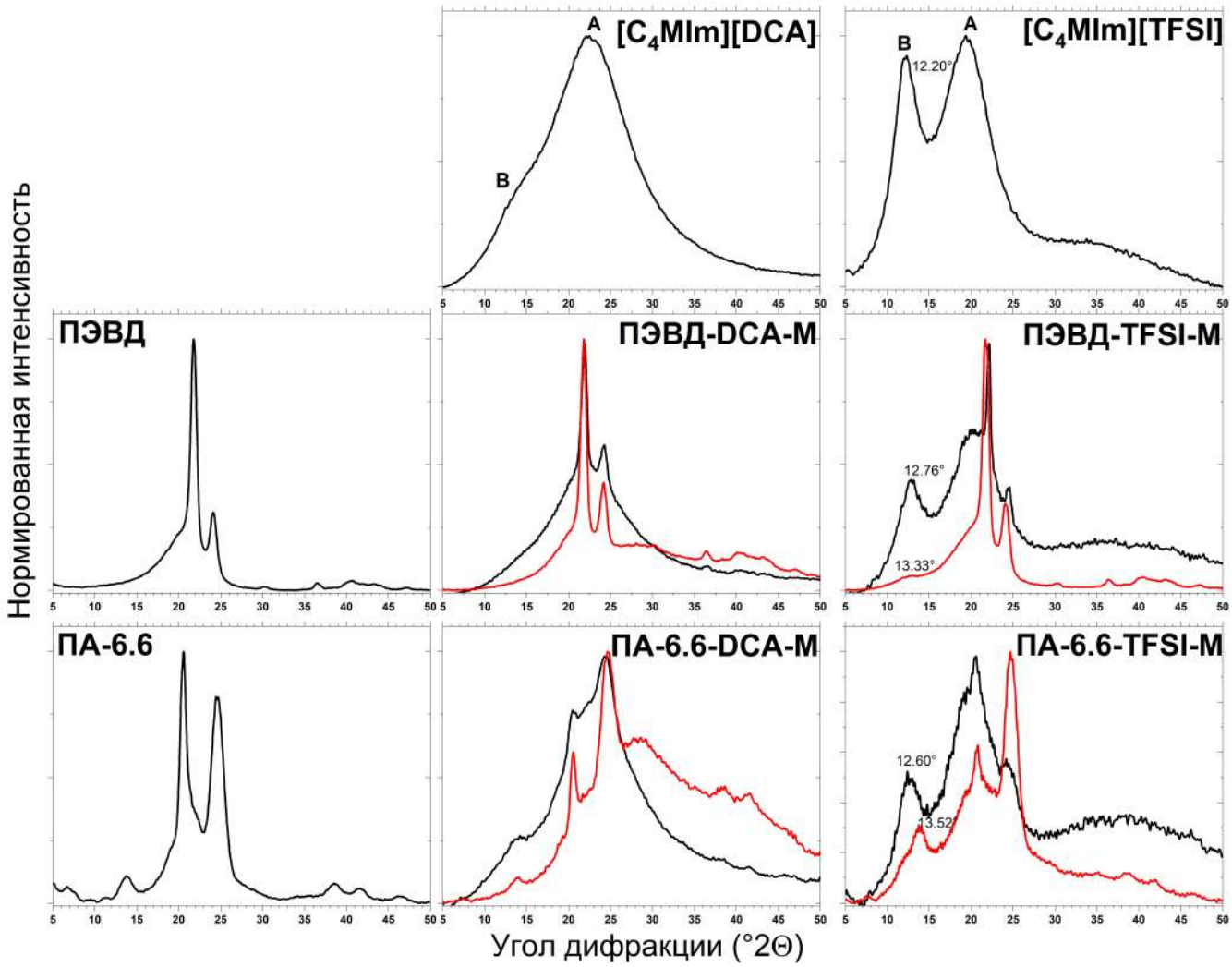


Рисунок 60. Дифрактограммы полимерных аэрогелей, индивидуальных ИЖ [BMIm][DCA] и [BMIm][TFSI], а также ионогелей на их основе. Для дифрактограмм ионогелей черные кривые – образцы до контакта с водой, красные – после длительного (24 ч) выдерживания в воде.

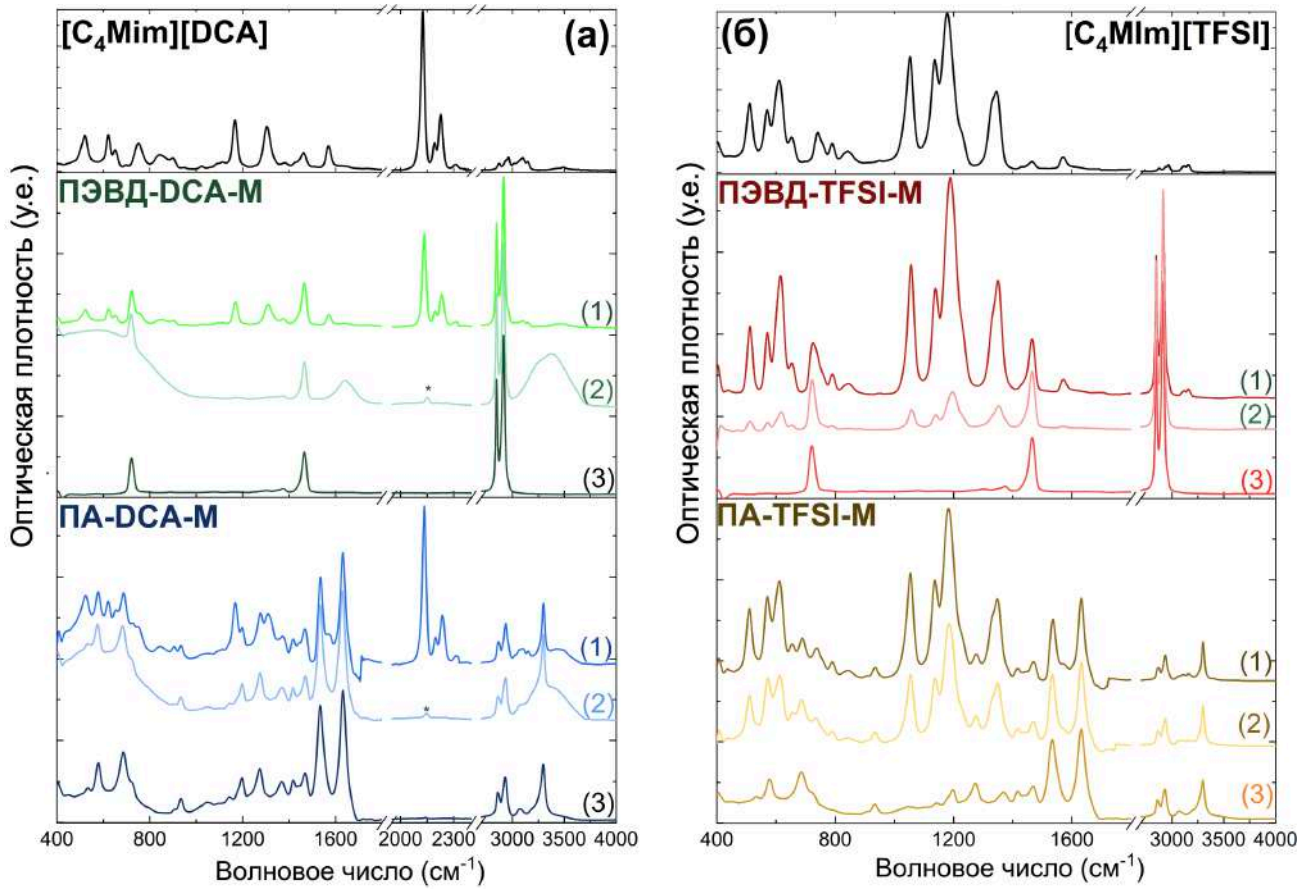


Рисунок 61. ИК-спектры полимерных аэрогелей и ионогелей на их основе. Кривые **(1)** – ионогели до контакта с водой, **(2)** – ионогели после выдерживания в воде, **(3)** – спектры соответствующих аэрогелей. Спектры ионогелей нормированы на интенсивность полос 1466 $см^{-1}$ (ПЭВД) или 1632 $см^{-1}$ (ПА).

Данные ИК-спектроскопии (рис. 61, отнесение полос приведено в табл. П9, П10) подтверждали химический состав ионогелей. ИК-спектр исходного аэрогеля ПЭВД содержал полосы колебаний CH_2-групп (маятниковые при 722 $см^{-1}$, деформационные при 1466 $см^{-1}$, валентные симметричные при 2848 $см^{-1}$ и асимметричные при 2016 $см^{-1}$) и концевых CH_3-групп (зонтичные деформационные при 1374 $см^{-1}$) [476]. ИК-спектр аэрогеля ПА содержал полосы колебаний амидных связей (амид IV/V при 686 $см^{-1}$, амид III при 1368 $см^{-1}$ и 1198 $см^{-1}$, амид II при 1534 $см^{-1}$), C–N связей (валентные при 1274 $см^{-1}$, деформационные при 534 $см^{-1}$), N–C=O групп (валентные при 1144 $см^{-1}$), C=O групп (валентные при 1632 $см^{-1}$, веерные при 784 $см^{-1}$, деформационные при 1468 $см^{-1}$), N–H связей (валентные при 3298 $см^{-1}$) и колебаний связей в углеводородных фрагментах (валентные C–C при 934 $см^{-1}$, деформационные C–C при 578 $см^{-1}$ и 934 $см^{-1}$, веерные CH_2 при 1418 $см^{-1}$ и 1440 $см^{-1}$, валентные CH_2 при 2860 $см^{-1}$, 2932 $см^{-1}$, 3072 $см^{-1}$) [477, 478, 479, 480].

В спектрах ионогелей, помимо полос колебаний полимеров, присутствовали полосы поглощения, типичные для ионных жидкостей, при этом их положение практически совпадало с соответствующими положениями для индивидуальных ионных жидкостей. Однако положение некоторых полос поглощения ИЖ для ионогелей (например, ν_{as}(N–C), ν_{as}(C≡N), ν_{s}(C≡N) для

ионогелей, содержавших [C_4MIm][DCA]) несколько отличалось, что может являться проявлением эффектов пространственного ограничения [244]. Отметим, что в ИК-спектрах всех ионогелей, кроме наиболее «гидрофобного» ПЭВД-TFSI-M, присутствовали колебания молекул воды (3300–3600 $см^{-1}$).

После выдерживания ионогелей в воде относительная интенсивность колебаний ионных жидкостей в соответствующих ИК-спектрах снижалась по сравнению с исходными ионогелями, что подтверждает частичное удаление ИЖ. Наибольшее снижение интенсивности наблюдалось для ионогелей, содержавших хорошо растворимую в воде [C_4MIm][DCA], в соответствующих ИК-спектрах наблюдались лишь низкоинтенсивные полосы ν_{as}(C≡N) колебаний при 2146–2152 $см^{-1}$. Кроме того, в таких ионогелях присутствовало значительное количество воды (полосы поглощения ν(OH) при ~3380 $см^{-1}$, δ(H–O–H) при 1640 и 560 $см^{-1}$) [402]. Напротив, в ИК-спектрах ионогелей, содержащих [C_4MIm][TFSI], после контакта с водой сохранялись интенсивные полосы колебаний ИЖ (δ(CF_3), δ(SO_2), δ(S–N–S) и др.), а интенсивность полос колебаний молекул воды оставалась низкой.

4.4.2. Анализ высвобождения ионных жидкостей из полимерных ионогелей

Метод кондуктометрии не является специфичным по отношению к ионным жидкостям, поскольку показывает лишь общую электропроводность среды, которая может быть обусловлена ионами любой природы. Поскольку для синтеза аэрогелей ПА использовали LiCl, его примеси могли существенно исказить результаты кондуктометрического анализа. Оценочные эксперименты показали, что для ионогелей ПА с невысоким содержанием ИЖ (1 ммоль/г) вклад в электропроводность от примесных солей лития (5–10 мкСм/см) может быть сопоставим с вкладом от растворенной ИЖ (15–20 мкСм/см). В связи с этим, соответствующие результаты кондуктометрии дополнительно валидировали методом ВЭЖХ (рис. 62). Данные, полученные двумя независимыми методами, находились в удовлетворительном соответствии ($P<0.05$).

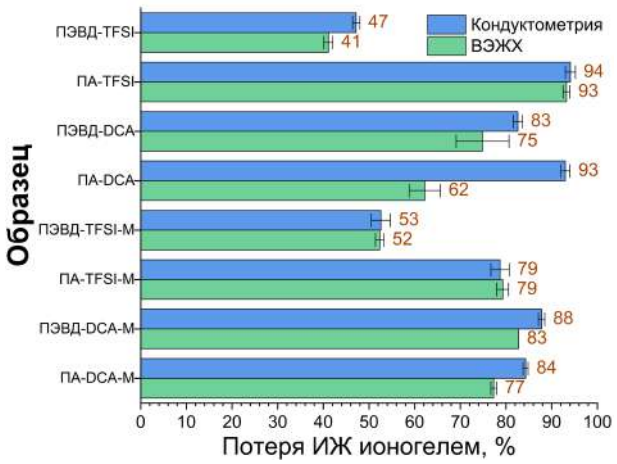


Рисунок 62. Сравнение уровней высвобождения ИЖ образцами полимерных ионогелей за 1 сутки выдерживания в водной среде по данным ВЭЖХ и кондуктометрии.

Анализ кинетики высвобождения ИЖ из полимерных ионогелей был проведен для образцов, содержащих 1 ммоль/г ИЖ, что в 15–30 раз меньше сорбционной емкости полимерных аэрогелей по отношению к анализируемым ИЖ.

После погружения в воду ионогелей ПА-DCA, ПА-TFSI, ПЭВД-DCA или ПЭВД-TFSI наблюдался рост электропроводности водной фазы, указывающий на высвобождение ионной жидкости (рис. 63). Максимальная скорость удаления ионной жидкости наблюдалась для образца ПА-DCA на основе гидрофильного ПА и хорошо растворимой в воде ИЖ [C_4MIm][DCA]. Степень высвобождения ионной жидкости для данного образца превысила 90% менее чем за 2 ч. Для других ионогелей, полученных либо на основе гидрофобного ПЭВД, либо содержащих малорастворимую в воде ИЖ [C_4MIm][TFSI], скорость высвобождения ИЖ была существенно меньше. Наибольшую стабильность при контакте с водой продемонстрировал образец ПЭВД-TFSI, для которого степень высвобождения ионной жидкости за сутки эксперимента составила лишь 53%. Отметим, что данный образец характеризовался максимальным для всех полученных ионогелей углом смачивания (>130°, см. табл. 30).

В отличие от высвобождения ИЖ из ионогелей на основе SiO_2 (раздел 4.3.4.), высвобождение имидазолиевых ИЖ из полимерных ионогелей хуже описывалась моделью псевдо-второго порядка. В связи с этим, для её описания была использована модель *n*-ного порядка [481]:

$$t = \frac{1}{k_n(n-1)}\left(\frac{1}{q_e - q_t{}^{n-1}} - \frac{1}{q_e{}^{n-1}}\right) \qquad (17)$$

где t (с) – время, n – порядок процесса, k_n – константа скорости, q_t – текущая концентрация ионной жидкости в водном растворе, q_e – максимальная степень высвобождения ионной жидкости из ионогеля.

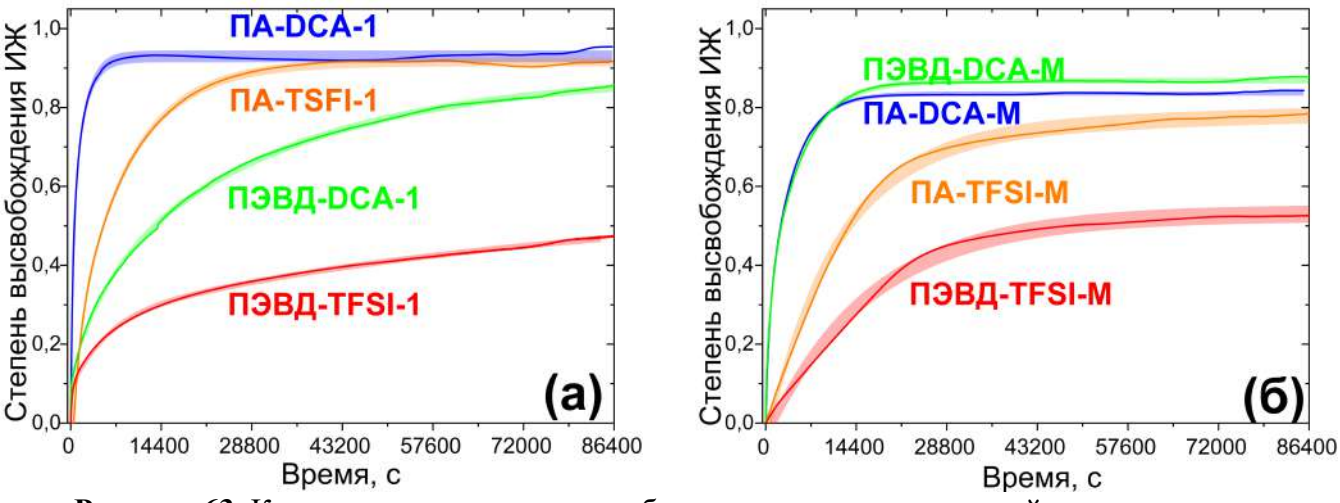


Рисунок 63. Кинетические кривые высвобождения ионных жидкостей из полимерных ионогелей при их выдерживании в водной среде. (**а**) для ионогелей с содержанием ИЖ 1 ммоль/г, (**б**) для ионогелей с максимальным содержанием ИЖ. Ширина линий соответствует 95% доверительному интервалу.

Результаты кинетического анализа процесса высвобождения ИЖ из полимерных ионогелей приведены в табл. 31. Среди ионогелей с невысокой (1 ммоль/г) загрузкой ИЖ наибольшую стабильность в водной среде показал ионогель ПЭВД-TFSI, для которого равновесная степень высвобождения ИЖ, q_e, составила 0.49, в то время как для остальных ионогелей она составляла 0.94–0.95. Следует отметить, что порядок процесса высвобождения для ионогелей на основе гидрофобного ПЭВД составляет 2.0, что указывает на то, что данный процесс с высокой вероятностью лимитируется диффузией ионной жидкости из объема ионогеля к его поверхности. Напротив, для ионогелей на основе высокопористого полиамида 6,6 порядок процесса составляет примерно 1.7, что позволяет предположить следующий механизм их взаимодействия с водой:

При контакте с водой ионогелей на основе гидрофильного ПА молекулы воды проникают в объем материала, что приводит к гидратации ионов, а также к вытеснению ионной жидкости из ионогеля. В этом случае растворение ионной жидкости происходит уже в объеме ионогеля, что в значительной степени снимает диффузионные ограничения на процесс высвобождения жидкости. Отметим, что по литературным данным кинетика диффузии воды в ионогелях соответствует модели псевдо-первого порядка [471, 482]. В свою очередь, диффузия молекул воды в объем ионогелей на основе гидрофобного полимера (ПЭВД) в значительной степени затруднена, что и обусловливает описание кинетики растворения ионной жидкости в этом случае уравнением псевдо-второго порядка.

Таблица 31. Параметры кинетического описания процесса высвобождения ИЖ из полимерных ионогелей

Образец	Порядок процесса, n	Константа скорости, k_n, $1/c^{n-1} \cdot 10^4$	Предельная степень высвобождения ИЖ, q_e,	R^2
ПА-DCA	1.7	4.30	0.94	0.977
ПЭВД-DCA	2.0	0.90	0.95	0.985
ПА-TFSI	1.7	0.14	0.95	0.992
ПЭВД-TFSI	2.0	2.48	0.49	0.949
ПА-DCA-М	1.8	1.14	0.85	0.985
ПЭВД-DCA-М	1.9	1.88	0.89	0.982
ПА-TFSI-М	1.6	$5.63 \cdot 10^{-3}$	0.80	0.998
ПЭВД-TFSI-М	1.6	$1.23 \cdot 10^{-3}$	0.55	0.995

Кинетический анализ показывает, что поведение ионогелей с высоким содержанием ионной жидкости при контакте с водой несколько сложнее (рис. 63, б), что проявляется в более низком значении порядка процесса. По-видимому, основное различие связано с тем, что в ионогелях данного вида ионная жидкость в значительной степени локализована в объеме пор, а не на их поверхности, что значительно облегчает ее диффузию к поверхности материала. В то же время, для ионогелей ПЭВД-DCA-М, ПА-DCA-М и ПА-TFSI-М также наблюдаются высокие

значения максимальной степени удаления ионной жидкости (0.80–0.89), значительно превосходящие аналогичную величину для ионогеля ПЭВД-TFSI-M (0.55).

4.4.3. Заключение к разделу

Изучена стабильность ионогелей на полимерной основе в водной среде. Подобно ионогелям на основе оксида кремния (см. раздел 4.3.), такие ионогели продемонстрировали невысокую стабильность в воде, приводящую к потере до 95% ИЖ при контакте с избытком воды в течение суток. Было установлено, что стабильность полимерных ионогелей определяется содержанием ИЖ в ионогелях, а также гидрофобностью ионной жидкости и твердой фазы. Наибольшую стабильность показал ионогель на основе полиэтилена высокого давления, пропитанного малорастворимым в воде бис-(трифторметилсульфонил)имидом 1-бутил-3-метилимидазолия, для которого было обнаружено сохранение 50% ионной жидкости после 1 суток контакта с водой. Интересно, что в ходе удаления ИЖ гидрофобность поверхности данного ионогеля возрастала и после достижения краевого угла смачивания водой ~130°, высвобождение ионной жидкости из него практически прекращалось. Обнаружено, что кинетика высвобождения имидазолиевых ионных жидкостей из полимерных ионогелей не соответствует модели псевдо-второго порядка (наблюдаемый порядок: 1.6–2.0). Полученные данные использованы далее при конструировании экстрагентов на основе полимерных ионогелей, стабильных при погружении в экстракционные растворы.

4.5. Экстракционные характеристики наноструктурированных ионогелей на основе Aliquat 336 и SiO_2

Были получены ионогели на основе диоксида кремния и ионной жидкости Aliquat 336 (хлорида метилтриалкиламмония, где алкил – смесь октила (80%) и децила (20%)), широко распространенного коммерческого экстрагента. Формирование твердой фазы ионогелей с различной гидрофобностью проводили в присутствии ионной жидкости, поскольку такой подход позволяет получить наиболее стабильные в водной среде ионогели. Исследование было сфокусировано на установлении роли твердой фазы (SiO_2) ионогелей в процессах экстракции ионов металлов из водных растворов, ее влиянии на эффективность экстракции и реэкстракции, кинетику и механизм процесса, возможность повторного использования экстрагентов. В качестве модельного процесса выбрана экстракция железа (III) из водных растворов из-за ее наглядности (экстракция из окрашенных растворов), простоты обнаружения ионов железа (III) методом УФ-видимой спектроскопии [383, 483], а также по причине подробной изученности механизма экстракции железа (III) при помощи Aliquat 336. По литературным данным, экстракция ионов железа (III) ионной жидкостью Aliquat 336 происходит по анионообменному механизму и включает в себя формирование комплекса состава $[A336][FeCl_4]$ [484, 485, 486].

4.5.1. Получение ионогелей Aliquat 336@SiO_2

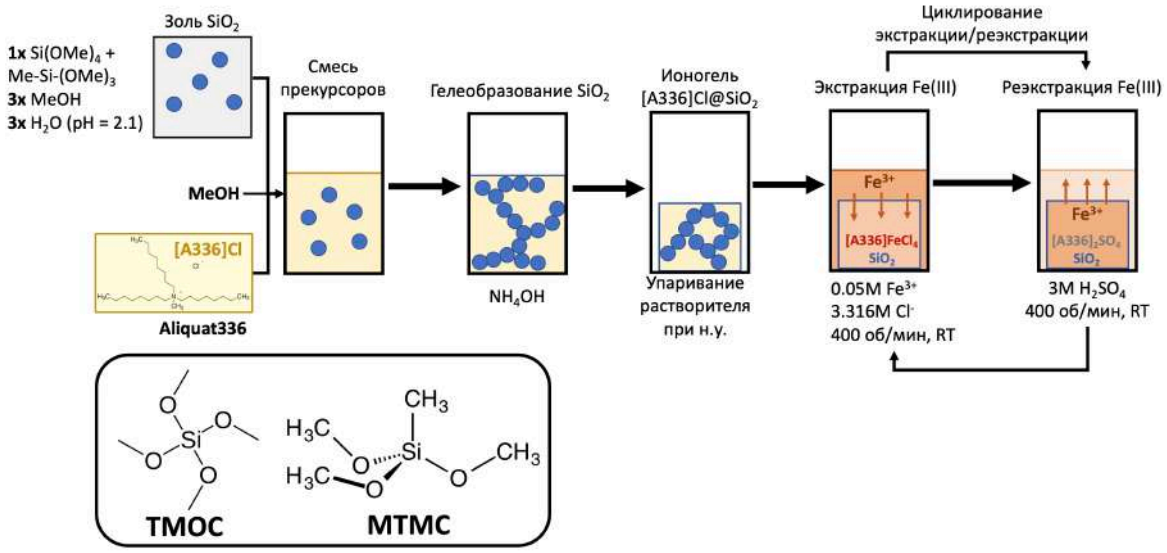


Рисунок 64. Схема синтеза ионогелей Aliquat 336@SiO_2 и эксперимента по экстракции/реэкстракции ионов железа (III) из водных растоворов.

Ионогели [A336]Cl@SiO_2 получены (рис. 64) гелированием золя SiO_2 в присутствии ионной жидкости с использованием модифицированной методики, обсужденной в разделе 4.2. Содержание ИЖ в ионогелях составляло 20–80 мол. %, получить образцы с большим содержанием ИЖ не удалось из-за слишком высокой (более 1 месяца) продолжительности

гелирования. Увеличение в реакционных смесях содержания ИЖ и мольного отношения [MTMC]/([TMOC]+[MTMC]) приводило к увеличению продолжительности гелирования образцов (табл. 32). По литературным данным, ионная жидкость оказывает двоякий эффект на продолжительность гелирования оксида кремния – при низких ее концентрациях адсорбция ионов на поверхности кластеров SiO_2 приводит к уменьшению ζ-потенциала частиц и ускоряет процесс гелирования. При высоких концентрациях поликонденсация частиц оксида кремния, наоборот, замедляется из-за повышенной вязкости реакционной смеси (вязкость Aliquat 336 составляет 6300 сП) [355, 424]. Для синтеза ионогелей [A336]Cl@SiO_2 использовали умеренно высокие концентрации ИЖ, из-за чего продолжительность гелирования образцов в среде Aliquat 336 была существенно меньше, чем в среде метанола (так, продолжительность гелирования образца 80IL0M составляла ~30 мин в присутствии ИЖ и 1 сутки при использовании MeOH). Гелирование золей при гидролизе MTMC происходило существенно медленнее, чем золей при гидролизе TMOC, поскольку MTMC содержит лишь три Si-OCH_3 связи, способные к поликонденсации, по сравнению с четырьмя подобными связями TMOC [268, 487].

Таблица 32. Продолжительность гелирования образцов ионогелей [A336]Cl@SiO_2

ИЖ/(ИЖ+SiO_2), мол. %	[MTMC]/([MTMC]+[TMOC]), мол. %		
	0	50	100*
20	5 минут	1 час	1 сут
50	15 минут	8 часов	2 сут
80	35 минут	2 сут	3 сут

***** для синтеза золя 100% MTMC объем MeOH в реакционной смеси был уменьшен в 2 раза, а объем NH_4OH увеличен в 2 раза.

В результате были получены упругие гелеобразные образцы ионогелей. Ионогели с высоким содержанием ИЖ (80 мол. %) были прозрачными, ионогели с меньшим содержанием ИЖ (20 или 50 мол. %) – непрозрачными. После сушки (для удаления летучих компонентов) была отмечена значительная (более 30 об. %) усадка образцов, в некоторых случаях происходило нарушение их монолитности (табл. 33). После сушки образцы с высоким содержанием MTMC или ИЖ сохранили свою монолитность. Высокое содержание малополярных Si-CH_3 групп в полученных с использованием MTMC ионогелях повышает их механическую прочность и снижает вероятность повреждения матрицы под действием капиллярных сил при удалении полярного растворителя [488, 489, 490]. В образцах с высоким содержанием ИЖ относительная доля удаляемых летучих компонентов была меньше, что снижало повреждения образца в процессе сушки. С практической точки зрения ионогели удобнее получать именно в виде монолитов, поскольку организация экстракционных процессов с их участием существенно проще. Кроме того, экстракционные характеристики наиболее воспроизводимы именно для монолитных образцов.

Таблица 33. Внешний вид ионогелей [A336]Cl@SiO_2

ИЖ/(ИЖ+SiO_2), мол. %	МТМС/(МТМС+ТМОС), мол. %		
	0	50	100
20	Фрагменты	Фрагменты	**Монолит**
50	Фрагменты	**Монолит**	**Монолит**
80	**Монолит**	**Монолит**	**Монолит**

4.5.2. Первичная оценка эффективности экстракции железа ионогелями

Первичная оценка эффективности экстракции/реэкстракции ионов железа (III) была проведена для всех полученных ионогелей (рис. 65). Из рис. 65 следует, что химический состав твердой фазы ионогеля (соотношение алкоксисиланов в реакционной смеси) оказывает некоторый эффект на эффективность экстракции железа (III). Все образцы показали эффективность экстракции 57–74%, что несколько меньше эффективности экстракции для индвидуальной ИЖ (79%). Меньшая эффективность экстракции ионогелями, по-видимому, объясняется замедленной диффузией ионов Fe(III) в объем ионогелей по сравнению с диффузией в индивидуальную ИЖ Aliquat 336. Эти наблюдения согласуются с литературными данными о том, что высокая гидрофобность SiO_2 матрицы замедляет диффузию экстрагируемого вещества из водной фазы в объем ионогеля [299, 375]. В полном соответствии с этими соображениями, наименьшая эффективность экстракции ионов железа (57%) наблюдалась для образца 20IL100M с наиболее гидрофобной кремнийоксидной твердофазной матрице.

Эффективность реэкстракции ионов железа (III) из ионогелей [A336]Cl@SiO_2, напротив, сильно зависела от гидрофобности твердой фазы и содержания ионной жидкости в материале (рис. 65, б). Образцы с высоким содержанием ИЖ, полученные без использования МТМС, демонстрировали повышенную эффективность реэкстракции ионов Fe^{3+} (вплоть до трехкратной по сравнению с образцом 20IL100M). Высокая эффективность реэкстракции для таких ионогелей, по-видимому, вызвана большей скоростью диффузии ионов железа из объема ионогелей к поверхности.

Из первичной оценки экстракционных свойств ионогелей следует, что эффективность экстракции и реэкстракции зависит от химического состава твердой фазы ионогеля. В последующих экспериментах, проведенных с целью выявления влияния твердой фазы ионогелей на их экстракционные характеристики, использовали три образца ионогеля с наибольшим содержанием ИЖ (80 мол. %) – 80IL0M, 80IL50M и 80IL100M, показавшие наибольшую эффективность экстракции.

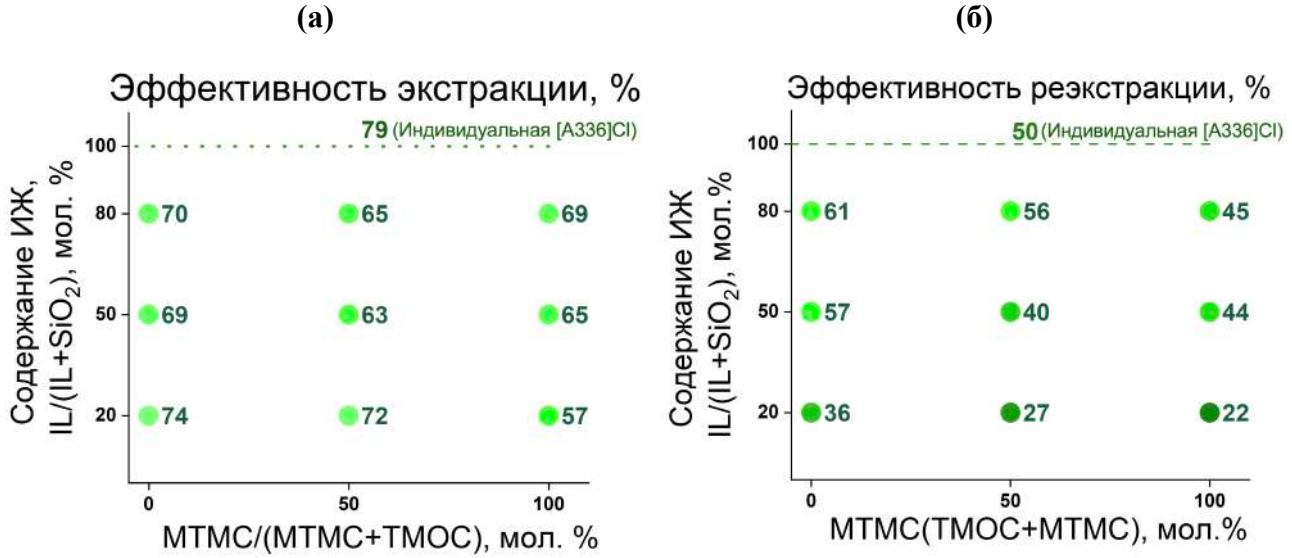


Рисунок 65. Первичная оценка эффективности экстракции (**а**) и реэкстракции (**б**) ионов железа (III) из водных растворов ионогелями [A336]Cl@SiO_2. Оценка погрешности ~10%.

4.5.3. Физико-химические свойства полученных ионогелей

Ионогели [A336]Cl@SiO_2, содержащие 80 мол. % ИЖ (рис. 66) представляли собой эластичные прозрачные монолиты, способные сохранять исходную форму. Утечки ИЖ из образцов не было зарегистрировано даже спустя 1 месяц хранения на воздухе. Полученные ионогели были рентгеноаморфны, на их дифрактограммах присутствовало только типичное для оксида кремния гало при ~23°2θ [491].

Комбинация данных РФлА и элементного анализа (рис. 70) позволила оценить химический состав ионогелей. Содержание азота в образцах, [N]/([N]+[Si]), составляло 79–84 мол. %, что соответствовало заложенному значению [[A336]Cl]/([[A336]Cl]+[SiO_2]) в 80 мол.%. Содержание хлора, [Cl]/([Cl]+[Si]), составляло 89–91 мол. %, что было несколько выше теоретического значения (80 мол. %). Наблюдаемое различие, по-видимому, вызвано низкой точностью метода РФлА при анализе сравнительно легких атомов кремния и хлора [492].

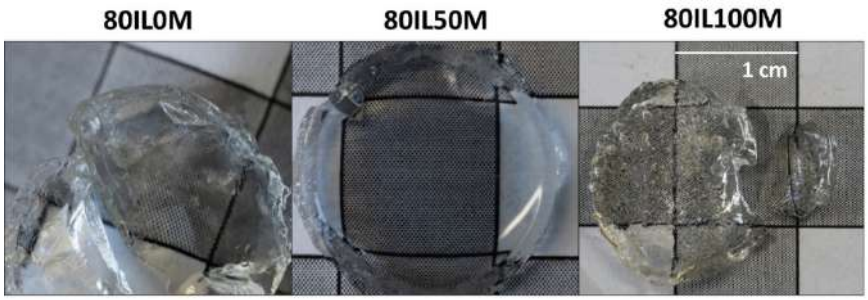


Рисунок 66. Внешний вид ионогелей [A336]Cl@SiO_2, содержащих 80 мол. % ИЖ.

Данные термического анализа показали, что, в отличие от имидазолиевых ИЖ (см. разделы 4.2. и 4.3.), температура термического разложения ИЖ Aliquat 336 повышается при иммобилизации в диоксиде кремния (рис. 67). Термическое разложение индивидуальной ИЖ

Aliquat 336 происходило в две стадии, которым соответствовали максимумы на кривых ДТА при ~190°C и ~300°C [493, 494]. Положения соответствующих максимумов для ионогелей были сдвинуты в сторону больших температур, до 220°C и 310–350°C, соответственно.

При термическом анализе образца 80IL0M с гидрофильной твердой фазой зарегистрирована значительная (~20%) потеря массы при нагреве до 200°C, которая, скорее всего, связана с удалением остатков воды и метанола, которые не были удалены при сушке при комнатной температуре. Напротив, для образцов 80IL50M и 80IL100M, полученных с использованием МТМС, такая потеря массы не была зарегистрирована. Скорее всего, наличие гидрофобных Si-CH_3 групп на поверхности твердой фазы таких ионогелей способствовало более эффективному удалению полярных молекул воды и метанола при сушке образцов.

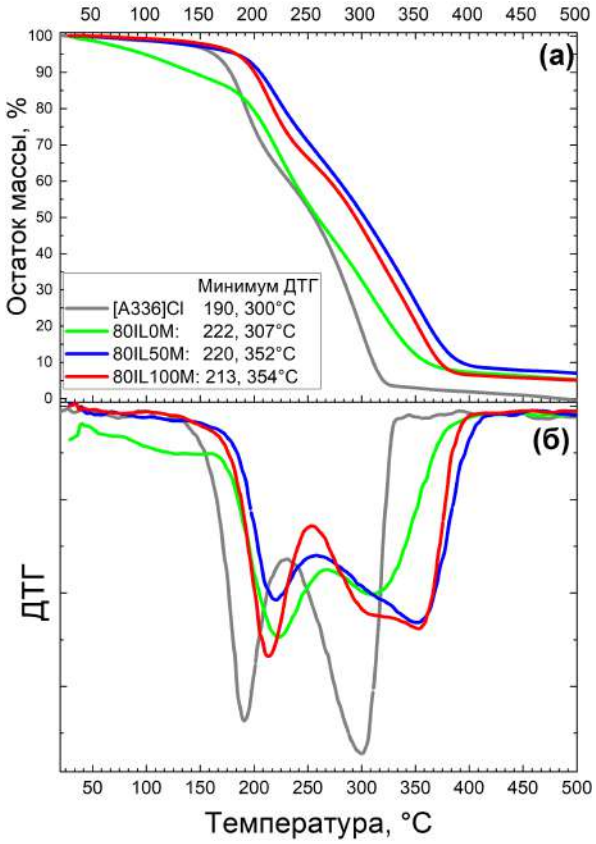


Рисунок 67. Данные термического анализа ионогелей [A336]Cl@SiO_2:(**а**) ТГА (**б**) ДТГ.

Данные ИК-спектроскопии (рис. 69, а) подтверждают химический состав ионогелей [A336]Cl@SiO_2. Во ИК-спектрах всех ионогелей присутствовали полосы колебаний ионной жидкости, а именно, валентные C–N (1,058 $см^{-1}$), деформационные CH_2 (724 $см^{-1}$, 1482 $см^{-1}$) и CH_3 (896 $см^{-1}$ и 1378 $см^{-1}$), а также валентные CH_2 и CH_3 (2854 $см^{-1}$ и 2922 $см^{-1}$) колебания [402, 495, 496]. В спектрах были обнаружены полосы колебаний при 1628 $см^{-1}$ и 3200–3600 $см^{-1,}$ соответствующие OH-колебаниям воды, метанола, а также поверхностных Si-OH групп [405, 497]. В ИК-спектрах ионогелей были обнаружены полосы колебаний кремнийоксидной матрицы при 458 $см^{-1}$ (δ(O–Si–O)) и 1128 $см^{-1}$ (υ_{as}(Si–O–Si)). Полосы валентных колебаний Si–OH

фрагментов при 964 $см^{-1}$ были обнаружены только в спектре образца 80IL0M (с гидрофильной матрицей), в то время как в спектрах образцов 80IL50M и 80IL100M полоса этих колебаний фактически отсутствовала. Отсутствие данной полосы колебаний может указывать на более высокую степень поликонденсации алкоксидов кремния при синтезе SiO_2 с использованием МТМС. В спектрах образцов, полученных с использованием МТМС, наблюдались полосы колебаний, соответствующие Si-CH_3 группам: валентные C–H (2854 и 2922 $см^{-1}$), деформационные C–H (1268 $см^{-1}$) колебания и мода комбинационных колебаний при $\rho(-CH_3)$ + υ_{as}(C–SiO) при 770 $см^{-1}$ [498].

В спектрах КР ионогелей [A336]Cl@SiO_2 (рис. 69, б) были обнаружены полосы валентных колебаний CH_2 и CH_3 групп (2900 $см^{-1}$), валентные N–CH_3 (2735 $см^{-1}$), симметричные (1304 $см^{-1}$) и асимметричные (1447 $см^{-1}$) деформационные колебания C–H групп, а также деформационные колебания CH_3 групп ионной жидкости (845, 897 и 1073 $см^{-1}$). В спектрах КР также были обнаружены колебания кремнийоксидной матрицы, например, валентные колебание Si–O–Si связи (υ_s при 1021 $см^{-1}$ и υ_{as} при 1124 $см^{-1}$) а также полоса при 783 $см^{-1}$ ($\rho(CH_3)$ + ν_{as}(C–SiO)), которая была зарегистрирована для образцов, полученных с использованием МТМС [405, 495].

Микрофотографии РЭМ твердых фаз ионогелей (ИЖ была удалена промывкой ацетонитрилом с последующей сверхкритической сушкой в CO_2) подтверждали формирование сплошных нанопористых материалов (рис. 78). Образцы 80IL0M и 80IL50M имели типичную для SiO_2 аэрогелей высокопористую структуру [415], в то время как микроструктура образца 80IL100M, полученного с использованием МТМС, характеризовалась наличием более плотных агрегатов (см. также раздел 4.3.3.4.) [221,406]. Удельная поверхность образцов после удаления ИЖ находилась в диапазоне 750–1000 $м^2 \cdot г^{-1}$ (табл. 34), что типично для высокопористых аэрогелей оксида кремния [459].

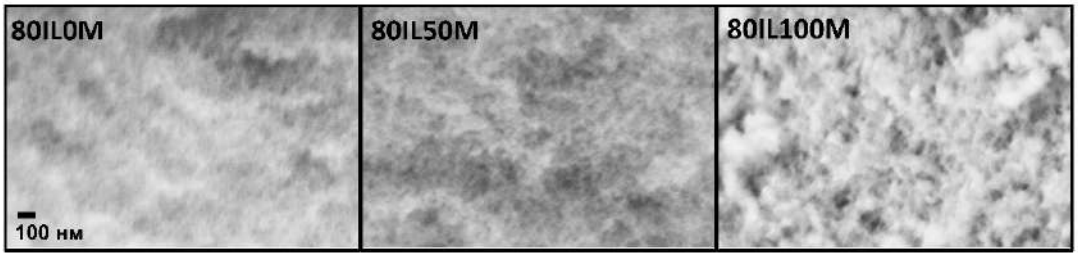


Рисунок 68. Микрофотографии РЭМ матриц ионогелей [A336]Cl@SiO_2 (после удаления из ионогелей ионной жидкости).

Скелетная плотность ионогелей [A336]Cl@SiO_2 (1.05–1.08 $г/см^3$, табл. 34) была выше, чем для индивидуальной ИЖ [A336]Cl (0.8875 $г/см^3$ [499]), что, очевидно, вызвано присутствием в их составе аморфного SiO_2 (ρ = 2.196 $г/см^3$ [500]). Объёмная плотность ионогелей (0.75–0.83

г/см^3) была ниже скелетной, что свидетельствовало о наличии пор в структуре образца (P = 23–29%). Скорее всего, эти поры появились из-за частичной усадки и разрушения пористой структуры образца на стадии удаления летучих компонентов реакционной смеси при синтезе.

Измерить краевой угол смачивания ионогелей не удалось, поскольку образцы сразу же впитывали каплю воды. Тем не менее, образцы были достаточно стабильны в водной среде, для них не наблюдалось разрушения спустя 1 месяц пребывания в экстракционном растворе.

Таблица 34. Текстурные свойства ионогелей [A336]Cl@SiO_2

Образец	**80IL0M**	**80IL50M**	**80IL100M**
Геометрическая плотность, $\rho_{геом}$, г·см$^{-3}$	0.78 ± 0.07	0.83 ± 0.06	0.75 ± 0.06
Скелетная плотность, $\rho_{ск}$, г·см$^{-3}$	1.086 ± 0.008	1.081 ± 0.004	1.057 ± 0.003
Объёмная пористость, P, %	28 ± 3	23 ± 2	29 ± 2
Удельная поверхность БЭТ*, S_{BET}, м^2·г$^{-1}$	896	995	758
Константа БЭТ*, C_{BET}	41	42	105

*ИЖ была удалена из ионогелей промывкой ацетонитрилом с последующей сушкой в СК CO_2

4.5.4. Экстракция ионов железа (III) ионогелями [A336]Cl@SiO_2

Далее был проведен детальный анализ закономерностей экстракции и реэкстракции ионов железа (III) из кислых растворов ионогелями [A336]Cl@SiO_2. Механизм экстракции Fe(III) индивидуальной Aliquat 336 описан ранее, экстракция протекает по анионообменному механизму через ключевую стадию образования аниона $[FeCl_4]^-$ [485, 486]:

$$[A336]Cl + Fe^{3+}_{aq} + 3Cl^-_{aq} \rightarrow [A336][FeCl_4] \quad (18)$$

В ходе экстракционного эксперимента ионогели выдерживали в кислом (pH ~ 0.1) растворе $FeCl_3$ в течение 5 суток. После выдерживания ионогели приобретали желтоватую окраску (рис. 69). В УФ-видимых спектрах диффузного отражения (рис. 69) ионогелей после экстракции были обнаружены 4 полосы поглощения при 534, 615, 684 и 729 нм, которые относятся к электронным переходам в $[FeCl_4]^-$ анионе [501]. Особенно интересно наличие пиков поглощения в УФ-области при 219 и 238 нм в спектре образца 0M80IL. Эти полосы ранее были отнесены к ионам тетракоординированного железа (III), химически иммобилизованного на оксиде кремния [502]. Это наблюдение свидетельствует о том, что механизм экстракции ионов железа (III) ионогелями Aliquat 336 на основе диоксида кремния включает в себя не только формирование анионов $[FeCl_4]^-$, но и химическую иммобилизацию железа твердой фазой. Для ионогелей этот механизм обнаружен впервые.

ИК-спектры ионогелей после выдерживания в растворе Fe(III) были практически идентичны ИК-спектрам свежеполученных ионогелей (рис. 70, а). Тем не менее, относительная

интенсивность полос ионной жидкости несколько снизилась. Например, для образца 80IL100M соотношение $I_{SiO_2}(1270\ см^{-1})/I_{[A336]Cl}(1378\ см^{-1})$ составляло 0.66 для свежеполученного ионогеля и 0.87 для ионогеля после процедуры экстракции. Это свидетельствует о вероятном высвобождении ионной жидкости из ионогеля в процессе экстракции.

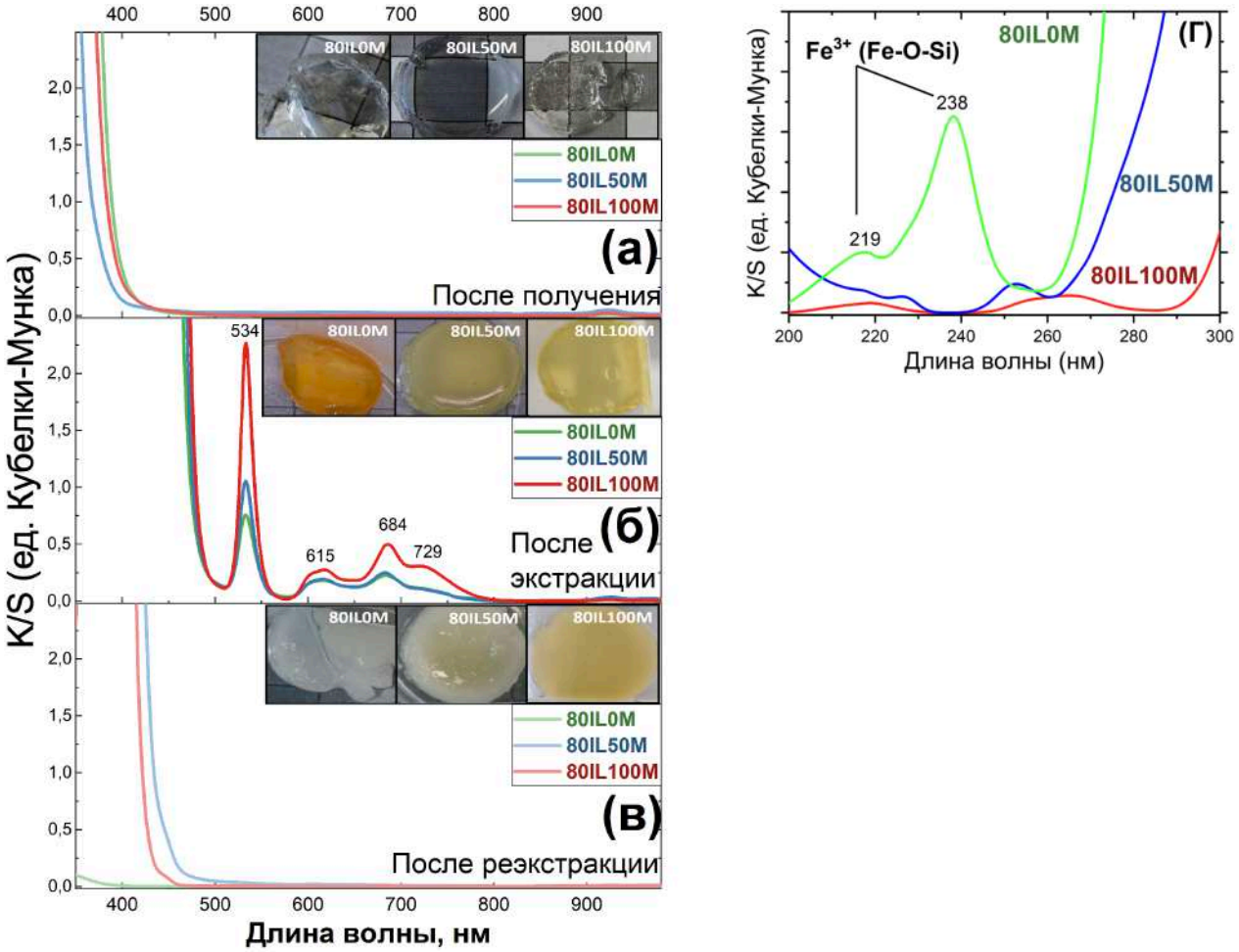


Рисунок 69. УФ-видимые спектры диффузного отражения для (**а**) свежеполученных ионогелей [A336]Cl@SiO_2, (**б**) ионогелей после выдерживания в растворе железа (III), (**в**) после реэкстракции, (**г**) УФ-спектры диффузного отражения ионогелей после стадии экстракции.

Данные элементного анализа и РФлА (рис. 71), однако, показали, что после выдерживания ионогелей в экстракционном растворе они потеряли лишь малую часть ИЖ. После экстракции атомное соотношение $\frac{[N]}{[N]+[Si]}$ в образце 80IL0M снизилось лишь на ~6%, в образце 80IL50M – на ~4%, а для образца 80IL100M изменения этого соотношения практически не произошло. Таким образом, высвобождение ИЖ из ионогелей [A336]Cl@SiO_2 в экстракционный раствор было сравнительно невелико, а для ионогелей с гидрофобной твердой фазой – практически не происходило.

Нами были дополнительно проведен эксперимент для оценки уровня высвобождения ИЖ из ионогеля 80IL50M методом гравиметрии. При использовании избытка деионизованной

воды (500 мл) в течение 3 сут произошло высвобождение 71.6% ИЖ . Однако в экстракционных экспериментах используется кратно меньший объём раствора (в нашем случае использовали 10.8 мл), и высвобождение ИЖ в 10.8 мл воды было в 3 раза меньше (24.8%). Было обнаружено, что степень высвобождения ИЖ из ионогеля 80IL50M была ещё ниже при использовании кислых водных растворов, и степень высвобождения Aliquat 336 в 10.8 мл 3M HCl (условия экстракционного эксперимента) составила 5.6% за 3 сут. Таким образом, высвобождение ИЖ из ионогелей [A336]Cl@SiO_2 в реальных условиях экстракционного эксперимента оказалось на порядок (в 13 раз) меньше, чем при их выдерживании в избытке деионизованной воды.

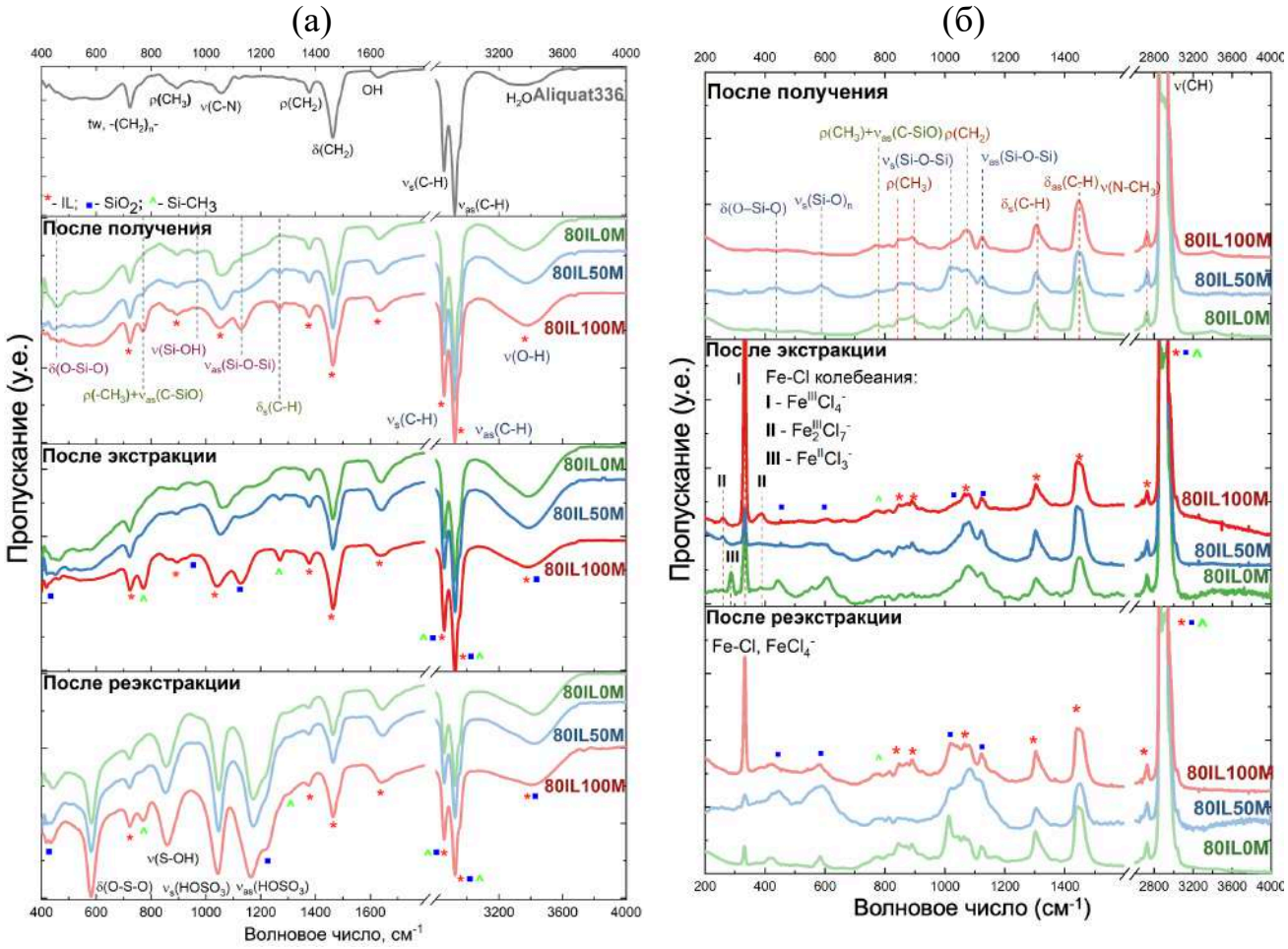


Рисунок 70. Данные колебательной спектроскопии для ионогелей [A336]Cl@SiO_2 (**а**) ИК-спектры, (**б**) КР-спектры. Отнесение пиков: * – [A336]Cl; ■ – SiO_2; ^ – Si–CH_3.

По данным РФлА после выдерживания в экстракционном растворе в ионогелях было зарегистрировано высокое содержание железа, достигавшее ([Fe]/([Fe]+[Si])) = 64–75 ат. %. Ионогель на основе гидрофильной твердой фазы, 80IL0M, характеризовался более высоким содержанием железа, чем ионогель 80IL100M (75 и 64 ат. %, соответственно). Содержание хлора в образцах ([Cl]/([Cl]+[Si])), также увеличивалось от 89–91% до 92–93%, подтверждая образование комплекса железа по реакции (11).

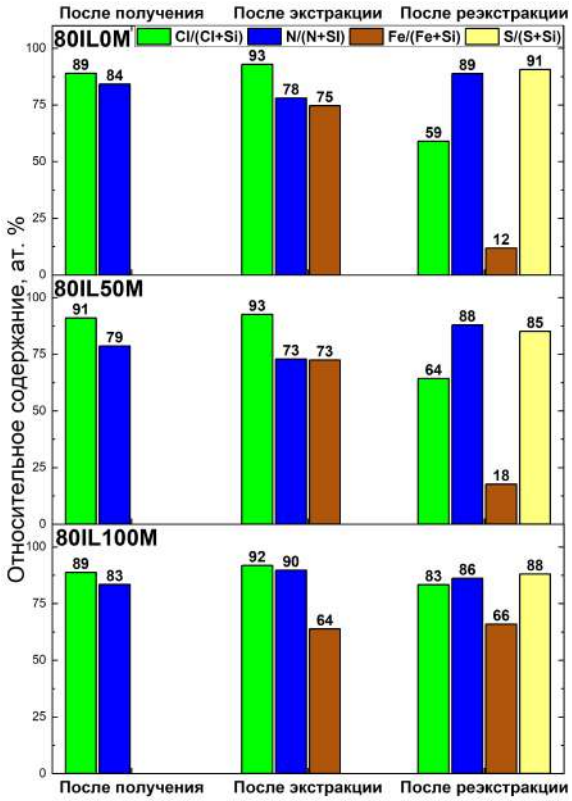


Рисунок 71. Химический состав ионогелей после получения, после экстракции железа и после стадии реэкстракции. Относительные содержания **Cl**, **Fe** и **S** оценены по данным РФлА, содержание **N** – по данным CHN-анализа и ТГА.

КР-спектроскопия ионогелей (рис. 70, б) позволила получить информацию о строении комплексов железа в ионогелях после экстракции. В спектрах присутствовала интенсивная полоса при 333 $см^{-1}$, соответствующая колебаниям Fe–Cl связей в комплексе [A336][$FeCl_4$]. Наличие этой полосы подтверждает протекание экстракции по типичному для ИЖ Aliquat 336 механизму из уравнения (18). Однако в КР спектрах ионогелей после экстракции также были обнаружены полосы колебаний при 185 и 264 $см^{-1}$, относящиеся к колебаниям Fe–Cl связей в другом анионном комплексе Fe(III), $[Fe_2Cl_7]^-$ [503]. Формирование такого биядерного комплекса ранее не было обнаружено при экстракции ионов железа (III) Aliquat 336. Его формирование при экстракции ионогелями, по-видимому, вызвано высокой концентрацией железа на поверхности ионогелей.

В КР спектре образца 80IL0M присутствовала полоса при 288 $см^{-1}$, соответствующая колебанию связи Fe–Cl в комплексе $[Fe^{II}Cl_3]^-$ [503], что указывает на возможное частичное восстановление железа в процессе экстракции. Точный механизм такого превращения не вполне понятен, но наиболее вероятно, что оно вызвано наличием примесей метанола (метокси-групп). Так, Номура и соавт. показали, что стандартный окислительно-восстановительный потенциал Fe^{3+}/Fe^{2+} для ионов $[FeCl_4]^-$ снижается в присутствии метанола (ΔE уменьшается вплоть до –0.16 В) [504]. Заметим, что твердая фаза ионогеля 80IL0M, полученная с использованием только

ТМОС, была способна эффективно сорбировать молекулы метанола и могла содержать значительное количество метокси-групп на поверхности. Кроме того, в работе Ванга и соавт. отмечено , что адсорбция Fe^{3+} на поверхности оксида кремния способствует восстановлению железа в среде вода-метанол [505, 506].

Таким образом, анализ ионогелей на основе SiO_2 и Aliquat 336 после экстракции ими железа (III) из кислого раствора $FeCl_3$ показал, что механизм экстракции ионогелями более сложен, чем индивидуальной ионной жидкостью, и включает в себя связывание железа не только в виде анионного комплекса $[FeCl_4]^-$, но и в виде $[Fe_2Cl_7]^-$, а также восстановление железа (III) до железа (II). В ходе экстракции ионы железа могут взаимодействовать с твердой матрицей ионогеля, формируя Fe-O-Si связи. Полученные данные говорят о необходимости рационального конструирования ионогелей для получения на их основе экстрагентов с требуемыми экстракционными свойствами.

4.5.5. Реэкстракция железа (III) из ионогелей [A336]Cl@SiO_2

Реэкстракцию железа из ионогелей [A336]Cl@SiO_2 производили в 3М раствор серной кислоты. Реэкстракция железа из комплекса [A336][$FeCl_4$] обычно описывается как анионообменный процесс между водной и органической фазами [485, 507]:

$$[\mathrm{A336}][\mathrm{FeCl_4}] + \mathrm{H_2SO_{4(aq.)}} \leftrightarrow [\mathrm{A336}]\mathrm{HSO_4} + \mathrm{FeCl_{3(aq.)}} + \mathrm{HCl} \qquad (19)$$

Визуально (рис. 69) после реэкстракции ионогели потеряли свою выраженную желтоватую окраску, – ионогель 80IL0M стал практически бесцветным, а 80IL100M остался бледно-желтым. Образцы при этом стали непрозрачными (см. раздел 4.5.7.)

Рентгенофлуоресцентный анализ (рис. 71) подтверждает протекание реакции (19). После реэкстракции на поверхности монолитов ионогелей относительное содержание атомов хлора ($\frac{[Cl]}{[Cl]+[Si]}$) и серы ($\frac{[S]}{[S]+[Si]}$) изменилось с 93 ат. % до 64–69 ат. %, и с ~0 ат. % до 85–91 ат. %, соответственно.

Данные РФлА также подтвердили, что после выдерживания ионогелей 80IL0M и 80IL50M в растворе серной кислоты относительное содержание железа ($\frac{[Fe]}{[Fe]+[Si]}$) на их поверхности снизилось от 73–75 ат. % до 12–18 ат. %. При этом данные РФлА не показывали снижение содержания железа на поверхности ионогеля 80IL100M после реэкстракции, в то время как метод СДО регистрировал протекание реэкстракции, поскольку в спектрах диффузного отражения не регистрировались пики поглощения, соответствующие железу (рис. 69). Вероятной причиной таких противоречивых результатов анализа с использованием независимых методов является тот факт, что РФлА чувствителен к составу поверхности образца (порядка долей

миллиметра), в то время как УФ-видимая спектроскопия получает информацию с большей глубины материала. Таким образом, можно заключить, что для ионогеля 80IL100M с гидрофобной твёрдой фазой лимитирующей стадией реэкстракции, по-видимому, является десорбция ионов металла с поверхности ионогеля в реэкстракционный раствор.

Данные колебательной спектроскопии подтвердили реэкстракцию железа из ионогелей и анионный обмен между органической и водной фазами. Так, в КР-спектрах ионогелей (рис. 70, б) после реэкстракции значительно снизилась интенсивность полосы колебания Fe–Cl при 333 $см^{-1}$, характерной для $[FeCl_4]^-$ иона, а полосы колебаний Fe-Cl, характерные для ионов $[Fe_2Cl_7]^-$ и $[FeCl_3]^-$, полностью исчезли. При этом интенсивности полос, соответствующие кремнийоксидной фазе и Aliquat 336 остались практически неизменными. В КР спектре ионогеля 80IL0M после реэкстракции появилась дополнительная полоса при 1018 $см^{-1}$, соответствующая $FeSO_4 \cdot H_2O$ (см. раздел 4.5.7.). В ИК-спектрах (рис. 70, а) также были зарегистрированы интенсивные полосы поглощения при 1042 $см^{-1}$ и 1162 $см^{-1}$, соответствующие симметричным и асимметричным валентным колебаниям $HO–SO_3$ групп в гидросульфат-анионе [508]. Также присутствовали интенсивные полосы при 862 $см^{-1}$ и 584 $см^{-1}$ соответствующие валентному S-OH и деформационному O–S–O колебаниям в сульфат-анионе [402, 509].

Таким образом, выдерживание ионогелей $[A336]Cl@SiO_2$ после экстракции железа (III) в 3М водном растворе H_2SO_4 приводило к реэкстракции железа, эффективность реэкстракции составляла 36–65% и была выше для ионогелей с гидрофильной твердой фазой. После реэкстракции часть железа оставалась в составе ионогелей в форме комплекса $[FeCl_4]^-$. Кроме того, в ходе реэкстракции, сульфат-анионы переходили из раствора в ионогель, замещая хлорид-ионы в составе иммобилизованной ионной жидкости.

4.5.6. Кинетика экстракции и реэкстракции железа (III) ионогелями $[A336]Cl@SiO_2$

Несколько неожиданно, но кинетика экстракции ионов металлов объемными ионогелями ранее не изучалась. Некоторая информация о кинетике экстракции доступна лишь для мембран с химически иммобилизованными ионными жидкостями, которые обыкновенно демонстрируют более низкую скорость экстракции (в ~5–10 раз) по сравнению с индивидуальными ионными жидкостями [343, 344, 345].

Проведен анализ кинетики процессов экстракции и реэкстракции ионов железа (III) ионогелями $[A336]Cl@SiO_2$. Чтобы исключить влияние градиента концентрации раствора на кинетику процессов, эксперименты проводили при постоянном перемешивании. В качестве контрольного образца использовали индивидуальную ИЖ Aliquat 336.

В контрольном эксперименте индивидуальная ионная жидкость экстрагировала 50% железа за ~5 минут, при этом максимальная степень экстракции (70%) была достигнута за 10 часов. Экстракция железа (III) ионогелями (рис. 72) проходила намного медленнее: 50% железа было экстрагировано через 7–11 ч, экстракция достигла насыщения через 1–2 суток. Между кинетическими кривыми экстракции для различных ионогелей не было обнаружено существенных различий, и все образцы экстрагировали 67–69% ионов Fe(III) из раствора (табл. 35), что близко к эффективности экстракции индивидуальной ИЖ (70%).

Реэкстракция железа из ионогелей происходила медленнее экстракции, при этом 18–33% железа (от содержания в исходном экстракционном растворе) было извлечено за первые 10 минут эксперимента. Для ионогелей 80IL50M и 80IL100M скорость реэкстракции затем существенно снижалась, и кинетические кривые вышли на плато через 2–3 суток, при этом степень реэкстракции железа достигла ~80%. Скорость реэкстракции железа для образца 80IL0M была ещё меньше, и кинетическая кривая не вышла на плато даже через 5 суток эксперимента. Для ионогелей 80IL50M и 80IL100M общая эффективность реэкстракции железа (III) составила 82%, что соответствовало извлечению 55–56% железа из исходного раствора; для ионогеля 80IL0M эти значения составляли 90% и 62%, соответственно (табл. 35)

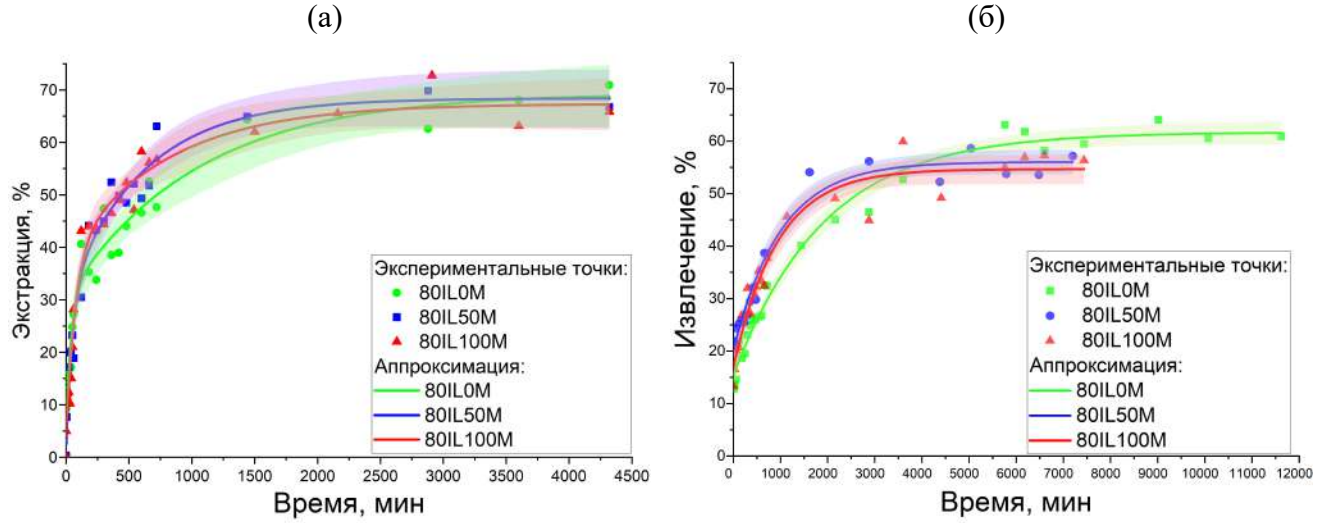


Рисунок 72. Кинетические кривые экстракции (**а**) и реэкстракции (**б**) железа (III) ионогелями 80IL0M, 80IL50M, 80IL100M (ширина цветных полос соответствует 95% доверительным интервалам).

В целом, ионогели демонстрировали относительно низкие скорости экстракции и реэкстракции, и для выхода кривых реэкстракции на плато требовалось несколько суток. Низкая скорость экстракции является нежелательной с практической точки зрения, однако она позволяет выявить особенности механизмов экстракционных процессов. Отметим, что даже при использовании ионогелей [A336]Cl@SiO_2 в форме монолитов они продемонстрировали разумную эффективность. Экстракция ~55% железа происходила за 12 часов, а реэкстракция

~70% железа требовала 12 часов (эффективность реэкстракции составляла 30–40% за несколько первых минут). Отметим, что повышения скорости экстракционных процессов можно добиться за счет модификации методик синтеза ионогелей, в частности, получения материалов с высоким соотношением поверхности и объема (в форме мембран, покрытий, гранул и т. д.) [343, 344, 345, 347, 348, 349, 510].

Для формального описания кинетики экстракции материалами на основе ионных жидкостей обычно используют кинетические модели псевдо-первого или псевдо-второго порядков (см. уравнения 15 и 16) [470, 511].

Кинетические кривые процессов экстракции и реэкстракции с участием ионогелей были удовлетворительно описаны кинетическими уравнениями псевдо-второго порядка (рис. 73, табл. 35), и значения коэффициентов R^2 во всех случаях превышали 0.99. При использовании уравнения псевдо-первого порядка корреляционные коэффициенты находились в диапазоне 0.63–0.84 (для процесса экстракции) и 0.81–0.92 (для процесса реэкстракции). Рассчитанные с использованием модели псевдо-второго порядка значения q_e находились в соответствии с экспериментальными данными.

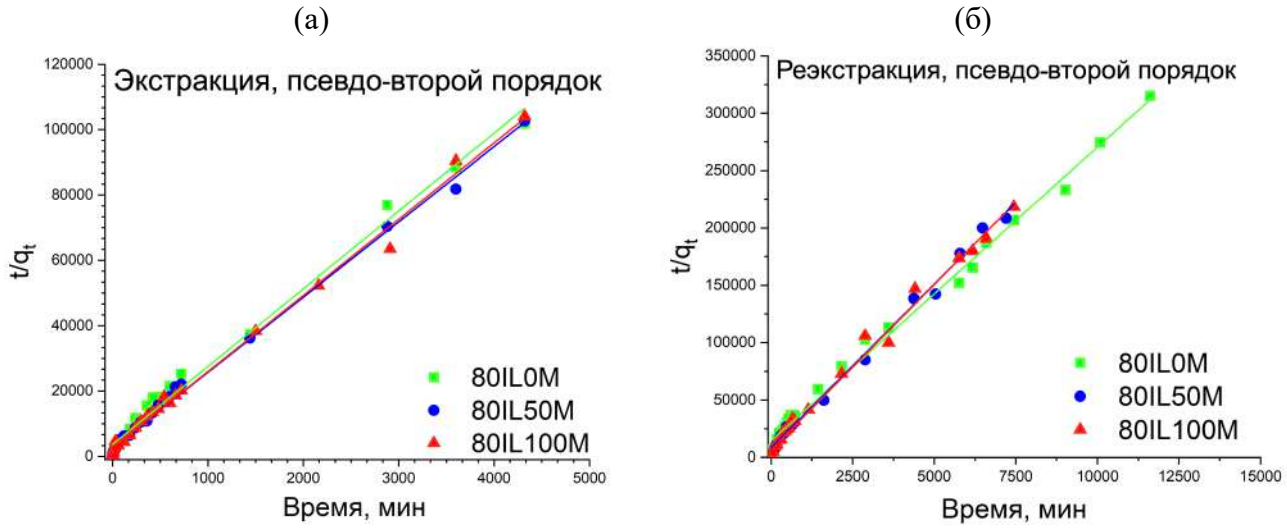


Рисунок 73. Кинетические кривые экстракции (**а**) и реэкстракции (**б**) железа (III) в координатах моделей псевдо-второго порядка для ионогелей 80IL0M, 80IL50M и 80IL100M.

Были рассчитаны константы скорости экстракции и реэкстракции железа (III) ионогелями (табл. 35). Наименьшие значения констант скорости как экстракции, так и реэкстракции были получены для образца 80IL0M. Это оказалось довольно неожиданным результатом, поскольку от ионогелей с гидрофильной твердой фазой ожидалась большая скорость диффузии ионов железа в объем ионогеля и из него [299, 375, 376]. Такой результат может быть объяснен в рамках следующей предполагаемой схемы. Ионогели экстрагируют ионы железа (III) из растворов за счет формирования комплексов [A336][Fe_nCl_m] (см. раздел 4.5.4.), и

по мере протекания экстракционного процесса эти комплексы формируются сначала на поверхности ионогеля, а затем происходит их диффузия в объем ионогеля. Определенный вклад может вносить и хемосорбция ионов железа на диоксиде кремния и формирование Si–O–Fe связей (см. рис. 69, г) [502], которое также будет наблюдаться на начальных этапах экстракционного эксперимента преимущественно вблизи поверхности материала. Таким образом, можно предположить, что в ходе экстракции в ионогеле формируется обогащенный железом приповерхностный слой, который уменьшает скорость диффузии ионов металла в объем.

Таблица 35. Параметры кинетической модели псевдо-второго порядка для процессов экстракции и реэкстракции ионов Fe(III) ионогелями [A336]Cl@SiO_2

Образец	80IL0M	80IL50M	80IL100M
Экстракция (модель псевдо-второго порядка)			
Эффективность экстракции, $E_{max,}$ %	69 ± 3	68 ± 3	67 ± 3
$1/k_2q_e^2 \cdot 10^{-5}$ ($г_{ИЖ} \cdot с \cdot г_{Fe}^{-1}$)	2.2 ± 0.4	1.6 ± 0.3	1.6 ± 0.3
$1/q_e$ ($г_{ИЖ}/г_{Fe}$)	23.8 ± 0.5	23.0 ± 0.3	23.3 ± 0.3
q_e, ($г_{Fe}/г_{ИЖ}$):			
Рассчитано	0.042	0.043	0.043
Эксперимент	0.042	0.044	0.042
$k_2 \cdot 10^3$ ($г_{ИЖ} \cdot г_{Fe}^{-1} \cdot с^{-1}$)	2.6 ± 0.1	3.3 ± 0.1	3.5 ± 0.1
R^2	0.990	0.995	0.995
Реэкстракция (модель псевдо-второго порядка)			
Эффективность реэкстракции, RE_{max}, %	90 ± 1	82 ± 1	82 ± 1
Извлечение Fe(III), R_{max}, %	62 ± 1	56 ± 1	55 ± 1
$1/k_2q_e^2 \cdot 10^{-5}$ ($г_{IL} \cdot с \cdot г_{Fe}^{-1}$)	8.7 ± 1.2	4.0 ± 0.8	5.0 ± 0.9
$1/q_e$ ($г_{ИЖ}/г_{Fe}$)	25.6 ± 0.4	28.8 ± 0.5	28.5 ± 0.6
q_e, ($г_{Fe}/г_{иж}$):			
Рассчитано	0.039	0.035	0.035
Эксперимент	0.037	0.035	0.034
$k_2 \cdot 10^3$ ($г_{ИЖ} \cdot г_{Fe}^{-1} \cdot с^{-1}$)	0.76 ± 0.03	2.1 ± 0.1	1.6 ± 0.1
R^2	0.993	0.995	0.992

В процессе реэкстракции ионы железа, напротив, диффундируют из объема ионогеля на его поверхность, при этом на поверхности протекает реакция ионного обмена между [A336][Fe_nCl_m] и серной кислотой с формированием соединений $[A336]_2[SO_4]$ и [A336][HSO_4]. Низкая скорость реэкстракции железа (III) из ионогеля 80IL0M может быть связана как с диффузионными ограничениями, так и с наличием прочных Fe–O–Si связей. В то же время, несмотря на низкую скорость реэкстракции, для данного образца наблюдается более высокая эффективность реэкстракции (90%), чем из ионогелей на основе гидрофобного SiO_2 (82%). По-видимому, высокая степень гидрофильности кремнийоксидной матрицы увеличивает эффективность протекания реакций ионного обмена с участием комплексов [A336][Fe_nCl_m] и серной кислоты в объеме материала, что подтверждается результатами определения

относительного содержания серы после завершения реэкстракционного эксперимента (см. рис. 71).

4.5.7. Повторное использование экстрагентов на основе ионогелей [A336]Cl@SiO_2

Сохранение экстракционной способности в течение нескольких циклов экстракции-реэкстракции важно с точки зрения практического применения экстрагентов. После реэкстракции ионогели [A336]Cl@SiO_2 потеряли свою прозрачность (рис. 69), что может указывать на изменения в их составе и структуре, а следовательно и возможности повторного использования.

Для оценки возможности повторного применения экстрагентов было проведено три цикла экстракции/реэкстракции с использованием ионогелей (рис. 74). На втором цикле ионогели показали снижение эффективности экстракции на ~60% по сравнению с первым циклом. На третьем цикле эффективность экстракции железа (III) ионогелями 80IL50M и 80IL100M (43–50%) была сопоставима со вторым циклом, в то время как ионогель 80IL0M показал дополнительное снижение эффективности экстракции (до ~18%). Обнаруженное снижение эффективности экстракции, по-видимому, объясняется необратимым замещением хлорид-ионов в составе ИЖ на сульфат и гидросульфат-анионы. На втором цикле реэкстракция для ионогелей 80IL50M и 80IL100M была выше (71% и 76% извлечения), чем на первом цикле. Можно предположить, что это происходило за счет извлечения железа, не реэкстрагированного на первом цикле. На третьем цикле из этих ионогелей удалось извлечь лишь незначительное количество железа (22 и 30%), что указывало на деградацию экстракционных свойств материалов. Образец 80IL0M показал значительную потерю экстракционных свойств уже на втором цикле (29% извлечения железа).

Для анализа причин деградации экстракционных свойств ионогелей [A336]Cl@SiO_2 был проведен анализ состава образцов ионогелей после циклирования. КР-спектроскопия позволила установить наличие в них соединения $Fe^{II}SO_4 \cdot H_2O$ (рис. 75), которому соответствовали интенсивные полосы при 486 $см^{-1}$ ($\nu_2(E)$ колебание в $FeSO_4 \cdot H_2O$), 613 $см^{-1}$ ($\upsilon_4(T_2)$), 1018 $см^{-1}$ ($\nu_1(A_1)$) и 1194$см^{-1}$ ($\nu_3(T_2)$) [512]. Образование сульфата железа (II) в ионогелях скорее всего связано с частичным восстановлением железа (III) в кислой среде примесями метанола (метокси-групп). В пользу этого говорит намного большая интенсивность полос, относящихся к $FeSO_4 \cdot H_2O$, в КР-спектре образца 80IL0M по сравнению со спектром образца 80IL100M. Отметим, что сульфат железа (II) отличается низкой растворимостью в кислой среде [491].

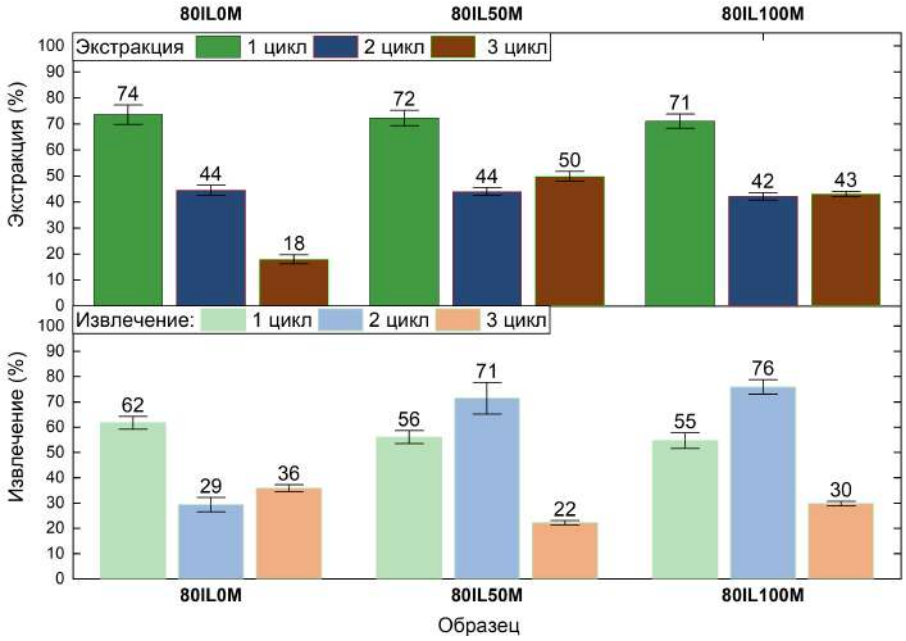


Рисунок 74. Эффективность экстракции и извлечения ионов железа (III) ионогелями [A336]Cl@SiO_2 при циклировании экстракции-реэкстракции.

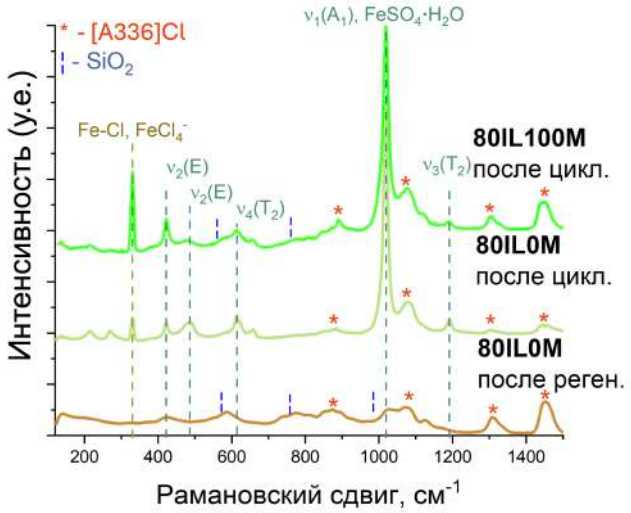


Рисунок 75. КР спектры ионогелей [A336]Cl@SiO_2 после циклирования экстракции/реэкстракции (80IL0M и 80IL100M) и регенерации (80IL0M).

4.5.8. Регенерация экстракционных свойств ионогелей после циклирования

Обнаруженная деградация экстракционных свойств ионогелей [A336]Cl@SiO_2 в ходе циклирования экстракции-реэкстракции является важной проблемой. Полученные результаты (см. раздел 4.5.5. и 4.5.7.) показывают, что ее причина наиболее вероятно связана с частичным восстановлением ионов Fe^{3+} до Fe^{2+} и накоплением SO_4^{2-} и HSO_4^- ионов в ионогелях.

Была проведена серия экспериментов по многократной экстракции-реэкстракции железа ионогелем 80IL100M в различных условиях. Продолжительность стадии реэкстракции была уменьшена до 3 сут. Чтобы не допустить восстановление железа (III) и формирования малорастворимого в кислой среде $FeSO_4 \cdot H_2O$, в реэкстракционный раствор был добавлен окислитель (H_2O_2, 44.5%, 100 мкл). В КР-спектрах ионогеля 80IL0M после обработки H_2O_2

отсутствовали любые полосы колебаний, относящиеся к соединениям железа (рис. 75, б). Однако, циклирование экстракции/реэкстракции с добавлением окислителя в реэкстракционный раствор привело к почти полной деградации экстракционных свойств материала (8% извлечения железа на третьем цикле, рис.76, б). ИК- и КР-спектры образцов после циклирования с добавлением окислителя показали наличие интенсивных сигналов (1718, 2342 и 2362 $см^{-1}$), соответствующих колебаниям карбонильных и карбонатных групп, что указывало на окисление органических компонентов ионогелей. Детальный анализ протекающих химических процессов требует отдельного исследования, однако необходимо отметить, что ИЖ Aliquat 336 отличается высокой стабильностью при контакте с пероксидом водорода [513, 514, 515]. Возможно, окисление катализировалось ионами железа (реакции Фентона) [516]. Отметим также, что исходная ИЖ Aliquat 336 имела чистоту 95% и окислению могли подвергаться содержащиеся в ней неконтролируемые примеси.

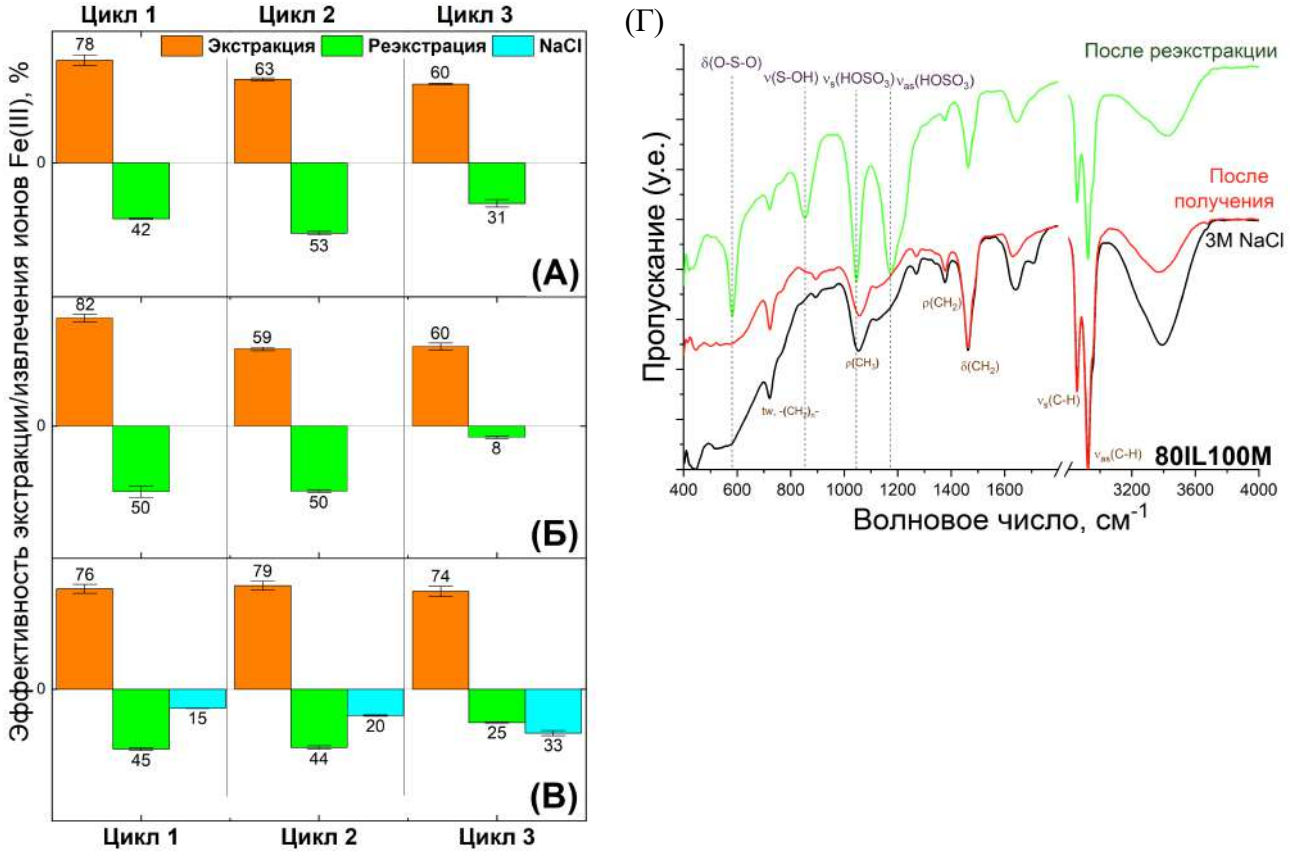


Рисунок 76. Регенерация экстракционных свойств ионогеля 80IL100M: (**а**) контрольный эксперимент, (**б**) при использовании реэкстракционного раствора, содержащего H_2O_2, (**в**) при использовании дополнительной стадии выдерживания ионогеля в водном 3М растворе NaCl, (**г**) ИК спектры ионогеля после реэкстракции и последующего выдерживания в среде NaCl.

В дальнейшем было установлено, что ионогели могут быть регенерированы путем выдерживания в среде 3М NaCl. ИК-спектры ионогеля 80IL100M после реэкстракции и последующего выдерживания в хлоридной среде (рис. 76, г) не содержали колебаний сульфат-ионов. При этом в ИК-спектре ионогеля 80IL100M после выдерживания в растворе хлорида

натрия отсутствовали полосы колебаний сульфат- и гидросульфат-анионов, но присутствовали колебания катионов ИЖ, что указывает на превращение гидросульфатной формы ИЖ ([A336][HSO_4]) в хлоридную ([A336]Cl).

Опираясь на полученные данные, для ионогеля 80IL50M был проведен эксперимент по многократной экстракции-реэкстракции с дополнительной стадией выдерживания ионогеля в 10 мл 3М раствора NaCl в течение трех суток после каждой стадии реэкстракции. Кондиционирование в хлоридной среде (рис. 76, в) позволило сохранить эффективность экстракции железа (III) из растворов на уровне 74–79% в течение трех циклов. Кроме того, на стадии дополнительного кондиционирования происходило дополнительное извлечение из ионогеля 15–33% железа (III), что повышало общую эффективность реэкстракции. Снижение эффективности экстракции при циклировании было минимальным, она составила 66 ± 1% на четвертом цикле при 59–64% на 1–3 циклах. Контрольный образец, не подвергавшийся кондиционированию в среде NaCl, показал эффективность экстракции лишь 36±1% на четвертом цикле.

4.5.9. Заключение к разделу

Путем согелирования алкоксисиланов (ТМОС и МТМС) в присутствии ионной жидкости Aliquat 336 получены экстрагенты железа (III). Показано, что содержание ИЖ и гидрофобность твердой матрицы (задаваемая соотношением МТМС и ТМОС в исходной реакционной смеси) практически не влияли на эффективность экстракции ионов Fe(III) (57–74%), но оказывали существенное влияние на эффективность реэкстракции (22–61%). Экстракция ионов железа происходила по анионообменному механизму через формирование известного из литературы комплекса [A336][$FeCl_4$], а также ранее не упоминавшегося в работах по экстракции комплекса [A336][Fe_2Cl_7]. Впервые показана возможность хемосорбции экстрагируемого иона кремнийоксидной матрицей ионогеля и формирования Si-O-Fe связей. Показана возможность протекания нежелательных процессов восстановления ионов железа при реализации экстракционных процессов с помощью ионогелей. Предложен метод регенерации ионогелей путем их выдерживания в хлоридной среде.

4.6. Экстракция железа (III) ионогелями на основе нанопористых полимеров

В предыдущем разделе описаны результаты экстракционных экспериментов с использованием ионогелей на основе диоксида кремния. Показана возможность химического связывания экстрагируемого металла (железа) и кремнийоксидной матрицы, что может приводить к деградации экстракционных свойств материала. В качестве альтернативной твердофазной матрицы для иммобилизации ионных жидкостей могут выступать намного более химически инертные полимерные материалы. В связи с этим, проведен анализ экстракционных характеристик ионогелей на основе Aliquat 336 и высокопористых полимеров. В качестве полимеров выбраны полиолефины (полиэтилены низкого и высокого давления – ПЭНД и ПЭВД, – а также полипропилен – ПП), а также полиамид 6,6. Ионогели получали методом пропитки полимерных аэрогелей ионной жидкостью.

4.6.1. Получение полимерных аэрогелей

Аэрогели (табл. 36) получали растворением m = 1–3 г соответствующего полимера в 10 мл выбранного растворителя при нагревании [381]. Горячие растворы охлаждали, при этом происходило формирование лиогелей во всем объёме раствора. Растворитель заменяли на изопропанол и производили сверхкритическую сушку, получая таким образом полимерные аэрогели, которые представляли собой цилиндрические белые монолиты. Аэрогели с малым содержанием полимера в исходном растворе (C = 1 г/10 мл) отличались высокой хрупкостью. Аэрогели, полученные из растворов с концентрацией C = 3 г/10 мл были плотными и прочными, для их перемалывания в порошок использовали жидкий азот.

Таблица 36. Физические параметры полимерных аэрогелей

Образец	Геометрическая плотность $\rho_{геом}$, г/см^3	Скелетная плотность $\rho_{ск}$, г/см^3	Объемная пористость P, %	Удельная поверхность $S_{БЭТ}$, м^2/г	Краевой угол смачивания водой, θ_c, ^{o}
ПЭНД-1-АГ	0.136 ± 0.001	1.207 ± 0.04	89 ± 1	5	118 ± 7
ПЭНД-2-АГ	0.238 ± 0.002	1.050 ± 0.001	77 ± 1	13	71 ± 2
ПЭНД-3-АГ	0.268 ± 0.003	1.035 ± 0.002	74 ± 1	9	91 ± 4
ПЭВД-1-АГ	0.218 ± 0.002	1.050 ± 0.001	79 ± 1	19	147 ± 4
ПЭВД-2-АГ	0.336 ± 0.003	1.025 ± 0.003	67 ± 1	8	133 ± 2
ПЭВД-3-АГ	0.457 ± 0.005	1.011 ± 0.002	55 ± 1	91	141 ± 6
ПП-1-АГ	0.117 ± 0.001	1.327 ± 0.008	91 ± 1	64	137 ± 11
ПП-2-АГ	0.167 ± 0.002	1.003 ± 0.004	83 ± 1	95	162 ± 3
ПП-3-АГ	0.242 ± 0.002	0.993 ± 0.002	76 ± 1	75	154 ± 1
ПА-1-АГ	0.136 ± 0.001	1.304 ± 0.005	90 ± 1	26	0*
ПА-2-АГ	0.310 ± 0.003	1.218 ± 0.002	75 ± 1	42	0*
ПА-3-АГ	0.505 ± 0.005	1.300 ± 0.001	61 ± 1	18	0*

* аэрогели мгновенно впитывали каплю воды

Все полученные аэрогели отличались низкой геометрической плотностью (<0.5 г/см^3, табл. 36), их скелетная плотность была близка к скелетной плотности исходных полимеров (1–1.3 г/см^3), что свидетельствовало о высокой объёмной пористости (55–90%). Объёмная пористость была выше для аэрогелей ПЭНД (74–89%), ПП (76–91%) и ПА (61–90%), чем для аэрогелей ПЭВД (55–79%), ожидаемо снижаясь с увеличением концентрации полимера в исходном растворе от 79–90% для *C* = 1 г/10 мл до 55–74 % для *C* = 3 г/10 мл. Аэрогели обладали сравнительно невысокой удельной поверхностью (<100 м^2/г), что указывает на значительное содержание в них крупных мезопор и макропор. Краевой угол смачивания водой для аэрогелей ПЭНД, ПЭВД и ПП превышал 90°, что позволяет отнести их к гидрофобным материалам (а аэрогели ПП-2-АГ и ПП-3-АГ – к супергидрофобным, θ_c>150°). Аэрогели ПА мгновенно впитывали каплю воды, демонстрируя выраженную гидрофильность.

Дифрактограммы полимерных аэрогелей (рис. 77, а) содержали рефлексы, типичные для исходных кристаллических полимеров. Дифрактограммы аэрогелей ПЭВД и ПЭНД содержали рефлексы (110), (200) и (020) ромбической модификации полиэтилена (*Pnma*, *a* = 7.40 Å, *b* = 4.93 Å, *c* = 2.54 Å, PDF#00-061-0885). Стоит отметить присутствие аморфного гало на дифрактограммах аэрогелей ПЭВД. Дифрактограммы аэрогелей полипропилена соответствовали изотактическому полипропилену моноклинной сингонии ($P12_1/c1$, a = 6.63 Å, b = 20.78 Å, c = 6.50 Å, β = 99.5°, PDF#00-050-2397). Дифрактограммы аэрогелей полиамида 6,6 соответствовали триклинной (α) модификации (*P*-1, a = 4.9 Å, b = 5.4 Å, c = 17.2 Å, α = 48.5°, β = 77.0°, γ = 63.5°, PDF#00-060-0988).

Определенный по формуле Шеррера размер областей когерентного рассеяния (ОКР, табл. 37) указывает на нанокристаллическую (11–17 нм) структуру аэрогелей. В целом, для аэрогелей, полученных их разбавленных растворов (С =1 г/10 мл), были характерны большие размеры ОКР. Для всех аэрогелей, полученных из более концентрированных растворов, интенсивность наиболее интенсивного рефлекса по отношению к интенсивности аморфного гало была выше, что свидетельствовало о более высокой степени кристалличности. Степень кристалличности аэрогелей полимеров (α,%) была оценена по методу Фарроу и Престона [517], с использованием интегральных интенсивностей рефлексов кристаллической ($F_к$) и аморфной (F_a) фаз:

$$\alpha = \frac{F_к}{F_к + F_a} \cdot 100\% \quad (20)$$

Аэрогели ПЭНД и ПП обладали большей степенью кристалличности (~49–55%) по сравнению с аэрогелями ПЭВД и ПА (~35–40%). Увеличение содержания полимера в исходном растворе от 1 г/10 мл до 3 г/10 мл не приводило к значимому увеличению степени кристалличности аэрогелей.

Таблица 37. Размеры областей когерентного рассеяния и степень кристалличности для полимерных аэрогелей

Полимер	ПЭНД			ПЭВД			ПП			ПА		
Содержание полимера в исходном р-ре С, г/10 мл	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Размеры областей когерентного рассеяния, нм	17	13	14	17	11	13	11	11	13	14	11	11
Степень кристалличности, α, %	49	50	50	35	38	37	53	52	55	37	38	39

Данные ИК-спектроскопии (рис. 77, б) подтверждают химический состав полимерных аэрогелей. В ИК-спектрах аэрогелей ПЭНД и ПЭВД присутствовали полосы при 2916 и 2849 $см^{-1}$ ($\nu_s(CH_2)$ и $\nu_{as}(CH_2)$), при 1473 $см^{-1}$ (ПЭНД) и 1464 $см^{-1}$ (ПЭВД) – ножничные деформационные колебания CH_2-групп $\delta_s(CH_2)$, а также при 717 $см^{-1}$ ($\rho(CH_2)$). Кроме того, в ИК-спектрах аэрогелей на основе ПЭВД присутствовала полоса ножничных колебаний терминальных CH_3-групп при 1378 $см^{-1}$. Спектр аэрогелей на основе полипропилена был существенно сложнее спектров аэрогелей на основе ПЭВД и ПЭНД и содержал множество дополнительных колебаний: $\nu_{as}(CH_3)$ при 2954 $см^{-1}$, $\nu_s(CH_3)$ при 2869 $см^{-1}$, ν_s(C-C) и ω(C-H) при 1169 $см^{-1}$, $\rho(CH_3)$ при 999 $см^{-1}$ и 975 $см^{-1}$, а также ρ(C-H) при 843 $см^{-1}$.

В ИК-спектрах аэрогелей на основе полиамида 6,6 присутствовали полосы колебаний амидных групп: ν_s(N-H) при 3299 $см^{-1}$, ν_{as}(N-H) 3070 $см^{-1}$, полосы амида-I (1622 $см^{-1}$), амида II (1527 $см^{-1}$) и амида III (1257 $см^{-1}$), δ(N-C=O) при 937 и 557 $см^{-1}$, а также δ(N-H) при 688 $см^{-1}$. Кроме того, в спектре аэрогелей ПА присутствовали и полосы колебаний $\nu_{as}(CH_2)$ при 2936 $см^{-1}$, $\nu_s(CH_2)$ при 2854 $см^{-1}$, δ(C=O) при 1470 $см^{-1}$, $\delta(CH_2)$ при 1413 $см^{-1}$, $\omega(CH_2)$ при 1359 $см^{-1}$ и δ(C-C) при 1153 $см^{-1}$.

В ИК-спектрах аэрогелей отсутствовали колебания, не относящиеся к полимерам, что говорит полноте удаления растворителя в процессе синтеза аэрогелей. Только в гидрофильных аэрогелях ПА были обнаружены примеси воды (полоса при ~3500 $см^{-1}$). В ИК-спектрах аэрогелей полосы поглощения не были сдвинуты по сравнению с исходными полимерами. ИК-спектры аэрогелей с различным содержанием полимера в исходном растворе практически не различались.

Микрофотографии аэрогелей (рис. 78) свидетельствуют об их макропористой структуре. Аэрогели, полученные из растворов с малым (C = 1 г/10 мл) содержанием полимера, отличались волокнистой микроструктурой, увеличение содержание полимера приводило к формированию макропористых сферических или пластинчатых однородных агрегатов.

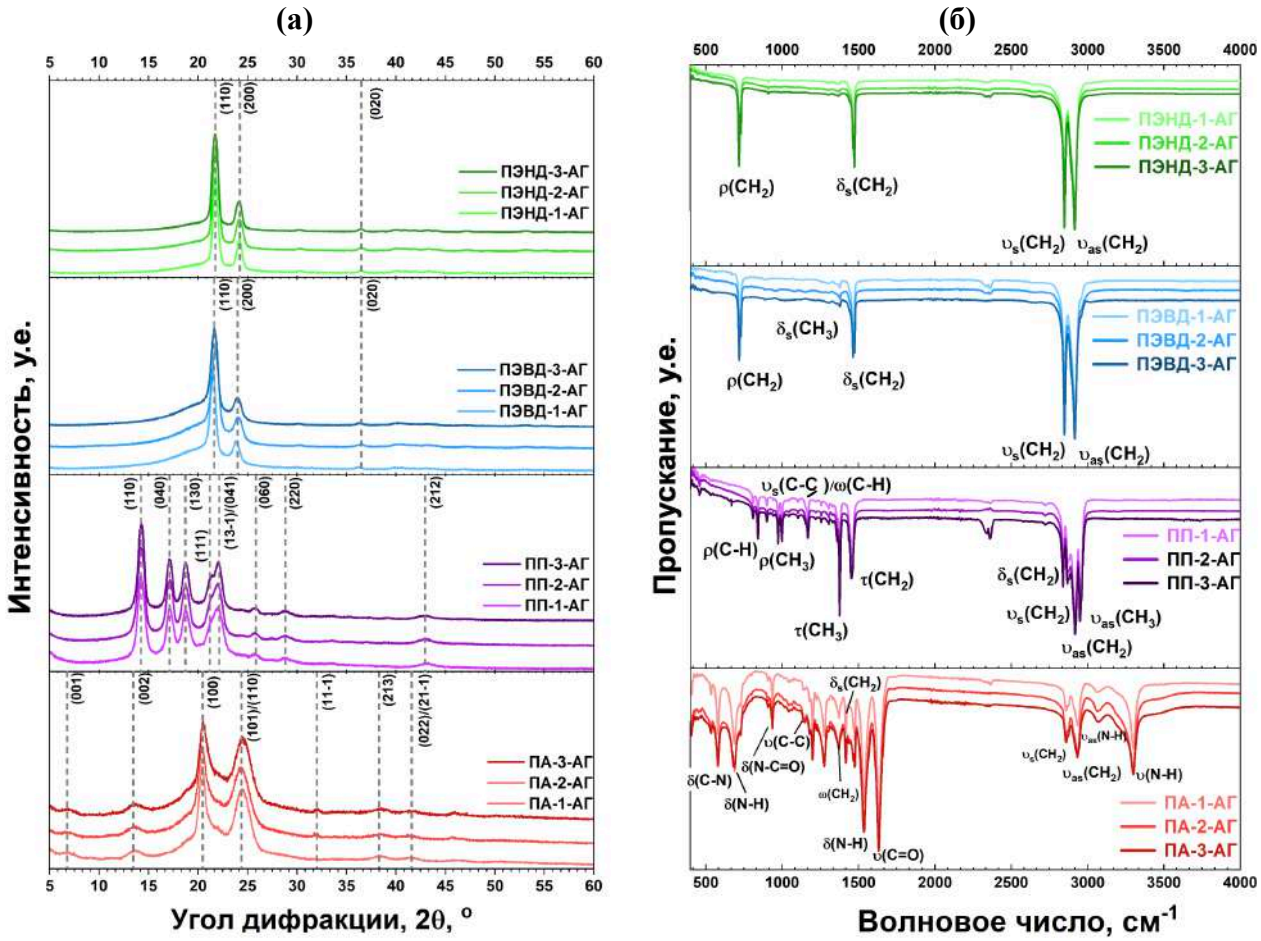


Рисунок 77. Рентгеновские дифрактограммы (а) и ИК-спектры (б) аэрогелей на основе синтетических полимеров (ПА, ПП, ПЭВД и ПЭНД).

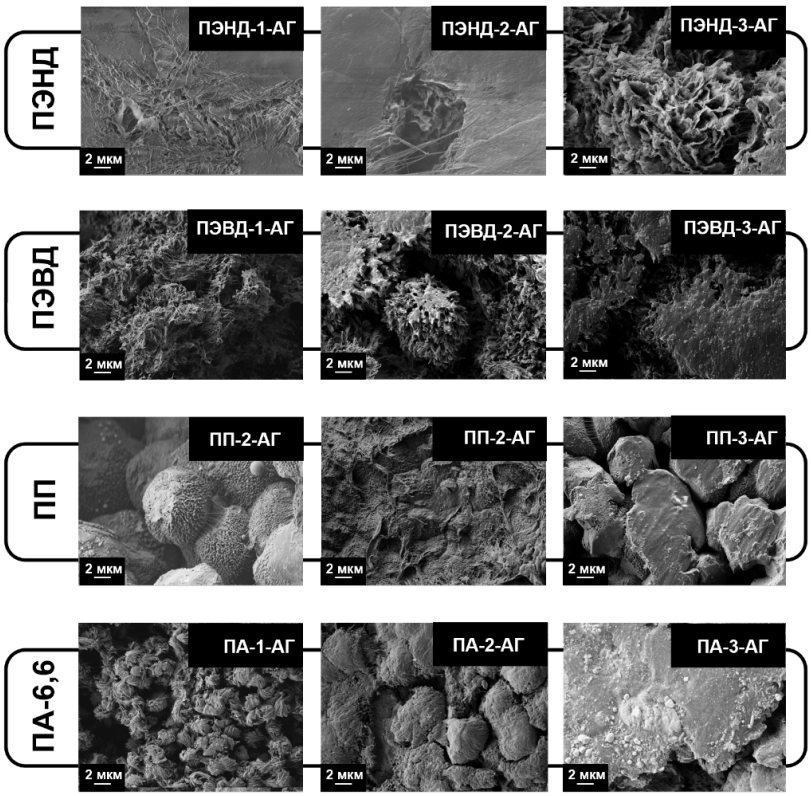


Рисунок 78. Микрофотографии РЭМ аэрогелей на основе синтетических полимеров (ПА, ПЭВД, ПЭНД и ПП).

Изотермы адсорбции-десорбции азота (рис. 79, а) удалось получить лишь для аэрогелей ПП и ПА, аэрогели ПЭВД и ПЭНД показывали величину сорбции N_2 меньше предела обнаружения во всем диапазоне парциальных давлений. Это может свидетельствовать о присутствии в аэрогелях ПЭВД и ПЭНД исключительно макропор. Все изотермы аэрогелей ПА и ПП относились к типу IV по ИЮПАК, типичному для мезопористых материалов. Аэрогели ПП при этом отличались более высокими значениями объема сорбции N_2 во всем диапазоне P/P_0, чем аэрогели ПА. На изотермах адсорбции для аэрогелей ПП-1-АГ и ПП-2-АГ присуствовал гистерезис H1-типа, характерный для пористых образцов с узким распределением пор по размерам. Изотерма адсорбции для образца ПП-3-АГ характеризовалась гестерезисом типа H2(b), соответствующий наличию бутылкообразных пор. Изотермы всех аэрогелей на основе ПА характеризовались гистерезисом H3-типа, который свидетельствует о капиллярной конденсации в щелевидных порах, образованных агрегатами пластинчатой формы. Распределения пор по размерам для аэрогелей ПП и ПА (рис. 79, б,в. табл. 38), показали практически полное отсутствие микропор и малых мезопор (<4 нм). Аэрогели ПП имели существенно меньший средний диаметр пор (40–50 нм), чем аэрогели ПА (85–100 нм). Все аэрогели ПА и ПП характеризовались значительным кумулятивным объемом пор (0.2–1.1 $см^3/г$), который был существенно выше для ионогелей с малым (1 г/10 мл) содержанием полимера в исходном растворе.

Таблица 38. Текстурные характеристики аэрогелей полипропилена и полиамида 6,6

Полимер	ПП			ПА		
Содержание полимера в исходном растворе *C*, г/10 мл	1	2	3	1	2	3
Кумулятивный объем пор, V_{BJH}, $см^3/г$	0.867	0.594	0.657	1.117	0.214	0.224
Средний диаметр пор, D_{BJH}, нм	46	42	50	85	108	93
Максимум БДХ распределения пор по размерам, D_{max}, нм	13	8	8	22	23	22

Таким образом, получены и охарактеризованы полимерные аэрогели полиолефинов (ПЭНД, ПЭВД и ПП) и полиамида 6,6, отличающиеся высокой пористостью. Содержание полимера в исходном растворе, *C*, определяло микроструктуру и пористость получаемых аэрогелей. Полученные аэрогели были пропитаны ионной жидкостью Aliquat 336 для получения соответствующих ионогелей.

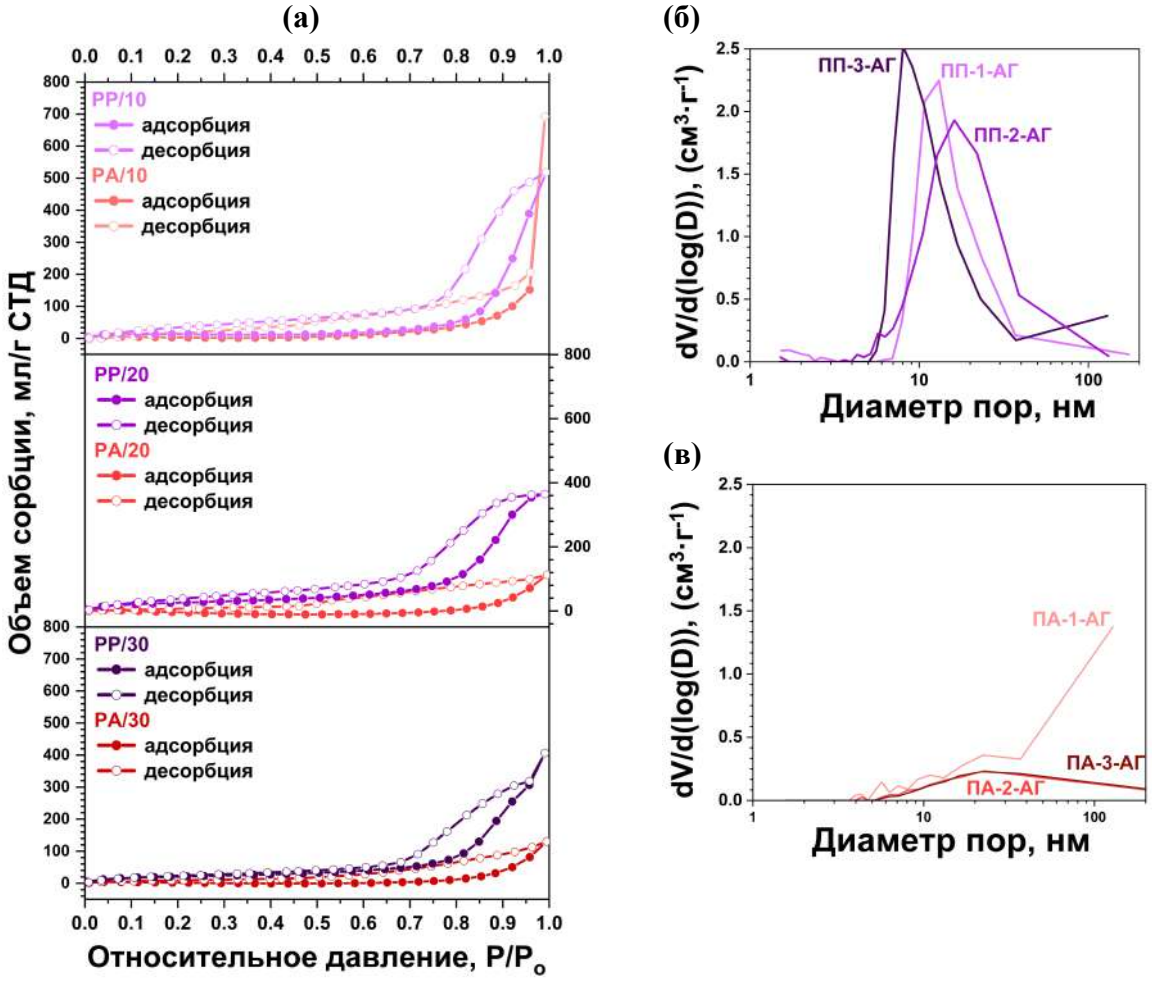


Рисунок 79. (**а**) Изотермы низкотемпературной адсорбции азота и (**б**,**в**) БДХ распределения пор по размеру для полимерных аэрогелей на основе полипропилена и поламида 6,6.

4.6.2. Получение полимерных ионогелей

Для получения полимерных ионогелей соответствующие аэрогели помещали на ночь в избыток Aliquat 336 . Высокая механическая прочность монолитных аэрогелей во всех случаях позволила провести их пропитку без нарушения монолитности. В ходе пропитки объём ионогелей увеличивался относительно аэрогелей, особенно для ионогелей на основе ПП и ПА. Сорбционная ёмкость аэрогелей по отношению к ИЖ (рис. 80) была достаточно высока и составляла 1–7 $г_{ИЖ}/г_{полимера}$. Сорбционная ёмкость была максимальна (до 7 г/г) для аэрогелей ПП и ПА, отличавшихся наибольшей пористостью (табл. 36). Для разных аэрогелей на основе одного и того же полимера сорбционная ёмкость была выше для материалов с большей пористостью (полученных из разбавленных растворов, C = 1 г/10 мл). По нашим оценкам, ионная жидкость занимала 44–97% от объемной пористости аэрогелей (без учёта расширения образцов в ходе пропитки). Утечки ионной жидкости из образцов не наблюдалось после 1 месяца хранения.

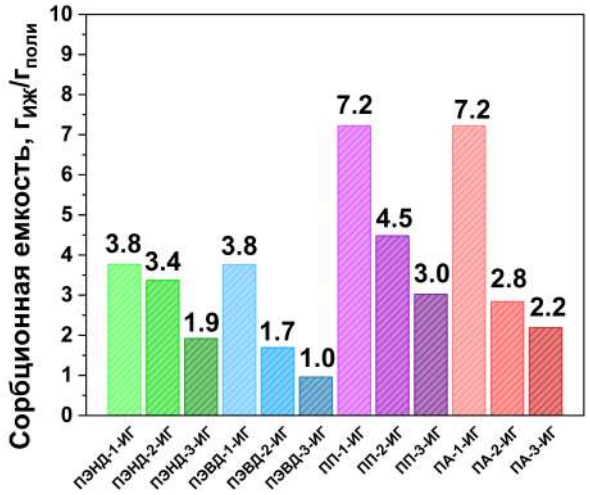


Рисунок 80. Сорбционная ёмкость полимерных аэрогелей на основе ПЭВД, ПЭНД, ПП и ПА по отношению к Aliquat 336.

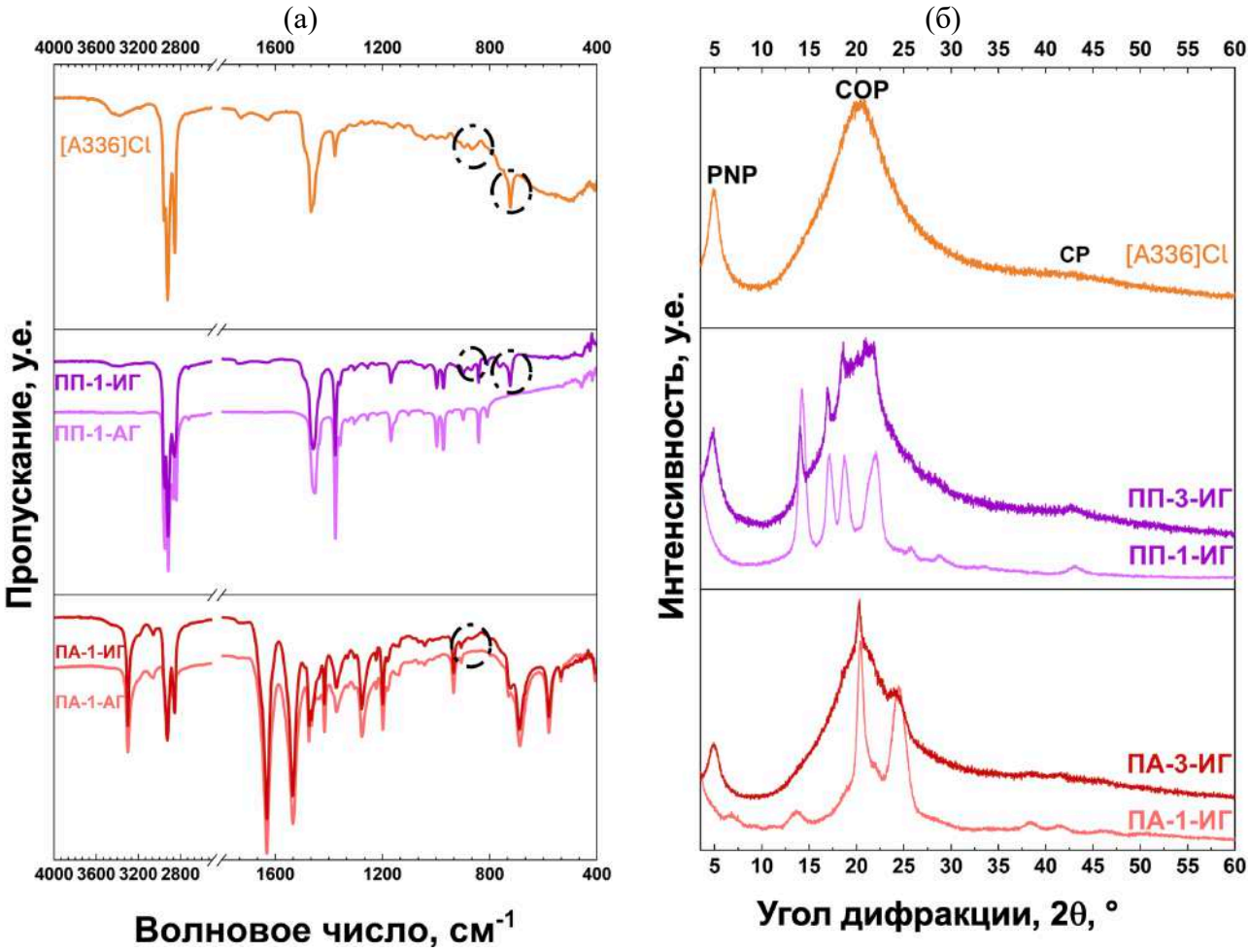


Рисунок 81. (**а**) ИК-спектры (пунктирными линиями выделены полосы колебаний ИЖ) и (**б**) дифрактограммы Aliquat 336 и полимерных ионогелей [A336]Cl@ПП и [A336]Cl@ПА.

В ИК-спектрах ионогелей (рис. 81, а) полосы колебаний Aliquat 336 сильно перекрывались с полосами колебаний полимеров. Подтвердить присутствие ИЖ в ионогелях удалось по полосам при 722 $см^{-1}$ (деформационные $-(CH_2)_n-$) и 865 $см^{-1}$ ($\rho(CH_3)$) (см. раздел 4.5.3).

Дифрактограмма ИЖ Aliquat 336 (рис. 81, б) типична для ионных жидкостей и содержит три гало, соответствующих упорядочению разноименных зарядов (CP, 2.5 Å), одноименных зарядов (COP, 4.3 Å) и полярно-аполярному упорядочению (PNP, 18 Å). (см. раздел 2.1.4.). Дифрактограммы ионогелей представляли собой комбинацию дифрактограмм ИЖ и полимерных аэрогелей (рис. 77). Анализ дифрактограмм показал, что положение гало PNP для ионогелей смещено в область меньших углов (соответствующих d = 18.0–19.1 Å) относительно значения для индивидуальной ИЖ (d = 18.1 Å) (рис. 82, б). При этом более сильное смещение было характерно для дифрактограмм ионогелей, полученных из разбавленных растворов полимеров (1 г/10 мл). Увеличения радиуса полярно-аполярных корреляций ИЖ в составе ионогелей можно интерпретировать как проявление эффектов пространственного ограничения.

4.6.3. Экстракция железа (III) полимерными ионогелями

Результаты экспериментальной оценки экстракционных свойств полимерных ионогелей по отношению к железу(III) представлены на рис. 82, а. Продолжительность стадии экстракции составляла 3 сут, отношение ИЖ:Fe было постоянным для всех ионогелей, объём экстракционного раствора был в ~3 раза больше, чем для экстракционных экспериментов с ионогелями на основе SiO_2, описанных в разделе 4.5.2. Все ионогели оказались способны экстрагировать железо из водного раствора, однако эффективность экстракции для различных ионогелей различалась очень значительно, находясь в диапазоне 9–48%, при этом эффективность экстракции для индивидуальной Aliquat 336 составляла 41%. Неожиданным образом эффективность экстракции для ионогелей с гидрофильной матрицей (ПА) являлась наименьшей, хотя от них ожидали наименьших диффузионных ограничений в ходе экстракции. Наибольшую эффективность экстракции показали ионогели на основе ПП, для которых была характерна наибольшая сорбционная емкость по отношению к Aliquat 336. При этом ионогели на основе полиолефинов, полученные из растворов с меньшим содержанием полимера, то есть обладающие более высокой пористостью, показали меньшую эффективность экстракции. Так, эффективность экстракции для ионогелей ПЭВД-1-ИГ и ПЭВД-3-ИГ составила 13 и 38%, соответственно.

Примечательно, что в результате экстракции величина корреляционного радиуса PNP (рис 82, б) для индивидуальной Aliquat 336 уменьшалась от 18.0 до 16.9 Å, что может быть связано с меньшей плотностью заряда для иона $[FeCl_4]^-$ по сравнению с Cl^-. Для всех ионогелей также происходило уменьшение длины полярно-аполярных корреляций от 18.0–19.1 Å до 16.2–17.7 Å, что косвенно подтверждает изменение химического состава ионной жидкости, находящейся в иммобилизованном состоянии.

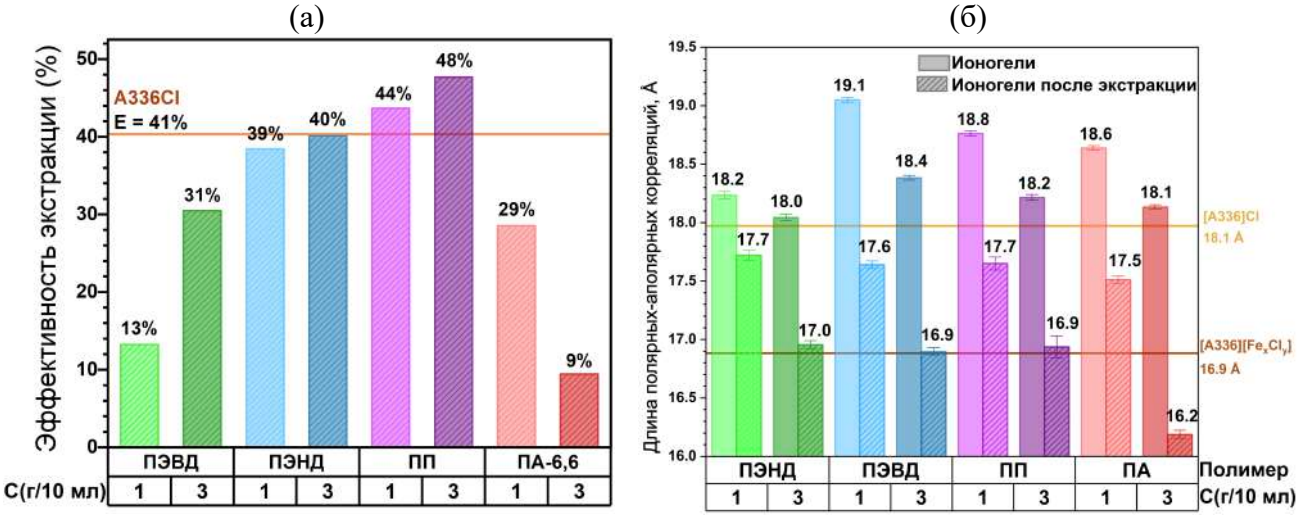


Рисунок 82. Эффективность экстракции железа (III) полимерными ионогелями (а), положение пика полярных аполярных корреляций Aliquat 336 в ионогелях до и после экстракции железа (б).

Для анализа кинетики экстракции с использованием полимерных ионогелей были выбраны ионогели на основе гидрофобного ПП (образцы ПП-1-ИГ и ПП-3-ИГ), а также, в качестве образца сравнения, ионогель на основе гидрофильного полиамида (ПА-1-ИГ). Кинетика экстракции железа всеми ионогелями подчинялась модели псевдо-второго порядка (уравнение 16, рис. 83, табл. 39), которая была использована выше для описания кинетических экспериментов с участием монолитных ионогелей (см. раздел 4.5.6.). Было показано, что состав твердофазной матрицы ионогеля значительно влиял на процесс экстракции железа (III). Через 1 сутки эксперимента все три ионогеля показывали примерно одинаковую эффективность экстракции (~17%). Однако затем кривая экстракции для ионогелей ПА-1-ИГ и ПП-1-ИГ вышла на плато, а для ионогеля ПП-3-ИГ экстракция продолжилась до величины эффективности 45% (через 3 сут). Ионогель на основе гидрофильного полиамида 6,6 (ПА-1-ИГ) показал высокую скорость экстракции (k_2 = 2.5×10^{-2} г$_{ИЖ}$·г$_{Fe}^{-1}$·с$^{-1}$), которая была примерно на порядок больше, чем для ионогелей на основе полипропилена (k_2 = (0.1÷2)×10^{-3} г$_{ИЖ}$·г$_{Fe}^{-1}$·с$^{-1}$) и диоксида кремния (k_2 = (2÷3)×10^{-3} г$_{ИЖ}$·г$_{Fe}^{-1}$·с$^{-1}$; см. раздел 4.5.6.). Для ПА-1-ИГ предельная экстракция была невысока, и составила лишь q_e = 18 мг$_{Fe}$·г$_{ИЖ}^{-1}$ (для ионогелей на основе SiO_2 q_e = 42–43 мг$_{Fe}$·г$_{ИЖ}^{-1}$). Кинетические параметры экстракции для ионогеля ПП-1-ИГ (k_2 = 2×10^{-3} г$_{ИЖ}$·г$_{Fe}^{-1}$·с$^{-1}$, q_e =20 мг$_{Fe}$·г$_{ИЖ}^{-1}$) были наиболее близки к кинетическим параметрам ионогелей [A336]Cl@SiO_2 (раздел 4.5.6.).

Ионогель ПП-3-ИГ показал минимальную скорость экстракции (k_2 = 0.12×10^{-3} г$_{ИЖ}$·г$_{Fe}^{-1}$·с$^{-1}$), но при этом – максимальную среди всех полученных в работе ионогелей величину предельной экстракции q_e = 60 мг$_{Fe}$·г$_{ИЖ}^{-1}$. Низкая скорость экстракции, по-видимому, объясняется крайне медленной диффузией ионов железа из водного раствора в ионогель с супергидрофобной матрицей (θ_c=154 ± 1°), а высокая предельная экстракция связана

с большим количеством макропор в структуре твердой фазы ионогеля и высоким содержанием ИЖ. Отметим, что для ИЖ в составе ионогеля ПП-3-ИГ длина полярно-аполярных корреляций соответствовала индивидуальной ИЖ (16.9 Å, рис. 82, б).

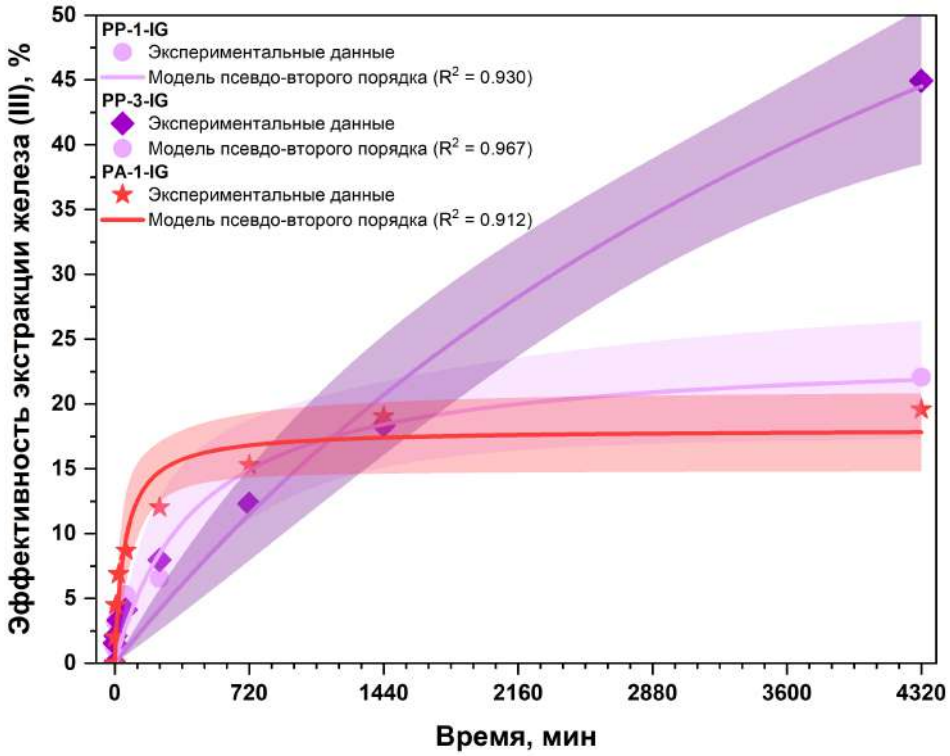


Рисунок 83. Кинетические кривые экстракции железа (III) ионогелями Aliquat 336 на основе синтетических полимеров (цветные области – 95% доверительный интервал).

Таблица 39. Кинетические параметры экстракции железа (III) ионогелями на основе Aliquat 336 и ПП или ПА

Образец	Константа скорости, $k_2, 10^3 \times \frac{г_{A336Cl}}{г_{Fe} \cdot с}$	Предельная экстракция Fe, q_e, $\frac{г_{Fe}}{г_{A336Cl}}$	R^2
ПП-1-ИГ	2.1 ± 1.2	0.023 ± 0.003	0.930
ПП-3-ИГ	0.12 ± 0.07	0.060 ± 0.011	0.952
ПА-1-ИГ	24.9 ± 1.1	0.018 ± 0.001	0.922

ИК-спектры ионогелей после экстракции практически не отличались от ИК-спектров ионогелей до экстракции (рис. 82 а). Сопоставление интенсивностей полос колебаний ионной жидкости до и после экстракции (табл. 40) показало незначительную (0–9%) потерю ионной жидкости образцами в ходе экстракционного эксперимента. Эта потеря значительно меньше величин (53–99%), указанных в разделе 4.4. для ионогелей на основе ПЭВД и ПА и имидазолиевых ИЖ, что, по-видимому связано с намного меньшим (в ~20–25 раз) объёмом жидкой фазы, использованной при экстракции, чем в экспериментах по оценке стабильности ионогелей в воде.

Таблица 40. Отношение интенсивности полос колебаний ИЖ и полимера в ИК-спектрах для ионогелей Aliquat 336 на полимерной основе до и после экстракции железа (III)

Образец	I(полимер)/I([A336]Cl)		$I([A336]Cl_{до})/I([A336]Cl_{после})$
	До экстракции	После экстракции	
ПП-1-ИГ	0.877	0.883	1.00
ПП-3-ИГ	0.884	0.852	0.96
ПА-1-ИГ	0.755	0.725	0.96
ПА-3-ИГ	0.796	0.726	0.91

Спектры диффузного отражения в УФ-видимой области для ионогелей после экстракции (рис. 84, а) содержали полосы при 534, 615, 684 и 729 нм, соответствующие электронным переходам в $[FeCl_4]^-$ анионе [501] (см. раздел 4.5.4.). Этот результат подтверждает механизм экстракции железа полимерными ионогелями через формирование комплекса $[A336][FeCl_4]$ (уравнение 18).

Наиболее важно, что в КР-спектрах (рис. 84, б) всех ионогелей после экстракции присутствовали только полосы ионной жидкости и полимера, а также единственная полоса при 333 $см^{-1}$, соответствующая комплексу $[FeCl_4]^-$ (см. раздел 4.5.4.) [485]. При этом в КР-спектрах ионогелей после экстракции отсутствовали полосы при 185 $см^{-1}$, 264 $см^{-1}$ и 288 $см^{-1}$, соответствующие комплексу $[Fe_2Cl_7]^-$ и восстановленным формам железа [503]. Это свидетельствует о том, что при экстракции ионов железа полимерными ионогелями в них не протекают побочные процессы, аналогичные тем, что приводили к снижению экстракционных свойств ионогелей $Aliquat336@SiO_2$ (см. раздел 4.5.7.).

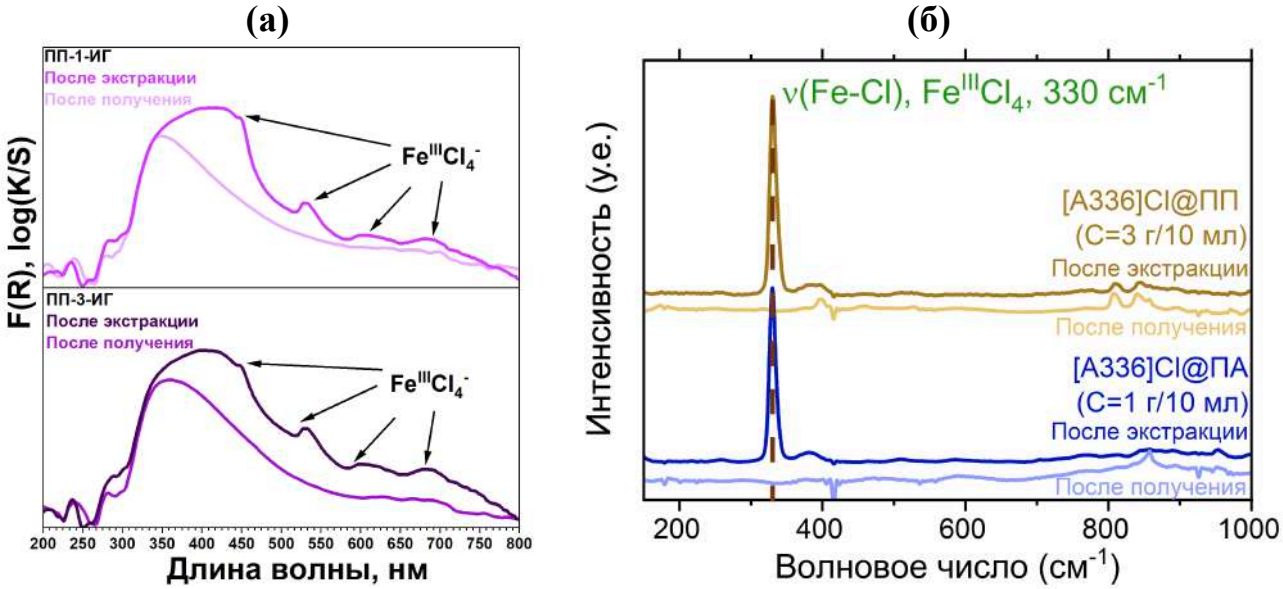


Рисунок 84. Спектры диффузного отражения (**а**) и КР-спектры (**б**) ионогелей на основе Aliquat 336 и синтетических полимеров (ПА и ПП) до и после выдерживания в растворе Fe(III).

4.6.4. Заключение к разделу

Получены ионогели на основе Aliquat 336 и синтетических полимеров путем пропитки ионной жидкостью аэрогелей полиолефинов (полиэтилена высокого и низкого давления и полипропилена) и полиамида 6,6. Полученные аэрогели отличались высокой сорбционной ёмкостью по отношению к ионной жидкости (1–7 г/г). Ионогели оказались эффективными экстрагентами железа (III) из водных растворов, обеспечивая эффективность экстракции железа до 48% в условиях эксперимента при эффективности экстракции для индивидуальной ИЖ – 41%. Кинетические параметры процесса экстракции ионов железа полимерными ионогелями были сопоставимы с параметрами экстракции ионогелей на основе оксида кремни. Показано, что железо (III) экстрагируется полимерными ионогелями только в форме ионов $[FeCl_4]^-$.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработаны физико-химические основы направленного синтеза ионогелей на основе нанопористых твердофазных матриц диоксида кремния и синтетических полимеров, а также имидазолиевых и аммониевых ионных жидкостей, определены особенности состава, структуры и свойств ионогелей, получаемых с использованием различных синтетических подходов.

Изучены различия в физико-химических свойствах тетрафторобората 1-метил-3-октилимидазолия в индивидуальном состоянии и при иммобилизации в матрице пирогенного мезопористого диоксида кремния. Показано, что при такой иммобилизации происходит смещение полос поглощения в ИК-спектрах и сигнала в ЯМР-спектрах тетрафтороборат-аниона в составе ионной жидкости, что наиболее вероятно вызвано специфической адсорбцией этого аниона на поверхности диоксида кремния. Впервые обнаружено систематичесое изменение длины корреляций анион-алкил-анион, соответствующих полярному–аполярному упорядочению в структуре ионной жидкости, до ~20% (на 4 Å) в зависимости от содержания ионной жидкости в ионогеле.

Проведено сравнительное исследование методов синтеза ионогелей на основе диоксида кремния: гелирования в присутствии ионной жидкости и пропитки лиогелей и аэрогелей ионной жидкостью. Обнаружено, что метод гелирования в присутствии ионной жидкости приводит к лучшей воспроизводимостью физических свойств получаемых ионогелей, чем методы пропитки. Показано, что гелирование в среде ионной жидкости приводит к формированию иной микроструктуры твердой фазы диоксида кремния, чем гелирование в водно-спиртовой среде. Различия в микроструктуре твердой фазы обусловливали различия в проявлении эффектов пространственного ограничения ионной жидкости и значительное различие функциональных свойств (например, изменение электропроводности на 80%) для ионогелей, получаемых различными способами.

Разработан метод анализа стабильности ионогелей в водной среде, основанный на непрерывном измерении электропроводности водной фазы, в которую погружен ионогель. Разработанный метод был независимо валидирован высокоэффективной жидкостной хроматографией, определены его основные погрешности. Проведен анализ влияния основных параметров синтеза на стабильность в водной среде ионогелей на основе диоксида кремния и синтетических полимеров, позволяющий рационально конструировать более стабильные в водной среде ионогели.

Получены новые экстрагенты железа (III) из водных растворов, представляющие собой ионогели на основе диоксида кремния и коммерческого экстрагента Aliquat 336. Определено влияние основных характеристик ионогелей (содержания ионной жидкости и состава твердой

фазы) на эффективность процессов экстракции и реэкстракции. Показано, что экстракция ионогелями протекает по более сложному механизму, чем экстракция ионной жидкостью Aliquat336, а именно происходит формирование комплексов [A336][Fe_2Cl_7] и связывание ионов железа твердой фазой ионогеля. Показана возможность восстановления ионов железа при реализации экстракционных процессов с участием ионогелей. Предложен метод регенерации ионогелей, заключающийся в их выдерживании в водной среде в присутствии хлорид-ионов. При использовании в качестве экстрагентов ионогелей на основе Aliquat 336 и инертных синтетических полимеров (полиамид 6,6 и полиолефины) указанные выше побочные процессы не происходят.

Полученные результаты представляют фундаментальный интерес для химического конструирования ионогелей с заданными функциональными свойствами в т.ч. за счет направленного изменения структуры твердой фазы и выбора ионной жидкости. Проведенная работа имеет практическое значение для экстракционных технологий, гидрометаллургии и переработки полезных ископаемых и отходов промышленности, поскольку твердо-жидкофазная экстракция материалами на основе ионогелей позволяет устранить ряд недостатков, присущих жидкофазной экстракции ионными жидкостями.

6. ВЫВОДЫ

1. Получены ионогели на основе твердофазных матриц – нанопористых диоксида кремния или синтетических полимеров (полиамида 6,6 и полиолефинов) – и имидазолиевых или аммониевых ионных жидкостей. Установлены корреляции между составом и структурой ионогелей и их эксплуатационными характеристиками, в том числе стабильностью в водной среде и экстракционными свойствами (эффективностью и скоростью экстракции и реэкстракции железа(III) из водных растворов).

2. Впервые сопоставлены физико-химические свойства и структура ионогелей на основе диоксида кремния и бис(трифторметилсульфонил)имида 3-метил-1-октилимидазолия, полученных с использованием различных подходов. Установлено, что золь-гель метод обеспечивает наиболее высокую воспроизводимость характеристик материалов. Ионогели, синтезированные золь-гель методом, характеризовались наименьшим искажением структуры ионной жидкости, иммобилизованной в нанопористом твердофазном носителе, и более низкой ионной подвижностью по сравнению с ионогелями, полученными методом пропитки (ионная проводимость 1,9 и 3,4 мкСм·см$^{-1}$, соответственно).

3. Впервые показано, что в ионогелях на основе пирогенного диоксида кремния и тетрафторобората 1-метил-3-октилимидазолия наблюдается существенное искажение структуры ионной жидкости, проявляющееся в систематическом уменьшении длины полярных-аполярных корреляций (ξ_{PNP}) от 2,6 нм до 2,2 нм при увеличении содержания ионной жидкости в ионогеле от 28 до 80 мол.%. Обнаруженное изменение величины параметра ξ_{PNP} является рекордно высоким среди известных ионогелей и вызвано химическим взаимодействием ионной жидкости с поверхностью диоксида кремния.

4. Предложен и апробирован метод анализа стабильности ионогелей при контакте с водной фазой, основанный на проведении непрерывных кондуктометрических измерений. Впервые в рамках единого подхода проведен сравнительный анализ скорости и степени высвобождения водорастворимых компонентов из ионогелей различного состава и структуры. Выявленные закономерности позволили определить условия получения материалов с меньшей предельной степенью высвобождения ионных жидкостей – до ~15% из ионогелей на основе диоксида кремния, и до ~50% из ионогелей на основе нанопористого полиэтилена (за 1 сутки).

5. Установлены особенности процесса экстракции железа (III) из водных растворов ионогелями на основе ионной жидкости Aliquat 336 и нанопористого диоксида кремния. Показано, что экстракция ионов железа (III) ионогелями происходит в форме ионов $FeCl_4^-$, $Fe_2Cl_7^-$ и $FeCl_3^-$, тогда как при экстракции индивидуальным Aliquat 336 железо экстрагируется только в

форме ионов $FeCl_4^-$. Выявлено, что в ходе экстракции ионогелями происходит химическое связывание ионов железа твердофазной кремнийоксидной матрицей. Установлены корреляции между эффективностью экстракции (57–70%) и реэкстракции (22–61%) железа(III) и химическим составом ионогелей (содержанием ионной жидкости и гидрофобностью матрицы).

6. Разработан новый подход к получению ионогелей на основе химически инертных нанопористых полимеров (полиамид 6,6 и полиолефины) путем пропитки ионными жидкостями. Показано, что механизм экстракции железа(III) из водных растворов ионогелями на основе синтетических полимеров и ионной жидкости Aliquat 336 включает в себя формирование только ионов $FeCl_4^-$ при удержании ионогелем в ходе экстракционного эксперимента >90% ионной жидкости.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

БДХ – модель Барретта-Джойнера-Халенды

БЭТ – модель Брунаэура-Эммета-Теллера

ВЭЖХ – высокоэффективная жидкостная хроматография

$Д_2$ЭГФК – ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота

ДМАА – N,N-диметилацетамид

ДР – теория объемного заоплнения микропор Дубинина-Радушкевича

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ДТА – дифффференциальнаый термический анализ

ДТГ – дифференциальная термическая гравиметрия

ИЖ – ионная жидкость (ионные жидкости)

КР – комбинационное рассеяние

МТМС – метилтриметоксисилан

МУРР – малоугловое рассеяние рентгеновского излучения

МУРН – малоугловое рассеяние нейтронов

ПА – полиамид 6,6

ПЭВД – полиэтилен высокого давления

ПЭНД – полиэтилен низкого давления

ПП – полипропилен

РФА – рентгенофазовый анализ

РФлА – рентгенофлуоресцентный анализ

РЭМ – растровая электронная микроскопия

СДО – спектроскопия диффузного отражения

ССК – сульфосалициловая кислота

ТГА – термогравиметрический анализ

ТМОС – тетраметоксисилан

ЯМР – ядерный магнитный резонанс

$\alpha(x)$ – степень высвобождения ионной жидкости за x часов.

Aliquat 336 – хлорид метилтри(октил/децил) аммония

ChCl – хлорид холина

C_nMIm – 1-алкил-3-метилимидазолий (катион)

C_nPy – 1-алкилпиридиний (катион)

СР – упорядочение ближайших ионов в струтуре ИЖ (катион-анион)

СОР – упорядочение ионов с различным зарядом в струтуре ИЖ (катион-анион-катион и анион-катион-анион)

Cyphos 101 – хлорид тригексил(тетрадецил)фосфония

Cyphos 104 – бис(2,4,4-триметилпентил)фосфинат тригексил(тетрадецил)фосфония

Cyanex 272 – бис-(2,4,4-триметилпентил)фосфиновая кислота

DCA – дицианимид-анион

E[%] – эффективность экстракции

DES – deep-eutectic solvent, глубокий эвтектический растворитель

FWHM – ширина пика на полувысоте (full width at half-maximum)

ICP-OES – оптическая эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой

Im – имидазолий (катион)

LD_{50} – полулетальная доза

OTF – трифторметилсульфонил (анион)

Pyr – пиридиний (катион)

PNP – пик полярно-аполярного упорядочения в струтуре ИЖ

R[%] – эффективность извлечения за 1 цикл

RE[%] – эффективность реэкстракции

SIL – supported ionic liquid, химически-иммобилизованная ионная жидкость

$t_{0.1}$, $t_{0.5}$ и $t_{0.9}$ – времена высвобождения из образца 10, 50 и 90% ионной жидкости, соответственно

TFSI – бис(трифторметилсульфонил)имид (анион)

TSIL – task-specific ionic liquid, целеспецифичная ионная жидкость

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Earle, M. J. Ionic liquids. Green solvents for the future / M. J. Earle, K. R. Seddon // Pure and Applied Chemistry. – 2000. – Vol. 72. – № 7. – P. 1391-1398.
2. Singh, S. K. Ionic liquids synthesis and applications: An overview / S. K. Singh, A. W. Savoy // Journal of Molecular Liquids. – 2020. – Vol. 297. – P. 112038.
3. Welton, T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis / T. Welton // Chemical Reviews. – 1999. – Vol. 99. – № 8. – P. 2071-2084.
4. Plechkova, N. V. Applications of ionic liquids in the chemical industry / N. V. Plechkova, K. R. Seddon // Chem. Soc. Rev. – 2008. – Vol. 37. – № 1. – P. 123-150.
5. Fedorov, M. V. Ionic Liquids at Electrified Interfaces / M. V. Fedorov, A. A. Kornyshev // Chemical Reviews. – 2014. – Vol. 114. – № 5. – P. 2978-3036.
6. Gabriel, S. Ueber einige Abkömmlinge des Propylamins / S. Gabriel, J. Weiner // Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft. – 1888. – Vol. 21. – № 2. – P. 2669-2679.
7. Вальден, П. Bull. Acad. Imper. Sci. St. Petersbourg, 1914, 8, 405–422. / П. Вальден // Известия Императорской Санкт-Петербургской академии наук. – 1914. –Т. 8. – С. 405-422.
8. Gale, R. J. Raman spectra of molten aluminum chloride: 1-butylpyridinium chloride systems at ambient temperatures / R. J. Gale, B. Gilbert, R. A. Osteryoung // Inorganic Chemistry. – 1978. – Vol. 17. – № 10. – P. 2728-2729.
9. An Electrochemical Scrutiny of Organometallic Iron Complexes and Hexamethylbenzene in a Room Temperature Molten Salt / H. Li Chum, V. R. Koch, L. L. Miller, R. A. Osteryoung // Journal of the American Chemical Society. – 1975. – Vol. 97. – № 11.
10. Dialkylimidazolium chloroaluminate melts: a new class of room-temperature ionic liquids for electrochemistry, spectroscopy and synthesis / J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey // Inorganic Chemistry. – 1982. – Vol. 21. – № 3. – P. 1263-1264.
11. Wilkes, John S.; Hussey, C. L. Selection of Cations for Ambient Temperature Chloroaluminate Molten Salts Using MNDO Molecular Orbital Calculations / C. L. Wilkes, John S.; Hussey. – Frank J Ceiler Research Lab United States Air Force Academy Co, 1982.
12. Wilkes, J. S. Air and water stable 1-ethyl-3-methylimidazolium based ionic liquids / J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko // Journal of the Chemical Society, Chemical Communications. – 1992. – № 13. – P. 965.
13. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts / P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou [et al.] // Inorganic Chemistry. – 1996. – Vol. 35. – № 5. – P. 1168-1178.
14. Werner, S. Ionic Liquids in Chemical Engineering / S. Werner, M. Haumann, P. Wasserscheid // Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering. – 2010. – Vol. 1. – № 1. – P. 203-230.

15. Holbrey, J. D. The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals / J. D. Holbrey, K. R. Seddon // Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions. – 1999. – № 13. – P. 2133-2140.
16. Designing Ionic Liquids: Imidazolium Melts with Inert Carborane Anions / A. S. Larsen, J. D. Holbrey, F. S. Tham, C. A. Reed // Journal of the American Chemical Society. – 2000. – Vol. 122. – № 30. – P. 7264-7272.
17. Carda–Broch, S. Solvent properties of the 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate ionic liquid / S. Carda–Broch, A. Berthod, D. W. Armstrong // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2003. – Vol. 375. – № 2. – P. 191-199.
18. Rooney, D. Thermophysical Properties of Ionic Liquids / D. Rooney, J. Jacquemin, R. Gardas. – 2009. – P. 185-212.
19. Xu, C. Thermal Stability of Ionic Liquids: Current Status and Prospects for Future Development / C. Xu, Z. Cheng // Processes. – 2021. – Vol. 9. – № 2. – P. 337.
20. Quantification of the impact of water as an impurity on standard physico-chemical properties of ionic liquids / J.-M. Andanson, X. Meng, M. Traïkia, P. Husson // The Journal of Chemical Thermodynamics. – 2016. – Vol. 94. – P. 169-176.
21. A Review of the State of the Art on Ionic Liquids and Their Physical Properties During Heat Transfer / K. Dutkowski, M. Kruzel, M. Smuga-Kogut, M. Walczak // Energies. – 2025. – Vol. 18. – № 15. – P. 4053.
22. Ionic Liquids Further Uncoiled / eds. N. V. Plechkova, K. R. Seddon. – Wiley, 2014.
23. A physicochemical investigation of ionic liquid mixtures / M. T. Clough, C. R. Crick, J. Gräsvik [et al.] // Chemical Science. – 2015. – Vol. 6. – № 2. – P. 1101-1114.
24. Application of Ionic Liquids in Electrochemistry—Recent Advances / G. A. O. Tiago, I. A. S. Matias, A. P. C. Ribeiro, L. M. D. R. S. Martins // Molecules. – 2020. – Vol. 25. – № 24. – P. 5812.
25. Harris, K. R. On the Use of the Angell–Walden Equation To Determine the “Ionicity” of Molten Salts and Ionic Liquids / K. R. Harris // The Journal of Physical Chemistry B. – 2019. – Vol. 123. – № 32. – P. 7014-7023.
26. Highly efficient, one-pot, solvent-free synthesis of 2,4,6-triarylpyridines using a Brønsted-acidic ionic liquid as reusable catalyst / A. Davoodnia, M. Bakavoli, R. Moloudi [et al.] // Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly. – 2010. – Vol. 141. – № 8. – P. 867-870.
27. Greaves, T. L. Protic Ionic Liquids: Properties and Applications / T. L. Greaves, C. J. Drummond // Chemical Reviews. – 2008. – Vol. 108. – № 1. – P. 206-237.
28. Influence of the anion on the electrical conductivity and glass formation of 1-butyl-3-methylimidazolium ionic liquids / J. Leys, R. N. Rajesh, P. C. Menon [et al.] // The Journal of Chemical Physics. – 2010. – Vol. 133. – № 3.

29. Vapor Pressure Mapping of Ionic Liquids and Low-Volatility Fluids Using Graded Isothermal Thermogravimetric Analysis / S. Ravula, N. E. Larm, M. A. Mottaleb [et al.] // ChemEngineering. – 2019. – Vol. 3. – № 2. – P. 42.
30. Iwasaki, K. Transparent Gelation of Ionic Liquids Trapped in Silicone Microcup Structures under Scanning Electron Microscopy / K. Iwasaki, M. Okoshi // Gels. – 2023. – Vol. 9. – № 3. – P. 179.
31. Kashin, A. S. Direct method for microscale manipulation at liquid-liquid interfaces in ionic liquid media with real-time electron microscopy observation / A. S. Kashin, V. P. Ananikov // Journal of Ionic Liquids. – 2024. – Vol. 4. – № 2. – P. 100116.
32. Rajkhowa S., Singh P.,Sen A., S. J. Handbook of Ionic Liquids: Fundamentals, Applications and Sustainability / S. J. Rajkhowa S., Singh P.,Sen A. – 2024. – 516 p.
33. Poole, C. F. Extraction of organic compounds with room temperature ionic liquids / C. F. Poole, S. K. Poole // Journal of Chromatography A. – 2010. – Vol. 1217. – № 16. – P. 2268-2286.
34. Taokaew, S. Recent Progress in Processing Cellulose Using Ionic Liquids as Solvents / S. Taokaew, W. Kriangkrai // Polysaccharides. – 2022. – Vol. 3. – № 4. – P. 671-691.
35. Dachlan 2014:1. Handbook of Ionic Liquids / Dachlan 2014:1. – 2014. – 22-31 p.
36. On the Chemical Stabilities of Ionic Liquids / S. Sowmiah, V. Srinivasadesikan, M.-C. Tseng, Y.-H. Chu // Molecules. – 2009. – Vol. 14. – № 9. – P. 3780-3813.
37. Explaining Ionic Liquid Water Solubility in Terms of Cation and Anion Hydrophobicity / J. Ranke, A. Othman, P. Fan, A. Müller // International Journal of Molecular Sciences. – 2009. – Vol. 10. – № 3. – P. 1271-1289.
38. Ionic Liquids and Water: Hydrophobicity vs. Hydrophilicity / R. F. Rodrigues, A. A. Freitas, J. N. Canongia Lopes, K. Shimizu // Molecules. – 2021. – Vol. 26. – № 23. – P. 7159.
39. Yee, P. State of Hydrophobic and Hydrophilic Ionic Liquids in Aqueous Solutions: Are the Ions Fully Dissociated? / P. Yee, J. K. Shah, E. J. Maginn // The Journal of Physical Chemistry B. – 2013. – Vol. 117. – № 41. – P. 12556-12566.
40. Properties of some ionic liquids based on 1-methyl-3-octylimidazolium and 4-methyl-N-butylpyridinium cations / N. Papaiconomou1, N. Yakelis, Salminen1, Justin, [et al.]. – Berkeley : Unniversity of California, Berkeley, 2005.
41. Molecular dynamics simulation of the surface tension of aqueous sodium chloride: from dilute to highly supersaturated solutions and molten salt / X. Wang, C. Chen, K. Binder [et al.] // Atmospheric Chemistry and Physics. – 2018. – Vol. 18. – № 23. – P. 17077-17086.
42. Flieger, J. Ionic Liquids Toxicity—Benefits and Threats / J. Flieger, M. Flieger // International Journal of Molecular Sciences. – 2020. – Vol. 21. – № 17. – P. 6267.

43. Ionic Liquids—A Review of Their Toxicity to Living Organisms / A. R. P. Gonçalves, X. Paredes, A. F. Cristino [et al.] // International Journal of Molecular Sciences. – 2021. – Vol. 22. – № 11. – P. 5612.
44. Thuy Pham, T. P. Environmental fate and toxicity of ionic liquids: A review / T. P. Thuy Pham, C.-W. Cho, Y.-S. Yun // Water Research. – 2010. – Vol. 44. – № 2. – P. 352-372.
45. A comprehensive dataset on cytotoxicity of ionic liquids / L. A. Arakelyan, D. M. Arkhipova, M. M. Seitkalieva [et al.] // Scientific Data. – 2024. – Vol. 11. – № 1. – P. 1379.
46. Chen, Y. Revisiting greenness of ionic liquids and deep eutectic solvents / Y. Chen, T. Mu // Green Chemical Engineering. – 2021. – Vol. 2. – № 2. – P. 174-186.
47. Hajipour, A. R. Basic ionic liquids. A short review / A. R. Hajipour, F. Rafiee // Journal of the Iranian Chemical Society. – 2009. – Vol. 6. – № 4. – P. 647-678.
48. Carbene formation upon reactive dissolution of metal oxides in imidazolium ionic liquids / S. Wellens, N. R. Brooks, B. Thijs [et al.] // Dalton Trans. – 2014. – Vol. 43. – № 9. – P. 3443-3452.
49. Gao, Y. The First (Ferrocenylmethyl)imidazolium and (Ferrocenylmethyl)triazolium Room Temperature Ionic Liquids / Y. Gao, B. Twamley, J. M. Shreeve // Inorganic Chemistry. – 2004. – Vol. 43. – № 11. – P. 3406-3412.
50. Magnetic Ionic Liquids: Current Achievements and Future Perspectives with a Focus on Computational Approaches / N. M. Figueiredo, I. V. Voroshylova, E. S. C. Ferreira [et al.] // Chemical Reviews. – 2024. – Vol. 124. – № 6. – P. 3392-3415.
51. Hayashi, S. Discovery of a Magnetic Ionic Liquid [BMim]FeCl4 / S. Hayashi, H. Hamaguchi // Chemistry Letters. – 2004. – Vol. 33. – № 12. – P. 1590-1591.
52. Use of Chiral Ionic Liquids as Solvents for the Enantioselective Photoisomerization of Dibenzobicyclo[2.2.2]octatrienes / J. Ding, V. Desikan, X. Han [et al.] // Organic Letters. – 2005. – Vol. 7. – № 2. – P. 335-337.
53. Synthesis and application of task-specific ionic liquids used as catalysts and/or solvents in organic unit reactions / C. Yue, D. Fang, L. Liu, T.-F. Yi // Journal of Molecular Liquids. – 2011. – Vol. 163. – № 3. – P. 99-121.
54. Carbon capture with ionic liquids: overview and progress / X. Zhang, X. Zhang, H. Dong [et al.] // Energy & Environmental Science. – 2012. – Vol. 5. – № 5. – P. 6668.
55. Neto, B. A. D. Task-Specific Ionic Liquids: Design, Properties, and Applications / B. A. D. Neto, A. A. M. Lapis, R. Y. Souza // Encyclopedia of Ionic Liquids. – Singapore : Springer Nature Singapore, 2022. – P. 1273-1283.
56. Ionophilic Phosphines: Versatile Ligands for Ionic Liquid Biphasic Catalysis / C. S. Consorti, G. L. P. Aydos, G. Ebeling, J. Dupont // Organic Letters. – 2008. – Vol. 10. – № 2. – P. 237-240.

57. Singh, A. Chiral Ionic Liquids: Design, Synthesis and Applications in Asymmetric Organo-Catalysis / A. Singh, H. Kumar Chopra // Current Organic Synthesis. – 2017. – Vol. 14. – № 4. – P. 488-510.
58. Synthesis and properties of switchable polarity ionic liquids based on organic superbases and fluoroalcohols / Z. Liu, P. Hu, X. Meng [et al.] // Chemical Engineering Science. – 2014. – Vol. 108. – P. 176-182.
59. Memon, Z. M. Switchable solvent based green liquid phase microextraction method for cobalt in tobacco and food samples prior to flame atomic absorption spectrometric determination / Z. M. Memon, E. Yilmaz, M. Soylak // Journal of Molecular Liquids. – 2017. – Vol. 229. – P. 459-464.
60. Biobased Ionic Liquids: Solvents for a Green Processing Industry? / J. Hulsbosch, D. E. De Vos, K. Binnemans, R. Ameloot // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2016. – Vol. 4. – № 6. – P. 2917-2931.
61. Smith, E. L. Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications / E. L. Smith, A. P. Abbott, K. S. Ryder // Chemical Reviews. – 2014. – Vol. 114. – № 21. – P. 11060-11082.
62. Eutectic-Based Ionic Liquids with Metal-Containing Anions and Cations / A. P. Abbott, J. C. Barron, K. S. Ryder, D. Wilson // Chemistry – A European Journal. – 2007. – Vol. 13. – № 22. – P. 6495-6501.
63. Properties and thermal behavior of natural deep eutectic solvents / R. Craveiro, I. Aroso, V. Flammia [et al.] // Journal of Molecular Liquids. – 2016. – Vol. 215. – P. 534-540.
64. Ferreira, C. A Comprehensive Review on Deep Eutectic Solvents and Its Use to Extract Bioactive Compounds of Pharmaceutical Interest / C. Ferreira, M. Sarraguça // Pharmaceuticals. – 2024. – Vol. 17. – № 1. – P. 124.
65. Enabling Sustainable Chemistry with Ionic Liquids and Deep Eutectic Solvents: A Fad or the Future? / A. A. Quintana, A. M. Sztapka, V. de C. Santos Ebinuma, C. Agatemor // Angewandte Chemie International Edition. – 2022. – Vol. 61. – № 37.
66. Natural Deep Eutectic Solvents: Properties, Applications, and Perspectives / Y. Liu, J. B. Friesen, J. B. McAlpine [et al.] // Journal of Natural Products. – 2018. – Vol. 81. – № 3. – P. 679-690.
67. Qian, W. Frontiers in poly(ionic liquid)s: syntheses and applications / W. Qian, J. Texter, F. Yan // Chemical Society Reviews. – 2017. – Vol. 46. – № 4. – P. 1124-1159.
68. Facile incorporation of natural carboxylic acids into polymers via polymerization of protic ionic liquids / M. Moreno, M. Ali Aboudzadeh, M. J. Barandiaran, D. Mecerreyes // Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. – 2012. – Vol. 50. – № 6. – P. 1049-1053.
69. Comparison Between Two Different Synthetic Routes of Pyrrolidinium Functional Polymeric Ionic Liquids / V. Jovanovski, G. Cabañero, H. Grande, D. Mecerreyes // Macromolecular Symposia. – 2012. – Vol. 311. – № 1. – P. 77-82.

70. Nouri Sefat, M. Preparation of Silica-Based Ionic Liquid an Efficient and Recyclable Catalyst for One-Pot Synthesis of α-Aminonitriles / M. Nouri Sefat, D. Saberi, K. Niknam // Catalysis Letters. – 2011. – Vol. 141. – № 11. – P. 1713-1720.
71. Supported Ionic Liquid Catalysis − A New Concept for Homogeneous Hydroformylation Catalysis / C. P. Mehnert, R. A. Cook, N. C. Dispenziere, M. Afeworki // Journal of the American Chemical Society. – 2002. – Vol. 124. – № 44. – P. 12932-12933.
72. Singh, S. K. Novel Synthesis of Immobilized Brønsted- Acidic Ionic Liquid: Application in Lignin Depolymerization / S. K. Singh, P. L. Dhepe // ChemistrySelect. – 2018. – Vol. 3. – № 19. – P. 5461-5470.
73. Araque, J. C. Modern Room Temperature Ionic Liquids, a Simple Guide to Understanding Their Structure and How It May Relate to Dynamics / J. C. Araque, J. J. Hettige, C. J. Margulis // The Journal of Physical Chemistry B. – 2015. – Vol. 119. – № 40. – P. 12727-12740.
74. Structure and Aggregation in the 1,3-Dialkyl-imidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide Ionic Liquid Family: 2. From Single to Double Long Alkyl Side Chains / C. E. S. Bernardes, K. Shimizu, A. I. M. C. Lobo Ferreira [et al.] // The Journal of Physical Chemistry B. – 2014. – Vol. 118. – № 24. – P. 6885-6895.
75. Mesoscopic organization in ionic liquids / O. Russina, F. Lo Celso, N. Plechkova [et al.] // Topics in Current Chemistry. – 2017. – Vol. 375. – № 3. – P. 58.
76. Temperature-dependent structure of methyltributylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide: X ray scattering and simulations / C. S. Santos, H. V. R. Annapureddy, N. S. Murthy [et al.] // The Journal of Chemical Physics. – 2011. – Vol. 134. – № 6.
77. Ether functionalisation, ion conformation and the optimisation of macroscopic properties in ionic liquids / F. Philippi, D. Rauber, B. Kuttich [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2020. – Vol. 22. – № 40. – P. 23038-23056.
78. What is the Origin of the Prepeak in the X-ray Scattering of Imidazolium-Based Room-Temperature Ionic Liquids? / H. V. R. Annapureddy, H. K. Kashyap, P. M. De Biase, C. J. Margulis // The Journal of Physical Chemistry B. – 2010. – Vol. 114. – № 50. – P. 16838-16846.
79. Understanding the Liquid Structure in Mixtures of Ionic Liquids with Semiperfluoroalkyl or Alkyl Chains / N. S. Elstone, K. Shimizu, E. V. Shaw [et al.] // The Journal of Physical Chemistry B. – 2023. – Vol. 127. – № 33. – P. 7394-7407.
80. Comparing intermediate range order for alkyl- vs. ether-substituted cations in ionic liquids / A. Triolo, O. Russina, R. Caminiti [et al.] // Chemical Communications. – 2012. – Vol. 48. – № 41. – P. 4959.
81. Mesoscopic structural organization in triphilic room temperature ionic liquids / O. Russina, F. Lo Celso, M. Di Michiel [et al.] // Faraday Discussions. – 2013. – Vol. 167. – P. 499.

82. Efficient, halide free synthesis of new, low cost ionic liquids: 1,3-dialkylimidazolium salts containing methyl- and ethyl-sulfate anions / J. D. Holbrey, W. M. Reichert, R. P. Swatloski [et al.] // Green Chemistry. – 2002. – Vol. 4. – № 5. – P. 407-413.
83. Panja, S. K. Recyclable, magnetic ionic liquid [BMim][$FeCl_4$]-catalyzed, multicomponent, solvent-free, green synthesis of quinazolines / S. K. Panja, S. Saha // RSC Advances. – 2013. – Vol. 3. – № 34. – P. 14495.
84. Varma, R. S. An expeditious solvent-free route to ionic liquids using microwaves / R. S. Varma, V. V. Namboodiri // Chemical Communications. – 2001. – № 7. – P. 643-644.
85. Microwave-Assisted Synthesis of Camphor-Derived Chiral Imidazolium Ionic Liquids and Their Application in Diastereoselective Diels-Alder Reaction / K. Bica, G. Gmeiner, C. Reichel [et al.] // Synthesis. – 2007. – Vol. 2007. – № 9. – P. 1333-1338.
86. Ohno, H. Amino Acid Ionic Liquids / H. Ohno, K. Fukumoto // Accounts of Chemical Research. – 2007. – Vol. 40. – № 11. – P. 1122-1129.
87. Namboodiri, V. V. Solvent-Free Sonochemical Preparation of Ionic Liquids / V. V. Namboodiri, R. S. Varma // Organic Letters. – 2002. – Vol. 4. – № 18. – P. 3161-3163.
88. Liu, H. Ionic liquids in surface electrochemistry / H. Liu, Y. Liu, J. Li // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2010. – Vol. 12. – № 8. – P. 1685.
89. Lipsztajn, M. Electrochemistry in neutral ambient-temperature ionic liquids. 1. Studies of iron(III), neodymium(III), and lithium(I) / M. Lipsztajn, R. A. Osteryoung // Inorganic Chemistry. – 1985. – Vol. 24. – № 5. – P. 716-719.
90. The double role of ionic liquids in organic electrosynthesis: Precursors of N-heterocyclic carbenes and green solvents. Henry reaction / M. Feroci, M. N. Elinson, L. Rossi, A. Inesi // Electrochemistry Communications. – 2009. – Vol. 11. – № 7. – P. 1523-1526.
91. Kruper, W. J. Catalytic Formation of Cyclic Carbonates from Epoxides and CO_2 with Chromium Metalloporphyrinates / W. J. Kruper, D. D. Dellar // The Journal of Organic Chemistry. – 1995. – Vol. 60. – № 3. – P. 725-727.
92. Snook, G. A. A comparative study of the electrodeposition of polyaniline from a protic ionic liquid, an aprotic ionic liquid and neutral aqueous solution using anilinium nitrate / G. A. Snook, T. L. Greaves, A. S. Best // Journal of Materials Chemistry. – 2011. – Vol. 21. – № 21. – P. 7622.
93. Electrochemical deposition of polypyrrole for symmetric supercapacitors / B. Muthulakshmi, D. Kalpana, S. Pitchumani, N. G. Renganathan // Journal of Power Sources. – 2006. – Vol. 158. – № 2. – P. 1533-1537.
94. Carbohydrate-functionalized polythiophene biointerface: design, fabrication, characterization and application for protein analysis / K. Qu, S. M. Kondengaden, J. Li [et al.] // Applied Surface Science. – 2019. – Vol. 486. – P. 561-570.

95. Zhang, G.-R. Ionic liquids in electrocatalysis / G.-R. Zhang, B. J. M. Etzold // Journal of Energy Chemistry. – 2016. – Vol. 25. – № 2. – P. 199-207.
96. Electro-oxidation of Benzyl Alcohol in a Biphasic System Consisting of Supercritical CO 2 and Ionic Liquids / G. Zhao, T. Jiang, W. Wu [et al.] // The Journal of Physical Chemistry B. – 2004. – Vol. 108. – № 34. – P. 13052-13057.
97. Electrochemistry of phenol in bis{(trifluoromethyl)sulfonyl}amide ($[NTf_2]^-$) based ionic liquids / C. Villagrán, L. Aldous, M. C. Lagunas [et al.] // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2006. – Vol. 588. – № 1. – P. 27-31.
98. Carbon Paste Electrodes in Facts, Numbers, and Notes: A Review on the Occasion of the 50-Years Jubilee of Carbon Paste in Electrochemistry and Electroanalysis / I. Švancara, K. Vytřas, K. Kalcher [et al.] // Electroanalysis. – 2009. – Vol. 21. – № 1. – P. 7-28.
99. The synthesis of ionic-liquid-functionalized multiwalled carbon nanotubes decorated with highly dispersed Au nanoparticles and their use in oxygen reduction by electrocatalysis / Z. Wang, Q. Zhang, D. Kuehner [et al.] // Carbon. – 2008. – Vol. 46. – № 13. – P. 1687-1692.
100. Imidazolium Ionic Liquids as Designer Solvents Confined in Silica Nanopores / A.-M. Putz, A. Len, L. Trif [et al.] // Gels. – 2022. – Vol. 8. – № 6. – P. 388.
101. Kuzmina, O. Application, purification and recovery of ionic liquids / O. Kuzmina, J. P. Hallett. – Elsevier B.V, 2016. – 279 p.
102. Rosa, J. N. Ionic liquids as a recyclable reaction medium for the Baylis–Hillman reaction / J. N. Rosa, C. A. M. Afonso, A. G. Santos // Tetrahedron. – 2001. – Vol. 57. – № 19. – P. 4189-4193.
103. Aggarwal, V. K. Unexpected side reactions of imidazolium-based ionic liquids in the base-catalysed Baylis–Hillman reaction / V. K. Aggarwal, I. Emme, A. Mereu // Chemical Communications. – 2002. – № 15. – P. 1612-1613.
104. Application of non-imidazolium-based ionic liquid in the Baylis–Hillman reactions: Rate and yield promoted / H. Gong, C. Cai, N. Yang [et al.] // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. – 2006. – Vol. 249. – № 1-2. – P. 236-239.
105. He, Z. Nanoparticles in ionic liquids: interactions and organization / Z. He, P. Alexandridis // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – Vol. 17. – № 28. – P. 18238-18261.
106. Mohammed, K. J. Synthesis and Modification of Nanoparticles with Ionic Liquids: a Review / K. J. Mohammed, S. K. Hadrawi, E. Kianfar // BioNanoScience. – 2023. – Vol. 13. – № 2. – P. 760-783.
107. Kang, X. Synthesis of Functional Nanomaterials in Ionic Liquids / X. Kang, X. Sun, B. Han // Advanced Materials. – 2016. – Vol. 28. – № 6. – P. 1011-1030.

108. Nanostructures in ionic liquids: correlation of iridium nanoparticles' size and shape with imidazolium salts' structural organization and catalytic properties / P. Migowski, D. Zanchet, G. Machado [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2010. – Vol. 12. – № 25. – P. 6826.
109. Ma, Z. Preparation of Inorganic Materials Using Ionic Liquids / Z. Ma, J. Yu, S. Dai // Advanced Materials. – 2010. – Vol. 22. – № 2. – P. 261-285.
110. Formation of ZnO hexagonal micro-pyramids: a successful control of the exposed polar surfaces with the assistance of an ionic liquid / X. Zhou, Z.-X. Xie, Z.-Y. Jiang [et al.] // Chemical Communications. – 2005. – № 44. – P. 5572.
111. Ionothermal Synthesis of Triclinic SAPO-34 Zeolites / L. Han, X. Yan, L. Guo [et al.] // Catalysts. – 2021. – Vol. 11. – № 5. – P. 616.
112. Templating Behavior of a Long-Chain Ionic Liquid in the Hydrothermal Synthesis of Mesoporous Silica / T. Wang, H. Kaper, M. Antonietti, B. Smarsly // Langmuir. – 2007. – Vol. 23. – № 3. – P. 1489-1495.
113. Ratti, R. Ionic Liquids: Synthesis and Applications in Catalysis / R. Ratti // Advances in Chemistry. – 2014. – Vol. 2014. – P. 1-16.
114. A Basic Ionic Liquid as Catalyst and Reaction Medium: A Rapid and Simple Procedure for Aza-Michael Addition Reactions / J. Xu, Q. Wu, Q. Zhang [et al.] // European Journal of Organic Chemistry. – 2007. – Vol. 2007. – № 11. – P. 1798-1802.
115. Pandey, S. Analytical applications of room-temperature ionic liquids: A review of recent efforts / S. Pandey // Analytica Chimica Acta. – 2006. – Vol. 556. – № 1. – P. 38-45.
116. Thermochemistry of ionic liquid heat-transfer fluids / M. E. V. Valkenburg, R. L. Vaughn, M. Williams, J. S. Wilkes // Thermochimica Acta. – 2005. – Vol. 425. – № 1-2. – P. 181-188.
117. Greer, A. J. Industrial Applications of Ionic Liquids / A. J. Greer, J. Jacquemin, C. Hardacre // Molecules. – 2020. – Vol. 25. – № 21. – P. 5207.
118. Yudaev, P. A. Ionic Liquids as Components of Systems for Metal Extraction / P. A. Yudaev, E. M. Chistyakov // ChemEngineering. – 2022. – Vol. 6. – № 1. – P. 6.
119. Mishra, B. B. Application of bifunctional ionic liquids for extraction and separation of Eu^{3+} from chloride medium / B. B. Mishra, N. Devi // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2022. – Vol. 32. – № 6. – P. 2061-2070.
120. New Insights on Y, La, Nd, and Sm Extraction with Bifunctional Ionic Liquid Cyphos IL104 Incorporated in a Polymer Inclusion Membrane / M. Malki, L. Mitiche, A. Sahmoune, C. Fontàs // Membranes. – 2024. – Vol. 14. – № 9. – P. 182.
121. Separation of cobalt and nickel using inner synergistic extraction from bifunctional ionic liquid extractant (Bif-ILE) / X. Sun, Y. Ji, L. Zhang [et al.] // Journal of Hazardous Materials. – 2010. – Vol. 182. – № 1-3. – P. 447-452.

122. Du, F.-Y. Application of ionic liquids in the microwave-assisted extraction of trans-resveratrol from Rhizma Polygoni Cuspidati / F.-Y. Du, X.-H. Xiao, G.-K. Li // Journal of Chromatography A. – 2007. – Vol. 1140. – № 1-2. – P. 56-62.
123. Bogdanov, M. G. Ionic liquid-supported solid–liquid extraction of bioactive alkaloids. II. Kinetics, modeling and mechanism of glaucine extraction from Glaucium flavum Cr. (Papaveraceae) / M. G. Bogdanov, I. Svinyarov // Separation and Purification Technology. – 2013. – Vol. 103. – P. 279-288.
124. Atanassova Maria. Solvent extraction of metallic species in ionic liquids: an overview of s-, p- and d-elements / Atanassova Maria // Journal of Chemical Technology and Metallurgy. – 2021. – Vol. 56. – № 3. – P. 443-446.
125. Solvent extraction of metals: Role of ionic liquids and microfluidics / M. R. Asrami, N. N. Tran, K. D. P. Nigam, V. Hessel // Separation and Purification Technology. – 2021. – Vol. 262. – P. 118289.
126. Alguacil, F. J. Liquid-Liquid Extraction of Indium(III) from the HCl Medium by Ionic Liquid A327H^{+}Cl^{-} and Its Use in a Supported Liquid Membrane System / F. J. Alguacil // Molecules. – 2020. – Vol. 25. – № 22. – P. 5238.
127. Task-Specific Ionic Liquids as Extractants for the Solvent Extraction of Molybdenum(VI) from Aqueous Solution Using Different Commercial Ionic Liquids as Diluents / E. Quijada-Maldonado, F. Sánchez, B. Pérez [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2018. – Vol. 57. – № 5. – P. 1621-1629.
128. Nayak, S. Studies on extraction of gallium (III) from chloride solution using Cyphos IL 104 and its removal from photodiodes and red mud / S. Nayak, N. Devi // Hydrometallurgy. – 2017. – Vol. 171. – P. 191-197.
129. Dhiman, S. Cyphos IL 104 assisted extraction of indium and recycling of indium, tin and zinc from discarded LCD screen / S. Dhiman, B. Gupta // Separation and Purification Technology. – 2020. – Vol. 237. – P. 116407.
130. Mishra, B. B. Solvent extraction and separation of europium (III) using a phosphonium ionic liquid and an organophosphorus extractant-A comparative study / B. B. Mishra, N. Devi // Journal of Molecular Liquids. – 2018. – Vol. 271. – P. 389-396.
131. Mahandra, H. Novel Extraction Process for Gold Recovery from Thiosulfate Solution Using Phosphonium Ionic Liquids / H. Mahandra, F. Faraji, A. Ghahreman // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2021. – Vol. 9. – № 24. – P. 8179-8185.
132. Ilyas, S. Separation of platinum group metals from model chloride solution using phosphonium-based ionic liquid / S. Ilyas, H. Kim, R. R. Srivastava // Separation and Purification Technology. – 2021. – Vol. 278. – P. 119577.

133. Rout, A. Liquid–liquid extraction of europium(<scp>iii</scp>) and other trivalent rare-earth ions using a non-fluorinated functionalized ionic liquid / A. Rout, K. Binnemans // Dalton Trans. – 2014. – Vol. 43. – № 4. – P. 1862-1872.
134. Continuous process for selective metal extraction with an ionic liquid / D. Parmentier, S. Paradis, S. J. Metz [et al.] // Chemical Engineering Research and Design. – 2016. – Vol. 109. – P. 553-560.
135. Liquid-liquid extraction of lithium using novel phosphonium ionic liquid as an extractant / C. Shi, Y. Jing, J. Xiao [et al.] // Hydrometallurgy. – 2017. – Vol. 169. – P. 314-320.
136. Unique extraction of U(VI), Pu(IV), Am(III) and Eu(III) from nitric acid medium using a phosphonium based ionic liquid consisting of novel anion, 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4-pentanedionate – Dual solvent behavior / H. Liu, X. Wang, Z. Lan, H. Xu // Separation and Purification Technology. – 2021. – Vol. 262. – P. 118309.
137. Complete removal of trace vanadium from ammonium tungstate solutions by solvent extraction / L. Wang, G. Zhang, W. Guan [et al.] // Hydrometallurgy. – 2018. – Vol. 179. – P. 268-273.
138. Imam, D. M. Recovery of molybdenum from alkaline leach solution of spent hydrotreating catalyst by solvent extraction using methyl tricaprylammonium hydroxide / D. M. Imam, Y. A. El-Nadi // Hydrometallurgy. – 2018. – Vol. 180. – P. 172-179.
139. Separation and recovery of vanadium and aluminum from oxalic acid leachate of shale by solvent extraction with Aliquat 336 / Z. Liu, J. Huang, Y. Zhang [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2020. – Vol. 249. – P. 116867.
140. Solvometallurgical Process for the Recovery of Tungsten from Scheelite / M. Orefice, V. T. Nguyen, S. Raiguel [et al.] // Industrial and Engineering Chemistry Research. – 2022. – Vol. 61. – № 1. – P. 754-764.
141. Selective recovery of Au(III), Pt(IV), and Pd(II) from aqueous solutions by liquid–liquid extraction using ionic liquid Aliquat-336 / W. Wei, C.-W. Cho, S. Kim [et al.] // Journal of Molecular Liquids. – 2016. – Vol. 216. – P. 18-24.
142. Extraction Behavior and Separation of Precious and Base Metals from Chloride, Bromide, and Iodide Media Using Undiluted Halide Ionic Liquids / W. Vereycken, S. Rianõ, T. V. T. V. T. V. Gerven [et al.] // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2020. – Vol. 8. – № 22. – P. 8223-8234.
143. Mathematical modelling of neodymium, terbium and dysprosium solvent extraction from chloride media using methyl-tri(octyl/decyl)ammonium oleate ionic liquid as extractant / E. Obón, A. Fortuny, M. T. Coll, A. M. Sastre // Hydrometallurgy. – 2017. – Vol. 173. – P. 84-90.

144. Extraction and recovery of cerium(IV) and fluorine(I) from sulfuric solutions using bifunctional ionic liquid extractants / D. Zhang, W. Wang, Y. Deng [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2012. – Vol. 179. – P. 19-25.
145. Highly Selective Extraction and Separation of Rare Earths(III) Using Bifunctional Ionic Liquid Extractant / L. Guo, J. Chen, L. Shen [et al.] // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2014. – Vol. 2. – № 8. – P. 1968-1975.
146. Application of Bifunctional Ionic Liquid Extractants [A336][CA-12] and [A336][CA-100] to the Lanthanum Extraction and Separation from Rare Earths in the Chloride Medium / W. Wang, H. Yang, H. Cui [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2011. – Vol. 50. – № 12. – P. 7534-7541.
147. Devi, N. Solvent extraction and separation of copper from base metals using bifunctional ionic liquid from sulfate medium / N. Devi // Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2016. – Vol. 26. – № 3. – P. 874-881.
148. Cu(II) extraction using quaternary ammonium and quaternary phosphonium based ionic liquid / J. Castillo, M. T. Coll, A. Fortuny [et al.] // Hydrometallurgy. – 2014. – Vol. 141. – P. 89-96.
149. Alguacil, F. J. Extraction of indium(III) from sulphuric acid medium by the ionic liquid ($PJMTH^{+}HSO_4^{-}$) / F. J. Alguacil, I. Garcia-Diaz, E. Escudero // Separation and Purification Technology. – 2019. – Vol. 211. – P. 764-767.
150. The recovery and selective extraction of gold and platinum by novel ionic liquids / S. Boudesocque, A. Mohamadou, A. Conreux [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2019. – Vol. 210. – P. 824-834.
151. Improving the selective extraction of lanthanides by using functionalised ionic liquids / L. Maria, A. Cruz, J. M. Carretas [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2020. – Vol. 237. – P. 116354.
152. On the use of imidazolium and ammonium-based ionic liquids as green solvents for the selective recovery of Zn(II), Cd(II), Cu(II) and Fe(III) from hydrochloride aqueous solutions / A. P. de los Ríos, F. J. Hernández-Fernández, F. J. Alguacil [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2012. – Vol. 97. – P. 150-157.
153. Use of ionic liquids to remove harmful M 2+ contaminants from hydrocarbon streams / P. J. Corbett, A. J. S. McIntosh, M. Gee, J. P. Hallett // Molecular Systems Design & Engineering. – 2018. – Vol. 3. – № 2. – P. 408-417.
154. Ketone functionalized task specific ionic liquids for selective tantalum extraction / R. Turgis, G. Arrachart, S. Michel [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2018. – Vol. 196. – P. 174-182.

155. Selective extraction of gold and platinum in water using ionic liquids. A simple two-step extraction process / N. Papaiconomou, S. Génand-Pinaz, J.-M. Leveque, S. Guittonneau // Dalton Trans. – 2013. – Vol. 42. – № 6. – P. 1979-1982.
156. Extraction behaviors of platinum group metals in simulated high-level liquid waste by a hydrophobic ionic liquid bearing an amino moiety / H. Wu, S.-Y. Kim, T. Takahashi [et al.] // Nuclear Engineering and Technology. – 2021. – Vol. 53. – № 4. – P. 1218-1223.
157. Lead(II) extraction from aqueous solutions by pyridine extractants / A. Wojciechowska, K. Wieszczycka, I. Wojciechowska, A. Olszanowski // Separation and Purification Technology. – 2017. – Vol. 177. – P. 239-248.
158. Extraction of molybdenum(VI) from sulfate media by 3-pyridineketoxime and its quaternary salts / K. Wejman-Gibas, K. Wieszczycka, A. Wojciechowska [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2016. – Vol. 158. – P. 71-79.
159. Wojciechowska, A. Efficient recovery of copper from aqueous solutions with pyridine extractants (oxime, ketone) and their quaternary pyridinium salts / A. Wojciechowska, K. Wieszczycka, I. Wojciechowska // Separation and Purification Technology. – 2017. – Vol. 185. – P. 103-111.
160. Lee, J.-M. Extraction of noble metal ions from aqueous solution by ionic liquids / J.-M. Lee // Fluid Phase Equilibria. – 2012. – Vol. 319. – P. 30-36.
161. Extraction of gold(III) using novel gemini-type benzimidazole ionic liquid from hydrochloric acid medium / P. Lv, R. Liu, Y. Wang [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2021. – Vol. 276. – P. 119312.
162. Zarrougui, R. Highly efficient and eco-friendly extraction of neodymium using, undiluted and non-fluorinated ionic liquids. Direct electrochemical metal separation / R. Zarrougui, R. Mdimagh, N. Raouafi // Separation and Purification Technology. – 2017. – Vol. 175. – P. 87-98.
163. Ionic Liquids as Extraction Media in a Two-Step Eco-Friendly Process for Selective Tantalum Recovery / C. Micheau, G. Arrachart, R. Turgis [et al.] // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2020. – Vol. 8. – № 4. – P. 1954-1963.
164. Preparation and characterization of immobilized [A336][MTBA] in PVA–alginate gel beads as novel solid-phase extractants for an efficient recovery of Hg (II) from aqueous solutions / Y. Zhang, D. Kogelnig, C. Morgenbesser [et al.] // Journal of Hazardous Materials. – 2011. – Vol. 196. – P. 201-209.
165. Recovery of platinum group metals using magnetic nanoparticles modified with ionic liquids / O. Mokhodoeva, V. Shkinev, V. Maksimova [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2020. – Vol. 248. – P. 117049.

166. Binnemans, K. Ionic Liquids and Deep-Eutectic Solvents in Extractive Metallurgy: Mismatch Between Academic Research and Industrial Applicability / K. Binnemans, P. T. Jones // Journal of Sustainable Metallurgy. – 2023. – Vol. 9. – № 2. – P. 423-438.
167. Hydrolysis of Tetrafluoroborate and Hexafluorophosphate Counter Ions in Imidazolium-Based Ionic Liquids / M. G. Freire, C. M. S. S. Neves, I. M. Marrucho [et al.] // The Journal of Physical Chemistry A. – 2010. – Vol. 114. – № 11. – P. 3744-3749.
168. Swatloski, R. P. Ionic liquids are not always green: hydrolysis of 1-butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate / R. P. Swatloski, J. D. Holbrey, R. D. Rogers // Green Chemistry. – 2003. – Vol. 5. – № 4. – P. 361.
169. Electrochemistry at Negative Potentials in Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide Ionic Liquids / P. C. Howlett, E. I. Izgorodina, M. Forsyth, D. R. MacFarlane // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 2006. – Vol. 220. – № 10. – P. 1483-1498.
170. Raiguel, S. Stability of ionic liquids in Brønsted-basic media / S. Raiguel, W. Dehaen, K. Binnemans // Green Chemistry. – 2020. – Vol. 22. – № 16. – P. 5225-5252.
171. Degradation of imidazolium-based ionic liquids in aqueous solution by Fenton oxidation / C. M. Domínguez, M. Munoz, A. Quintanilla [et al.] // Journal of Chemical Technology & Biotechnology. – 2014. – Vol. 89. – № 8. – P. 1197-1202.
172. Thermal, electrochemical and radiolytic stabilities of ionic liquids / Z. Xue, L. Qin, J. Jiang [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2018. – Vol. 20. – № 13. – P. 8382-8402.
173. Wellens, S. An environmentally friendlier approach to hydrometallurgy: highly selective separation of cobalt from nickel by solvent extraction with undiluted phosphonium ionic liquids / S. Wellens, B. Thijs, K. Binnemans // Green Chemistry. – 2012. – Vol. 14. – № 6. – P. 1657.
174. Removal of transition metals from rare earths by solvent extraction with an undiluted phosphonium ionic liquid: separations relevant to rare-earth magnet recycling / T. Vander Hoogerstraete, S. Wellens, K. Verachtert, K. Binnemans // Green Chemistry. – 2013. – Vol. 15. – № 4. – P. 919.
175. Mechanisms of Metal Ion Transfer into Room-Temperature Ionic Liquids: The Role of Anion Exchange / M. P. Jensen, J. Neuefeind, J. V. Beitz [et al.] // Journal of the American Chemical Society. – 2003. – Vol. 125. – № 50. – P. 15466-15473.
176. Ionic-Liquid-Mediated Extraction and Separation Processes for Bioactive Compounds: Past, Present, and Future Trends / S. P. M. Ventura, F. A. e Silva, M. V. Quental [et al.] // Chemical Reviews. – 2017. – Vol. 117. – № 10. – P. 6984-7052.
177. Water collection from air by ionic liquids for efficient visible-light-driven hydrogen evolution by metal-free conjugated polymer photocatalysts / Y. Chen, X. Gao, X. Liu [et al.] // Renewable Energy. – 2020. – Vol. 147. – P. 594-601.

178. Water sorption in protic ionic liquids: correlation between hygroscopicity and polarity / Y. Chen, Y. Cao, X. Lu [et al.] // New Journal of Chemistry. – 2013. – Vol. 37. – № 7. – P. 1959.
179. Water sorption by anhydrous ionic liquids / F. D. Francesco, N. Calisi, M. Creatini [et al.] // Green Chemistry. – 2011. – Vol. 13. – № 7. – P. 1712.
180. Combustible ionic liquids by design: is laboratory safety another ionic liquid myth? / M. Smiglak, W. M. Reichert, J. D. Holbrey [et al.] // Chemical Communications. – 2006. – № 24. – P. 2554.
181. Hypergolic Ionic Liquids with the 2,2-Dialkyltriazanium Cation / H. Gao, Y. Joo, B. Twamley [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. – 2009. – Vol. 48. – № 15. – P. 2792-2795.
182. Anastas, P. Green Chemistry: Principles and Practice / P. Anastas, N. Eghbali // Chem. Soc. Rev. – 2010. – Vol. 39. – № 1. – P. 301-312.
183. Hydrogenation of Carbon Dioxide is Promoted by a Task-Specific Ionic Liquid / Z. Zhang, Y. Xie, W. Li [et al.] // Angewandte Chemie. – 2008. – Vol. 120. – № 6. – P. 1143-1145.
184. Efficient and recyclable Rh-catalytic system with involvement of phosphine-functionalized phosphonium-based ionic liquids for tandem hydroformylation–acetalization / P. Wang, X. Chen, D.-L. Wang [et al.] // Green Energy & Environment. – 2017. – Vol. 2. – № 4. – P. 419-427.
185. Limited Number of Active Sites Strategy for Improving SO_2 Capture by Ionic Liquids with Fluorinated Acetylacetonate Anion / G. Cui, N. Zhao, Y. Li [et al.] // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2017. – Vol. 5. – № 9. – P. 7985-7992.
186. Ionic Liquid-Based Hybrid Materials: Ionogel Review // Biointerface Research in Applied Chemistry. – 2022. – Vol. 13. – № 4. – P. 391.
187. Ionogels: recent advances in design, material properties and emerging biomedical applications / X. Fan, S. Liu, Z. Jia [et al.] // Chemical Society Reviews. – 2023. – Vol. 52. – № 7. – P. 2497-2527.
188. Le Bideau, J. Ionogels, ionic liquid based hybrid materials / J. Le Bideau, L. Viau, A. Vioux // Chemical Society Reviews. – 2011. – Vol. 40. – № 2. – P. 907-925.
189. Kimizuka, N. Spontaneous Self-Assembly of Glycolipid Bilayer Membranes in Sugar-philic Ionic Liquids and Formation of Ionogels / N. Kimizuka, T. Nakashima // Langmuir. – 2001. – Vol. 17. – № 22. – P. 6759-6761.
190. Stretchable ionogels: Recent advances in design, toughening mechanisms, material properties and wearable devices applications / C. Huang, X. Jia, D. Wang [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2024. – Vol. 490. – P. 151850.
191. Self-Healing Ionogel-Enabled Self-Healing and Wide-Temperature Flexible Zinc-Air Batteries with Ultra-Long Cycling Lives / H. Li, F. Xu, Y. Li, J. Sun // Advanced Science. – 2024. – Vol. 11. – № 25.

192. Unveiling the Rational Development of Stimuli-Responsive Silk Fibroin-Based Ionogel Formulations / T. A. Shmool, L. K. Martin, A. Jirkas [et al.] // Chemistry of Materials. – 2023. – Vol. 35. – № 15. – P. 5798-5808.
193. Wang, M. Emerging applications of tough ionogels / M. Wang, J. Hu, M. D. Dickey // NPG Asia Materials. – 2023. – Vol. 15. – № 1. – P. 66.
194. Ionogels: Preparation, Properties and Applications / C. Yan, W. Li, Z. Liu [et al.] // Advanced Functional Materials. – 2024. – Vol. 34. – № 17.
195. Wang, M. Tough Ionogels: Synthesis, Toughening Mechanisms, and Mechanical Properties—A Perspective / M. Wang, J. Hu, M. D. Dickey // JACS Au. – 2022. – Vol. 2. – № 12. – P. 2645-2657.
196. Ionic liquid–based click-ionogels / Y. Ren, J. Guo, Z. Liu [et al.] // Science Advances. – 2019. – Vol. 5. – № 8.
197. Inorganic/Organic Double-Network Gels Containing Ionic Liquids / E. Kamio, T. Yasui, Y. Iida [et al.] // Advanced Materials. – 2017. – Vol. 29. – № 47.
198. Ultra-Tough and Recyclable Ionogels Constructed by Coordinated Supramolecular Solvents / L. Li, W. Li, X. Wang [et al.] // Angewandte Chemie International Edition. – 2022. – Vol. 61. – № 50.
199. Yu, M. Thin-Film Electrode-Based Supercapacitors / M. Yu, X. Feng // Joule. – 2019. – Vol. 3. – № 2. – P. 338-360.
200. Superior Ion-Conducting Hybrid Solid Electrolyte for All-Solid-State Batteries / J. Kim, J. Scheers, T. J. Park, Y. Kim // ChemSusChem. – 2015. – Vol. 8. – № 4. – P. 636-641.
201. A homogenous solid polymer electrolyte prepared by facile spray drying method is used for room-temperature solid lithium metal batteries / Z. Zhou, T. Sun, J. Cui [et al.] // Nano Research. – 2023. – Vol. 16. – № 4. – P. 5080-5086.
202. Electric-Field-Induced Gradient Ionogels for Highly Sensitive, Broad-Range-Response, and Freeze/Heat-Resistant Ionic Fingers / Y. Ren, Z. Liu, G. Jin [et al.] // Advanced Materials. – 2021. – Vol. 33. – № 12.
203. Wearable Hydrogel-Based Epidermal Sensor with Thermal Compatibility and Long Term Stability for Smart Colorimetric Multi-Signals Monitoring / F. Han, X. Xie, T. Wang [et al.] // Advanced Healthcare Materials. – 2023. – Vol. 12. – № 3.
204. Preparation of High-Performance Ionogels with Excellent Transparency, Good Mechanical Strength, and High Conductivity / Y. Ding, J. Zhang, L. Chang [et al.] // Advanced Materials. – 2017. – Vol. 29. – № 47.
205. Self-Adhesive Self-Healing Thermochromic Ionogels for Smart Windows with Excellent Environmental and Mechanical Stability, Solar Modulation, and Antifogging Capabilities / B. Li, F. Xu, T. Guan [et al.] // Advanced Materials. – 2023. – Vol. 35. – № 20.

206. Phase changing poly(ionic liquid) with electrolytic functionality for a single-layer ionogel-based smart window with multi-stimuli response / P. V. Rathod, P. P. More, J. M. C. Puguan, H. Kim // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2021. – Vol. 230. – P. 111202.
207. 3D-Printed Mechanochromic Materials / G. I. Peterson, M. B. Larsen, M. A. Ganter [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2015. – Vol. 7. – № 1. – P. 577-583.
208. Spectroelectrochemical studies of electrochromic diarylethene ionic Liquids: From solution to ionogel based devices / S. Santiago, H. Cruz, N. Jordão [et al.] // Microchemical Journal. – 2022. – Vol. 182. – P. 107870.
209. Jeon, J.-Y. Wearable nitrogen oxide gas sensors based on hydrophobic polymerized ionogels for the detection of biomarkers in exhaled breath / J.-Y. Jeon, S.-J. Park, T.-J. Ha // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2022. – Vol. 360. – P. 131672.
210. Yu, Z. Underwater Communication and Optical Camouflage Ionogels / Z. Yu, P. Wu // Advanced Materials. – 2021. – Vol. 33. – № 24.
211. The role of the ionic liquid C_6C_1Im TFSI in the sol–gel synthesis of silica studied using in situ SAXS and Raman spectroscopy / M. Nayeri, K. Nygård, M. Karlsson [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – Vol. 17. – № 15. – P. 9841-9848.
212. Thermo-switchable de novo ionogel as metal absorbing and curcumin loaded smart bandage material / M. Kuddushi, N. K. Patel, S. L. Gawali [et al.] // Journal of Molecular Liquids. – 2020. – Vol. 306. – P. 112922.
213. Cation effects on the properties of halloysite-confined bis(trifluoromethylsulfonyl)imide based ionic liquids / A. V. Agafonov, L. M. Ramenskaya, E. P. Grishina, N. O. Kudryakova // RSC Advances. – 2021. – Vol. 11. – № 61. – P. 38605-38615.
214. Phase transitions and thermal stability of ionic liquids entrapped in aluminosilicates / O. V. Alekseeva, V. D. Shibaeva, A. V. Noskov, A. V. Agafonov // Journal of Molecular Liquids. – 2024. – Vol. 405. – P. 125086.
215. Changes in dynamical behavior of ionic liquid in silica nano-pores / M. P. Singh, Y. L. Verma, A. K. Gupta [et al.] // Ionics. – 2014. – Vol. 20. – № 4. – P. 507-516.
216. Enhancing the Thermal Stability of Ionogels: Synthesis and Properties of Triple Ionic Liquid/Halloysite/MCC Ionogels / O. V. Alekseeva, V. D. Shibaeva, A. V. Noskov [et al.] // Molecules. – 2021. – Vol. 26. – № 20. – P. 6198.
217. Aliquat 336@SiO_2 ionogels: Synthesis of, and insight into, iron(III) extraction mechanisms / S. Y. Kottsov, A. A. Voshkin, A. E. Baranchikov [et al.] // Journal of Molecular Liquids. – 2024. – Vol. 399. – P. 124354.
218. Ionic Liquids under Confinement: From Systematic Variations of the Ion and Pore Sizes toward an Understanding of the Structure and Dynamics in Complex Porous Carbons / E. H. Lahrar,

A. Belhboub, P. Simon, C. Merlet // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2020. – Vol. 12. – № 1. – P. 1789-1798.

219. Ionic Liquid/Na-Bentonite/Microcrystalline Cellulose Ionogels as Conductive Multifunctional Materials / O. Alekseeva, V. Shibaeva, A. Noskov, A. Agafonov // Coatings. – 2023. – Vol. 13. – № 8. – P. 1475.

220. Effect of pore size on the magnetic properties of [EMIm][$FeCl_4$] confined in the pores of SBA-15 / H. Otsuka, R. Futamura, Y. Amako [et al.] // Chemical Physics Letters. – 2022. – Vol. 804. – P. 139878.

221. Burba, C. M. Confinement Effects on the Magnetic Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Tetrachloroferrate(III) / C. M. Burba, H.-C. Chang // Molecules. – 2022. – Vol. 27. – № 17. – P. 5591.

222. Ionic Liquid Functionalized 3D Mesoporous FDU-12 for Effective SO 2 Capture / S. Gao, P. Zhang, Z. Wang [et al.] // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2020. – Vol. 8. – № 1. – P. 586-593.

223. Rodenbücher, C. Atomic Force Spectroscopy on Ionic Liquids / C. Rodenbücher, K. Wippermann, C. Korte // Applied Sciences. – 2019. – Vol. 9. – № 11. – P. 2207.

224. Coexistence of Liquid and Solid Phases of [BMIm][PF_6] Ionic Liquid on Mica Surfaces at Room Temperature / Y. Liu, Y. Zhang, G. Wu, J. Hu // Journal of the American Chemical Society. – 2006. – Vol. 128. – № 23. – P. 7456-7457.

225. Borghi, F. Ionic liquids under nanoscale confinement / F. Borghi, A. Podestà // Advances in Physics: X. – 2020. – Vol. 5. – № 1. – P. 1736949.

226. Theory and Simulations of Ionic Liquids in Nanoconfinement / S. Kondrat, G. Feng, F. Bresme [et al.] // Chemical Reviews. – 2023. – Vol. 123. – № 10. – P. 6668-6715.

227. Melting point depression of ionic liquids confined in nanospaces / M. Kanakubo, Y. Hiejima, K. Minami [et al.] // Chemical Communications. – 2006. – № 17. – P. 1828.

228. Nanoscale capillary freezing of ionic liquids confined between metallic interfaces and the role of electronic screening / J. Comtet, A. Niguès, V. Kaiser [et al.] // Nature Materials. – 2017. – Vol. 16. – № 6. – P. 634-639.

229. Crystalline Structuring of Confined Ionic Liquids at Room Temperature / V. Migliorati, A. Del Giudice, A. Casu [et al.] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2022. – Vol. 126. – № 31. – P. 13477-13484.

230. On the molecular origin of supercapacitance in nanoporous carbon electrodes / C. Merlet, B. Rotenberg, P. A. Madden [et al.] // Nature Materials. – 2012. – Vol. 11. – № 4. – P. 306-310.

231. Investigation of Physically and Chemically Ionic Liquid Confinement in Nanoporous Materials by a Combination of SANS, Contrast-Matching SANS, XRD and Nitrogen Adsorption / G. E.

Romanos, K. L. Stefanopoulos, O. C. Vangeli [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2012. – Vol. 340. – P. 012087.

232. Transition of Ionic Liquid [BMIm][PF_6] from Liquid to High-Melting-Point Crystal When Confined in Multiwalled Carbon Nanotubes / S. Chen, G. Wu, M. Sha, S. Huang // Journal of the American Chemical Society. – 2007. – Vol. 129. – № 9. – P. 2416-2417.

233. Wetting Behavior of Ionic Liquid on Mesoporous Titanium Dioxide Surface by Atomic Force Microscopy / R. An, Y. Zhu, N. Wu [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2013. – Vol. 5. – № 7. – P. 2692-2698.

234. Fast diffusion in a room temperature ionic liquid confined in mesoporous carbon / S. M. Chathoth, E. Mamontov, S. Dai [et al.] // EPL (Europhysics Letters). – 2012. – Vol. 97. – № 6. – P. 66004.

235. Influence of confinement in mesoporous silica on diffusion of a mixture of carbon dioxide and an imidazolium-based ionic liquid by high field diffusion NMR / E. D. Hazelbaker, R. Guillet-Nicolas, M. Thommes [et al.] // Microporous and Mesoporous Materials. – 2015. – Vol. 206. – P. 177-183.

236. A space-confined strategy toward large-area two-dimensional crystals of ionic liquid / Y. Lu, W. Chen, Y. Wang [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2020. – Vol. 22. – № 4. – P. 1820-1825.

237. ^{2}H and ^{19}F solid-state NMR studies of the ionic liquid [C_2Py][BTA]-d_{10} confined in mesoporous silica materials / M. Waechtler, M. Sellin, A. Stark [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2010. – Vol. 12. – № 37. – P. 11371.

238. Ionic liquid confined in silica nanopores: molecular dynamics in the isobaric–isothermal ensemble / G. Ori, F. Villemot, L. Viau [et al.] // Molecular Physics. – 2014. – Vol. 112. – № 9-10. – P. 1350-1361.

239. Rajput, N. N. Structure and Dynamics of an Ionic Liquid Confined Inside a Charged Slit Graphitic Nanopore / N. N. Rajput, J. Monk, F. R. Hung // The Journal of Physical Chemistry C. – 2012. – Vol. 116. – № 27. – P. 14504-14513.

240. Molecular dynamics simulations of the ionic liquid [$EMIm^+$][$TFMSI^-$] confined inside rutile (110) slit nanopores / R. Singh, N. N. Rajput, X. He [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2013. – Vol. 15. – № 38. – P. 16090.

241. The effect of nanoconfinement on the glass transition temperature of ionic liquids / Y. Zuo, Y. Zhang, R. Huang, Y. Min // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2019. – Vol. 21. – № 1. – P. 22-25.

242. Conductivity of Ionic Liquids In the Bulk and during Infiltration in Nanopores / Y. Dong, M. Steinhart, H.-J. Butt, G. Floudas // The Journal of Physical Chemistry B. – 2023. – Vol. 127. – № 31. – P. 6958-6968.

243. Kowalczuk, J. Ionic liquid dynamics and electrical conductivity under confinement within micro and nanocellulose ionogels / J. Kowalczuk, M. Bielejewski, J. Tritt-Goc // Cellulose. – 2023. – Vol. 30. – № 6. – P. 3551-3567.
244. The confinement and anion type effect on the physicochemical properties of ionic liquid/halloysite nanoclay ionogels / A. V. Agafonov, N. O. Kudryakova, L. M. Ramenskaya, E. P. Grishina // Arabian Journal of Chemistry. – 2020. – Vol. 13. – № 12. – P. 9090-9104.
245. Surface Confinement Induces the Formation of Solid-Like Insulating Ionic Liquid Nanostructures / M. Galluzzi, S. Bovio, P. Milani, A. Podestà // The Journal of Physical Chemistry C. – 2018. – Vol. 122. – № 14. – P. 7934-7944.
246. Wu, C.-M. Close Packing Existence of Short-Chain Ionic Liquid Confined in the Nanopore of Silica Ionogel / C.-M. Wu, S.-Y. Lin // The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – Vol. 119. – № 22. – P. 12335-12344.
247. Analysis of Microporosity in Ordered Mesoporous Hierarchically Structured Silica by Combining Physisorption With in Situ Small-Angle Scattering (SAXS and SANS) / S. Mascotto, D. Wallacher, A. Brandt [et al.] // Langmuir. – 2009. – Vol. 25. – № 21. – P. 12670-12681.
248. Effect of synthesis conditions on the properties of an ionic liquid in the 1-butyl-3-methylimidazolium acetate - Na-bentonite ionogel . Steric stabilization and con fi nement / A. V. Agafonov, V. D. Shibaeva, A. S. Kraev [et al.] // Journal of Molecular Liquids. – 2020. – Vol. 315. – P. 113703.
249. Ionic liquid/ metal organic framework composites as a new class of materials for CO_2 capture: Present scenario and future perspective / I. Pandya, O. A. El Seoud, M. A. Assiri [et al.] // Journal of Molecular Liquids. – 2024. – Vol. 395. – P. 123907.
250. Ionogels as advanced materials for overcoming challenges in wound healing and drug delivery / A. Q. Pedro, L. S. Castro, J. A. P. Coutinho, M. G. Freire // Nano Materials Science. – 2024.
251. Distribution of 1-Butyl-3-methylimidazolium Bistrifluoromethylsulfonimide in Mesoporous Silica As a Function of Pore Filling / K. S. Han, X. Wang, S. Dai, E. W. Hagaman // The Journal of Physical Chemistry C. – 2013. – Vol. 117. – № 30. – P. 15754-15762.
252. Ionic liquids-SBA-15 hybrid catalysts for highly efficient and solvent-free synthesis of diphenyl carbonate / S. Wang, Q. Zhang, C. Cui [et al.] // Green Energy & Environment. – 2023. – Vol. 8. – № 1. – P. 183-193.
253. Structural Insight into Ionogels: A Case Study of 1-Methyl-3-octyl-imidazolium Tetrafluoroborate Confined in Aerosil / S. Yu. Kottsov, G. P. Kopitsa, A. E. Baranchikov [et al.] // Langmuir. – 2024. – Vol. 40. – № 45. – P. 23962-23972.

254. Molecular structure and transport of ionic liquid confined in asymmetric graphene-coated silica nanochannel / X. Liu, X. Zong, S. Xue [et al.] // Journal of Molecular Liquids. – 2022. – Vol. 345. – P. 117869.
255. Espejo, C. Scratch Resistance of New Polystyrene Nanocomposites with Ionic Liquid-Modified Multi-walled Carbon Nanotubes / C. Espejo, F. J. Carrión, M. D. Bermúdez // Tribology Letters. – 2013. – Vol. 52. – № 2. – P. 271-285.
256. Recent developments of nanocomposite ionogels as monolithic electrolyte membranes for lithium-based batteries / J. Xie, Q. Chen, H. Zhang [et al.] // Battery Energy. – 2024. – Vol. 3. – № 1.
257. Ionogels: Squeeze flow rheology and ionic conductivity of quasi-solidified nanostructured hybrid materials containing ionic liquids immobilized on halloysite / A. V. Agafonov, E. P. Grishina, N. O. Kudryakova [et al.] // Arabian Journal of Chemistry. – 2022. – Vol. 15. – № 1. – P. 103470.
258. Composite nanomaterials based on 1-butyl-3-methylimidazolium dicianamide and clays / E. P. Grishina, L. M. Ramenskaya, N. O. Kudryakova [et al.] // Journal of Materials Research and Technology. – 2019. – Vol. 8. – № 5. – P. 4387-4398.
259. Structural and Thermal Properties of Montmorillonite/Ionic Liquid Composites / O. Alekseeva, A. Noskov, E. Grishina [et al.] // Materials. – 2019. – Vol. 12. – № 16. – P. 2578.
260. Cellulose ionogels, a perspective of the last decade: A review / C. Hopson, M. M. Villar-Chavero, J. C. Domínguez [et al.] // Carbohydrate Polymers. – 2021. – Vol. 274. – P. 118663.
261. Chitosan Containing Supported Ionic Liquid Phase Materials for CO_2 Absorption / K. Pohako-Esko, M. Bahlmann, P. S. Schulz, P. Wasserscheid // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2016. – Vol. 55. – № 25. – P. 7052-7059.
262. Singh, W. P. Gelation of ionic liquids by small-molecule gelators and their applications / W. P. Singh, U. Koch, R. S. Singh // Soft Materials. – 2020. – Vol. 18. – № 4. – P. 386-410.
263. Nanocomposite Ion Gels Based on Silica Nanoparticles and an Ionic Liquid: Ionic Transport, Viscoelastic Properties, and Microstructure / K. Ueno, K. Hata, T. Katakabe [et al.] // The Journal of Physical Chemistry B. – 2008. – Vol. 112. – № 30. – P. 9013-9019.
264. Mario Aparicio, Andrei Jitianu, L. C. K. Aerogels handbook (Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies) / L. C. K. Mario Aparicio, Andrei Jitianu. – 2011.
265. Ionogels as Modular Platform for Metal Extraction / L. Dupont. S. Boudesoque, L. Viau [et al.] // SSRN Electronic Journal. – 2022. – Vol. 322. – P. 124285.
266. Ionogels in Aqueous Media: From Conductometric Probing of the Ionic Liquid Washout to the Design of More Stable Materials / S. Yu. Kottsov, A. O. Badulina, V. K. Ivanov [et al.] // ChemEngineering. – 2024. – Vol. 8. – № 6. – P. 111.

267. Ionogels as drug delivery system: one-step sol–gel synthesis using imidazolium ibuprofenate ionic liquid / L. Viau, C. Tourné-Péteilh, J.-M. Devoisselle, A. Vioux // Chem. Commun. – 2010. – Vol. 46. – № 2. – P. 228-230.
268. Pierre, A. C. Chemistry of Aerogels and Their Applications / A. C. Pierre, G. M. Pajonk // Chemical Reviews. – 2002. – Vol. 102. – № 11. – P. 4243-4266.
269. A route to heat resistant solid membranes with performances of liquid electrolytes / M.-A. Néouze, J. L. Bideau, F. Leroux, A. Vioux // Chem. Commun. – 2005. – № 8. – P. 1082-1084.
270. Luminescent Ionogels Based on Europium-Doped Ionic Liquids Confined within Silica-Derived Networks / K. Lunstroot, K. Driesen, P. Nockemann [et al.] // Chemistry of Materials. – 2006. – Vol. 18. – № 24. – P. 5711-5715.
271. Examining the Electrochemical Nature of an Ionogel Based on the Ionic Liquid $[P_{66614}][TFSI]$ and TiO_2 : Synthesis, Characterization, and Quantum Chemical Calculations / A. Dutta, D. K. Mishra, D. Kundu [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2022. – Vol. 61. – № 25. – P. 8763-8774.
272. Immobilization of ionic liquids in translucent tin dioxide monoliths by sol–gel processing / S. Bellayer, L. Viau, Z. Tebby [et al.] // Dalton Transactions. – 2009. – № 8. – P. 1307.
273. In-situ Polymerization Methods for Polymer-based Solid-State Lithium Batteries / M. Sun, Z. Zeng, W. Zhong [et al.] // Batteries & Supercaps. – 2022. – Vol. 5. – № 12.
274. Recyclable, Healable, and Tough Ionogels Insensitive to Crack Propagation / W. Li, L. Li, S. Zheng [et al.] // Advanced Materials. – 2022. – Vol. 34. – № 28.
275. Silva, S. S. Ionic liquids in the processing and chemical modification of chitin and chitosan for biomedical applications / S. S. Silva, J. F. Mano, R. L. Reis // Green Chemistry. – 2017. – Vol. 19. – № 5. – P. 1208-1220.
276. Ion segregation in an ionic liquid confined within chitosan based chemical ionogels / A. Guyomard-Lack, N. Buchtová, B. Humbert, J. Le Bideau // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – Vol. 17. – № 37. – P. 23947-23951.
277. Review of ionic liquid and ionogel-based biomaterials for advanced drug delivery / M. Kuddushi, B. B. Xu, N. Malek, X. Zhang // Advances in Colloid and Interface Science. – 2024. – Vol. 331. – P. 103244.
278. Pierre, A. C. SiO_2 Aerogels / A. C. Pierre, A. Rigacci // Aerogels Handbook. – New York, NY : Springer New York, 2011. – P. 21-45.
279. One-step embedding method for immobilized bifunctional and alkaline ionic liquids as effective catalysts applied in transesterification / Z. Zhao, M. Liu, Y. Wang [et al.] // Reaction Chemistry & Engineering. – 2023. – Vol. 8. – № 7. – P. 1654-1664.

280. The solid-liquid extraction separation of lithium isotopes by porous composite materials doped with ionic liquids and 2,2'-binaphthyldiyl-17-crown-5 / X.-L. Sun, L. Gu, D. Qiu [et al.] // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2014.
281. Silica-Gel-Confined Ionic Liquids: A New Attempt for the Development of Supported Nanoliquid Catalysis / F. Shi, Q. Zhang, D. Li, Y. Deng // Chemistry – A European Journal. – 2005. – Vol. 11. – № 18. – P. 5279-5288.
282. Wearable Sensors Adapted to Extreme Environments Based on the Robust Ionogel Electrolytes with Dual Hydrogen Networks / A. Hu, C. Liu, Z. Cui [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2022. – Vol. 14. – № 10. – P. 12713-12721.
283. Self-Powered Wireless Flexible Ionogel Wearable Devices / W. Li, K. Lin, L. Chen [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2023.
284. Carbohydrate-supramolecular gels: Adsorbents for chromium(VI) removal from wastewater / C. Rizzo, J. L. Andrews, J. W. Steed, F. D'Anna // Journal of Colloid and Interface Science. – 2019. – Vol. 548. – P. 184-196.
285. Ionic liquids gels: Soft materials for environmental remediation / S. Marullo, C. Rizzo, N. T. Dintcheva [et al.] // Journal of Colloid and Interface Science. – 2018. – Vol. 517. – P. 182-193.
286. Marullo, S. How Ionic Liquid Gels Work on the Removal of Bisphenol A from Wastewater / S. Marullo, F. D'Anna // ACS Materials Au. – 2023. – Vol. 3. – № 2. – P. 112-122.
287. Multi-environmentally stable and underwater adhesive DNA ionogels enabling flexible strain sensor / B. Kang, M. Gao, R. Zhao [et al.] // Polymer. – 2023. – Vol. 272. – P. 125844.
288. A Transparent, Highly Stretchable, Solvent-Resistant, Recyclable Multifunctional Ionogel with Underwater Self-Healing and Adhesion for Reliable Strain Sensors / L. Xu, Z. Huang, Z. Deng [et al.] // Advanced Materials. – 2021. – Vol. 33. – № 51.
289. Modular microfluidic valve structures based on reversible thermoresponsive ionogel actuators / F. Benito-Lopez, M. Antoñana-Díez, V. F. Curto [et al.] // Lab Chip. – 2014. – Vol. 14. – № 18. – P. 3530-3538.
290. Ionogel-based hybrid polymer-paper handheld platform for nitrite and nitrate determination in water samples / R. Catalan-Carrio, J. Saez, L. Á. Fernández Cuadrado [et al.] // Analytica Chimica Acta. – 2022. – Vol. 1205. – P. 339753.
291. Fluidic flow delay by ionogel passive pumps in microfluidic paper-based analytical devices / T. Akyazi, J. Saez, J. Elizalde, F. Benito-Lopez // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2016. – Vol. 233. – P. 402-408.
292. Microfluidics and materials for smart water monitoring: A review / J. Saez, R. Catalan-Carrio, R. M. Owens [et al.] // Analytica Chimica Acta. – 2021. – Vol. 1186. – P. 338392.

293. Synthesis and Properties of Seven Ionic Liquids Containing 1-Methyl-3-octylimidazolium or 1-Butyl-4-methylpyridinium Cations / N. Papaiconomou, N. Yakelis, J. Salminen [et al.] // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2006. – Vol. 51. – № 4. – P. 1389-1393.
294. The peculiar effect of water on ionic liquids and deep eutectic solvents / C. Ma, A. Laaksonen, C. Liu [et al.] // Chemical Society Reviews. – 2018. – Vol. 47. – № 23. – P. 8685-8720.
295. Microscopic interactions of the imidazolium-based ionic liquid with molecular liquids depending on their electron-donicity / T. Takamuku, H. Hoke, A. Idrissi [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – Vol. 16. – № 43. – P. 23627-23638.
296. Boudesocque, S. Selective Cobalt over Nickel separation using neat and confined ionic liquids / S. Boudesocque, L. Viau, L. Dupont // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2020. – Vol. 8. – № 5.
297. Horowitz, A. I. Reclamation and reuse of ionic liquids from silica-based ionogels using spontaneous water-driven separation / A. I. Horowitz, Y. Wang, M. J. Panzer // Green Chemistry. – 2013. – Vol. 15. – № 12. – P. 3414.
298. Ethanol recovery from dilute aqueous solution by perstraction using supported ionic liquid membrane (SILM) / T.-Y. Huang, J. S. Ho, S. Goh, T. H. Chong // Journal of Cleaner Production. – 2021. – Vol. 298. – P. 126811.
299. Heavy metal ions extraction using new supported liquid membranes containing ionic liquid as carrier / E. Jean, D. Villemin, M. Hlaibi, L. Lebrun // Separation and Purification Technology. – 2018. – Vol. 201. – P. 1-9.
300. Ultra-Stretchable, Adhesive, and Anti-Swelling Ionogel Based on Fluorine-Rich Ionic Liquid for Underwater Reliable Sensor / Y. Zhao, D. Gan, L. Wang [et al.] // Advanced Materials Technologies. – 2023. – Vol. 8. – № 7.
301. Yang, H. Soft elastomer coatings for ionogels / H. Yang, C. Li, J. Tang // Extreme Mechanics Letters. – 2022. – Vol. 54. – P. 101761.
302. Layered Heterostructure Ionogel Electrolytes for High-Performance Solid-State Lithium-Ion Batteries / W. J. Hyun, C. M. Thomas, N. S. Luu, M. C. Hersam // Advanced Materials. – 2021. – Vol. 33. – № 13.
303. Monolithic Task-Specific Ionogel Electrolyte Membrane Enables High-Performance Solid-State Lithium-Metal Batteries in Wide Temperature Range / L. Yu, L. Yu, Q. Liu [et al.] // Advanced Functional Materials. – 2022. – Vol. 32. – № 14.
304. A Flexible Semi-Interpenetrating Network-Enhanced Ionogel Polymer Electrolyte for Highly Stable and Safe Lithium Metal Batteries / Z. Chen, Y. Yang, Q. Su [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2021. – Vol. 13. – № 35. – P. 41946-41955.

305. Ultrastable Zinc Anodes Enabled by Anti-Dehydration Ionic Liquid Polymer Electrolyte for Aqueous Zn Batteries / J. Huang, X. Chi, Y. Du [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2021. – Vol. 13. – № 3. – P. 4008-4016.
306. In situ polymerized solid electrolytes for superior safety and stability of flexible solid-state Al-ion batteries / I. Kim, S. Jang, K. H. Lee [et al.] // Energy Storage Materials. – 2021. – Vol. 40. – P. 229-238.
307. Supported Ionic Liquid Gel Membrane Electrolytes for Flexible Supercapacitors / X. Zhang, M. Kar, T. C. Mendes [et al.] // Advanced Energy Materials. – 2018. – Vol. 8. – № 15.
308. Organo-Hydrogel Electrolytes with Versatile Environmental Adaptation for Advanced Flexible Aqueous Energy Storage Devices / H. Wang, M. S. Riaz, T. Ali [et al.] // Small Science. – 2023. – Vol. 3. – № 5.
309. All-Printed Green Micro-Supercapacitors Based on a Natural-derived Ionic Liquid for Flexible Transient Electronics / L. Migliorini, C. Piazzoni, K. Pohako-Esko [et al.] // Advanced Functional Materials. – 2021. – Vol. 31. – № 27.
310. Ionogel electrolyte with dynamic metal-ligand interactions enabled self-healable supercapacitor with high energy density / J. Wu, L. Huang, S. Wang [et al.] // Energy Storage Materials. – 2023. – Vol. 57. – P. 549-556.
311. Wen, J. Polymer ionogels and their application in flexible ionic devices / J. Wen, L. Zhou, T. Ye // SmartMat. – 2024. – Vol. 5. – № 2.
312. Self-Healable Organic-Inorganic Hybrid Thermoelectric Materials with Excellent Ionic Thermoelectric Properties / Y. T. Malik, Z. A. Akbar, J. Y. Seo [et al.] // Advanced Energy Materials. – 2022. – Vol. 12. – № 6.
313. Significant Enhancement in the Thermoelectric Properties of Ionogels through Solid Network Engineering / Z. Liu, H. Cheng, H. He [et al.] // Advanced Functional Materials. – 2022. – Vol. 32. – № 7.
314. Stretchable and Transparent Ionogels with High Thermoelectric Properties / Y. Fang, H. Cheng, H. He [et al.] // Advanced Functional Materials. – 2020. – Vol. 30. – № 51.
315. Flexible and Robust Bacterial Cellulose-Based Ionogels with High Thermoelectric Properties for Low-Grade Heat Harvesting / K. Liu, J. Lv, G. Fan [et al.] // Advanced Functional Materials. – 2022. – Vol. 32. – № 6.
316. Rarely negative-thermovoltage cellulose ionogel with simultaneously boosted mechanical strength and ionic conductivity via ion-molecular engineering / Q. Chen, B. Cheng, Z. Wang [et al.] // Journal of Materials Chemistry A. – 2023. – Vol. 11. – № 5. – P. 2145-2154.
317. Chen, Z. Ionic skin: from imitating natural skin to beyond / Z. Chen, Y. Wang // Industrial Chemistry & Materials. – 2023. – Vol. 1. – № 2. – P. 224-239.

318. A Self-Healing and Ionic Liquid Affiliative Polyurethane toward a Piezo 2 Protein Inspired Ionic Skin / C. Chen, W. B. Ying, J. Li [et al.] // Advanced Functional Materials. – 2022. – Vol. 32. – № 4.
319. Bioinspired Photonic Ionogels as Interactively Visual Ionic Skin with Optical and Electrical Synergy / Q. Lyu, S. Wang, B. Peng [et al.] // Small. – 2021. – Vol. 17. – № 41.
320. Mechanically Robust, Elastic, and Healable Ionogels for Highly Sensitive Ultra-Durable Ionic Skins / T. Li, Y. Wang, S. Li [et al.] // Advanced Materials. – 2020. – Vol. 32. – № 32. – P. 2002706.
321. Visible-Light Transparent, Ultrastretchable, and Self-Healable Semicrystalline Fluorinated Ionogels for Underwater Strain Sensing / J. Chen, Y. Wang, L. Li [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2023. – Vol. 15. – № 12. – P. 16109-16117.
322. Highly Stretchable and Transparent Thermistor Based on Self-Healing Double Network Hydrogel / J. Wu, S. Han, T. Yang [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2018. – Vol. 10. – № 22. – P. 19097-19105.
323. Hybrid optoelectronic synaptic functionality realized with ion gel-modulated In2O3 phototransistors / W. Alquraishi, Y. Fu, W. Qiu [et al.] // Organic Electronics. – 2019. – Vol. 71. – P. 72-78.
324. Sub-3V ZnO Electrolyte-Gated Transistors and Circuits with Screen-Printed and Photo-Crosslinked Ion Gel Gate Dielectrics: New Routes to Improved Performance / F. Zare Bidoky, B. Tang, R. Ma [et al.] // Advanced Functional Materials. – 2020. – Vol. 30. – № 20.
325. Lead-adsorbing ionogel-based encapsulation for impact-resistant, stable, and lead-safe perovskite modules / X. Xiao, M. Wang, S. Chen [et al.] // Science Advances. – 2021. – Vol. 7. – № 44.
326. Ionogel-perovskite matrix enabling highly efficient and stable flexible solar cells towards fully-R2R fabrication / Y. Kang, R. Li, A. Wang [et al.] // Energy & Environmental Science. – 2022. – Vol. 15. – № 8. – P. 3439-3448.
327. Liu, Z. Switchable Adhesion: On-Demand Bonding and Debonding / Z. Liu, F. Yan // Advanced Science. – 2022. – Vol. 9. – № 12.
328. A Superstrong and Reversible Ionic Crystal-Based Adhesive Inspired by Ice Adhesion / L. Liu, Z. Liu, Y. Ren [et al.] // Angewandte Chemie. – 2021. – Vol. 133. – № 16. – P. 9030-9041.
329. Reversible Dendritic-Crystal-Reinforced Polymer Gel for Bioinspired Adaptable Adhesive / S. Xi, F. Tian, G. Wei [et al.] // Advanced Materials. – 2021. – Vol. 33. – № 40.
330. Deep Eutectic Solvents-Based Ionogels with Ultrafast Gelation and High Adhesion in Harsh Environments / G. Ge, K. Mandal, R. Haghniaz [et al.] // Advanced Functional Materials. – 2023. – Vol. 33. – № 9.

331. Yu, Z. Water-Resistant Ionogel Electrode with Tailorable Mechanical Properties for Aquatic Ambulatory Physiological Signal Monitoring / Z. Yu, P. Wu // Advanced Functional Materials. – 2021. – Vol. 31. – № 51.
332. Adhering Low Surface Energy Materials without Surface Pretreatment via Ion–Dipole Interactions / S. Huang, Y. Wan, X. Ming [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2021. – Vol. 13. – № 34. – P. 41112-41119.
333. Block Copolymer-Based Supramolecular Ionogels for Accurate On-Skin Motion Monitoring / K. G. Cho, S. An, D. H. Cho [et al.] // Advanced Functional Materials. – 2021. – Vol. 31. – № 36.
334. Spontaneous self-healing ionogels for efficient and reliable carbon dioxide separation / Y. Fu, L. Chen, F. Xu [et al.] // Journal of Materials Chemistry A. – 2022. – Vol. 10. – № 9. – P. 4695-4702.
335. Poly(ionic liquid)-based engineered mixed matrix membranes for CO_2/H_2 separation / A. R. Nabais, A. P. S. Martins, V. D. Alves [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2019. – Vol. 222. – P. 168-176.
336. Characterization and gas permeation properties of polyimide/ZSM-5 zeolite composite membranes containing ionic liquid / R. Shindo, M. Kishida, H. Sawa [et al.] // Journal of Membrane Science. – 2014. – Vol. 454. – P. 330-338.
337. Polymeric ionic liquid membranes containing IL–Ag^+ for ethylene/ethane separation via olefin-facilitated transport / L. C. Tomé, D. Mecerreyes, C. S. R. Freire [et al.] // Journal of Materials Chemistry A. – 2014. – Vol. 2. – № 16. – P. 5631.
338. A Recyclable Acidic Ionic Liquid Gel Catalyst for Dehydration: Comparison with an Analogous SILP Catalyst / Y.-M. Wang, V. Ulrich, G. F. Donnelly [et al.] // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2015. – Vol. 3. – № 5. – P. 792-796.
339. Bothwell, K. M. Taming the Base Catalyzed Sol–Gel Reaction: Basic Ionic Liquid Gels of SiO 2 and TiO 2 / K. M. Bothwell, P. C. Marr // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2017. – Vol. 5. – № 2. – P. 1260-1263.
340. Encapsulation of $Pd(OAc)_2$ catalyst in an ionic liquid phase confined in silica gels. Application to Heck–Mizoroki reaction / S. Volland, M. Gruit, T. Régnier [et al.] // New Journal of Chemistry. – 2009. – Vol. 33. – № 10. – P. 2015.
341. Insight in the Alginate Pd-Ionogels—Application to the Tsuji–Trost Reaction / P.-F. Vittoz, H. El Siblani, A. Bruma [et al.] // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2018. – Vol. 6. – № 4. – P. 5192-5197.
342. Kowacz, M. Spontaneous emulsification in ionic liquid/water systems and its use for templating of solids / M. Kowacz, J. M. S. S. Esperança, L. P. N. Rebelo // Soft Matter. – 2014. – Vol. 10. – № 21. – P. 3798-3805.

343. Selective separation of Germanium(IV) from simulated industrial leachates containing heavy metals by non-dispersive ionic extraction / H. Kamran Haghighi, M. Irannajad, A. Fortuny, A. M. Sastre // Minerals Engineering. – 2019. – Vol. 137. – P. 344-353.
344. Coll, M. T. Boron reduction by supported liquid membranes using ALiCY and ALiDEC ionic liquids as carriers / M. T. Coll, A. Fortuny, A. M. Sastre // Chemical Engineering Research and Design. – 2014. – Vol. 92. – № 4. – P. 758-763.
345. Fortuny, A. Use of methyltrioctyl/decylammonium bis 2,4,4-(trimethylpentyl)phosphinate ionic liquid (ALiCY IL) on the boron extraction in chloride media / A. Fortuny, M. T. Coll, A. M. Sastre // Separation and Purification Technology. – 2012. – Vol. 97. – P. 137-141.
346. Sahoo, S. K. Separation of Iron(III) By Extraction Chromatography With Aliquat 336S From Citrate Solution / S. K. Sahoo, S. M. Khopkar // Analytical Letters. – 1989. – Vol. 22. – № 4. – P. 1033-1043.
347. Przeszlakowski, S. Concentration of aqueous solutions of salts using silica gel treated with a mixture of liquid anion exchanger and Eriochrome Black T prior to analysis for trace amounts of bivalent and trivalent metals / S. Przeszlakowski, R. Kocjan // The Analyst. – 1985. – Vol. 110. – № 9. – P. 1077.
348. Przeszlakowski, S. Extraction chromatography of cobalt and some other metals an silica treated with a mixture of Aliquat 336 and nitroso-R-salt / S. Przeszlakowski, R. Kocjan // Chromatographia. – 1982. – Vol. 15. – № 11. – P. 717-722.
349. Sahoo, S. K. Reversed Phase Extraction Chromatographic Separation of Germanium with Aliquat 336S from Citric Acid / S. K. Sahoo // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1991. – Vol. 64. – № 8. – P. 2484-2487.
350. Przeszlakowski, S. Extraction chromatography of some metals on silica treated with a mixture of Aliquat 336 and Thorin I / S. Przeszlakowski, R. Kocjan // Chromatographia. – 1983. – Vol. 17. – № 5. – P. 266-268.
351. Zhang, H. Application of Ionic Liquid Modified Silica for Solid-Phase Extraction of Polysaccharides from Laminaria japonica / H. Zhang, K. H. Row // Journal of Carbohydrate Chemistry. – 2014. – Vol. 33. – № 5. – P. 225-237.
352. Lee, Y. R. Purification of Three Flavones from Chamaecyparis obtusa by Multi-Phase Extraction using Anion-Exchange Imidazolium Silica / Y. R. Lee, K. H. Row // Asian Journal of Chemistry. – 2014. – Vol. 26. – № 19. – P. 6440-6442.
353. Bi, W. Solid-phase extraction of liquiritin and glycyrrhizin from licorice using porous alkyl-pyridinium polymer sorbent / W. Bi, M. Tian, K. H. Row // Phytochemical Analysis. – 2010. – Vol. 21. – № 5. – P. 496-501.

354. Bi, W. Selective extraction and separation of oxymatrine from Sophora flavescens Ait. extract by silica-confined ionic liquid / W. Bi, M. Tian, K. H. Row // Journal of Chromatography B. – 2012. – Vol. 880. – P. 108-113.
355. Silica-Based Ionogels: Nanoconfined Ionic Liquid-Rich Fibers for Headspace Solid-Phase Microextraction Coupled with Gas Chromatography–Barrier Discharge Ionization Detection / F. Pena-Pereira, Ł. Marcinkowski, A. Kloskowski [et al.] // Analytical Chemistry. – 2014. – Vol. 86. – № 23. – P. 11640-11648.
356. Tuning the extraction properties of ionogel-coated Solid-phase microextraction fibers based on the solvation properties of the ionic liquids / K. Yavir, K. Konieczna, Ł. Marcinkowski, A. Kloskowski // Separation and Purification Technology. – 2020. – Vol. 247.
357. Ionogel fibres of bis(trifluoromethanesulfonyl)imide anion-based ionic liquids for the headspace solid-phase microextraction of chlorinated organic pollutants / F. Pena-Pereira, Ł. Marcinkowski, A. Kloskowski, J. Namieśnik // Analyst. – 2015. – Vol. 140. – № 21. – P. 7417-7422.
358. Yavir, K. Ionogel sorbent coatings for determining organophosphorus and pyrethroid insecticides in water and fresh juice samples by headspace-solid phase microextraction / K. Yavir, A. Kloskowski // Journal of Food Composition and Analysis. – 2021. – Vol. 102.
359. Trace determination of organophosphate esters in environmental water samples with an ionogel-based nanoconfined ionic liquid fiber coating for solid-phase microextraction with gas chromatography and flame photometric detection / L. Pang, R. Pang, L. Ge [et al.] // Journal of Separation Science. – 2016. – Vol. 39. – № 22. – P. 4415-4421.
360. Ionogel-Based Ionic Liquid Coating for Solid-Phase Microextraction of Organophosphorus Pesticides from Wine and Juice Samples / L. Pang, P. Yang, R. Pang [et al.] // Food Analytical Methods. – 2018. – Vol. 11. – № 1. – P. 270-281.
361. Bi, W. Solid-phase extraction of matrine and oxymatrine from Sophora Flavescens Ait using amino-imidazolium polymer / W. Bi, M. Tian, K. H. Row // Journal of Separation Science. – 2010. – Vol. 33. – № 12. – P. 1739-1745.
362. An ionic liquid loaded magnetically confined polymeric mesoporous adsorbent for extraction of parabens from environmental and cosmetic samples / M. Md Yusoff, M. Raoov, N. Yahaya, N. Md Salleh // RSC Advances. – 2017. – Vol. 7. – № 57. – P. 35832-35844.
363. Magnetic microsphere confined ionic liquid as a novel sorbent for the determination of chlorophenols in environmental water samples by liquid chromatography / F. Yang, R. Shen, Y. Long [et al.] // J. Environ. Monit. – 2011. – Vol. 13. – № 2. – P. 440-445.
364. Kumar, R. Indium extraction from nitrate medium using Cyphos ionic liquid 104 and its mathematical modeling / R. Kumar, S. Dhiman, H. Gupta // Environmental Science and Pollution Research. – 2022.

365. Alguacil, F. J. Dispersion-free extraction of In(III) from HCl solutions using a supported liquid membrane containing the HA324H$^+$Cl$^-$ ionic liquid as the carrier / F. J. Alguacil, F. A. López // Scientific Reports. – 2020. – Vol. 10. – № 1. – P. 13868.
366. Mercury capture on a supported chlorocuprate(II) ionic liquid adsorbent studied using operando synchrotron X-ray absorption spectroscopy / R. Boada, G. Cibin, F. Coleman [et al.] // Dalton Transactions. – 2016. – Vol. 45. – № 47. – P. 18946-18953.
367. Evaluation of solid-supported room-temperature ionic liquids containing crown ethers as media for metal ion separation and preconcentration / C. A. Hawkins, M. A. Momen, S. L. Garvey [et al.] // Talanta. – 2015. – Vol. 135. – P. 115-123.
368. Dynamic single-interface hollow fiber liquid phase microextraction of Cr(VI) using ionic liquid containing supported liquid membrane / R. Pimparu, S. Nitiyanontakit, M. Miró, P. Varanusupakul // Talanta. – 2016. – Vol. 161. – P. 730-734.
369. Zhang, L. Preparation of sol–gel materials doped with ionic liquid and extractant for cerium(III) extraction / L. Zhang, E. Chen, X. Yu // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry. – 2013. – Vol. 298. – № 2. – P. 1055-1063.
370. Selective extraction of lithium ions by phosphoroxy-functionalized ionogels from the mother liquor of Li_2CO_3 / Y. Huang, X. Li, G. Luo [et al.] // Chemical Engineering Journal. – 2024. – Vol. 484. – P. 149577.
371. Preparation and application of ionic liquid-coated fused-silica capillary fibers for solid-phase microextraction / K.-P. Huang, G.-R. Wang, B.-Y. Huang, C.-Y. Liu // Analytica Chimica Acta. – 2009. – Vol. 645. – № 1-2. – P. 42-47.
372. Silva, M. R. da. Evaluation of ionic liquids supported on silica as a sorbent for fully automated online solid-phase extraction with LC-MS determination of sulfonamides in bovine milk samples / M. R. da Silva, F. Mauro Lanças // Journal of Separation Science. – 2018. – Vol. 41. – № 10. – P. 2237-2244.
373. Mahmoud, M. E. Supported hydrophobic ionic liquid on nano-silica for adsorption of lead / M. E. Mahmoud, H. M. Al-Bishri // Chemical Engineering Journal. – 2011. – Vol. 166. – № 1. – P. 157-167.
374. Lithium extraction from complex aqueous solutions using supported ionic liquid membranes / G. Zante, M. Boltoeva, A. Masmoudi [et al.] // Journal of Membrane Science. – 2019. – Vol. 580. – P. 62-76.
375. Selective separation of cobalt and nickel using a stable supported ionic liquid membrane / G. Zante, M. Boltoeva, A. Masmoudi [et al.] // Separation and Purification Technology. – 2020. – Vol. 252. – P. 117477.

376. Zhao, L. Preparation of surface-imprinted polymer grafted with water-compatible external layer via RAFT precipitation polymerization for highly selective and sensitive electrochemical determination of brucine / L. Zhao, F. Zhao, B. Zeng // Biosensors and Bioelectronics. – 2014. – Vol. 60. – P. 71-76.
377. Surface tension of room temperature ionic liquids measured by dynamic light scattering / R. Osada, T. Hoshino, K. Okada [et al.] // The Journal of Chemical Physics. – 2009. – Vol. 130. – № 18.
378. Density and Surface Tension of Ionic Liquids / C. Kolbeck, J. Lehmann, K. R. J. Lovelock [et al.] // The Journal of Physical Chemistry B. – 2010. – Vol. 114. – № 51. – P. 17025-17036.
379. Law, G. Surface Tension Measurements of N -Alkylimidazolium Ionic Liquids / G. Law, P. R. Watson // Langmuir. – 2001. – Vol. 17. – № 20. – P. 6138-6141.
380. Klomfar, J. Temperature Dependence of the Surface Tension and Density at 0.1 MPa for 1-Ethyl- and 1-Butyl-3-methylimidazolium Dicyanamide / J. Klomfar, M. Součková, J. Pátek // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2011. – Vol. 56. – № 8. – P. 3454-3462.
381. The structure of polymer aerogels produced by gelation of polyamide 6,6 solutions / A. Baranchikov, S. Lermontov, S. Kottsov [et al.] // Journal of Polymer Research. – 2025. – Vol. 32. – № 10. – P. 385.
382. Reversed-phase liquid chromatographic method for the determination of selected room-temperature ionic liquid cations / P. Stepnowski, A. Müller, P. Behrend [et al.] // Journal of Chromatography A. – 2003. – Vol. 993. – № 1-2. – P. 173-178.
383. Karamanev, D. G. Rapid simultaneous quantitative determination of ferric and ferrous ions in drainage waters and similar solutions / D. G. Karamanev, L. N. Nikolov, V. Mamatarkova // Minerals Engineering. – 2002. – Vol. 15. – № 5. – P. 341-346.
384. Iacomi, P. pyGAPS: a Python-based framework for adsorption isotherm processing and material characterisation / P. Iacomi, P. L. Llewellyn // Adsorption. – 2019. – Vol. 25. – № 8. – P. 1533-1542.
385. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) / M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark [et al.] // Pure and Applied Chemistry. – 2015. – Vol. 87. – № 9-10. – P. 1051-1069.
386. Rouquerol, J. Is the bet equation applicable to microporous adsorbents? / J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol // Studies in Surface Science and Catalysis. – 2007. – Vol. 160. – P. 49-56.
387. Bondarenko A. S. EIS Spectrum Analyser / Bondarenko A. S., Ragoisha G. A. – New York : Nova Science Publishers, 2005.
388. Small-angle diffractometer with coordinate detector., / L. Y. Mogilevskii, Dembo A.T., Svergun D.I., Feigin L.A. // Kristallografiya. – 1984. – Vol. 29. – P. 587-592.

389. West, A. R. Solid State Chemistry and its Applications / A. R. West. – Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2022. – 896 p.
390. Feng, S. Molecular dynamics simulations of imidazolium-based ionic liquid/water mixtures: Alkyl side chain length and anion effects / S. Feng, G. A. Voth // Fluid Phase Equilibria. – 2010. – Vol. 294. – № 1-2. – P. 148-156.
391. Evaluation of Hydrophilic and Hydrophobic Silica Particles on the Release Kinetics of Essential Oil Pickering Emulsions / Z. Li, X. Jiang, H. Liu [et al.] // ACS Omega. – 2022. – Vol. 7. – № 10. – P. 8651-8664.
392. Chen, S. G. Theoretical Basis for the Potential Theory Adsorption Isotherms. The Dubinin-Radushkevich and Dubinin-Astakhov Equations / S. G. Chen, R. T. Yang // Langmuir. – 1994. – Vol. 10. – № 11. – P. 4244-4249.
393. Pillai, P. Synthesis, Characterization, Surface Properties and Micellization Behaviour of Imidazolium-based Ionic Liquids / P. Pillai, N. Pal, A. Mandal // Journal of Surfactants and Detergents. – 2017. – Vol. 20. – № 6. – P. 1321-1335.
394. Buchtová, N. Biopolymer based nanocomposite ionogels: high performance, sustainable and solid electrolytes / N. Buchtová, A. Guyomard-Lack, J. Le Bideau // Green Chem. – 2014. – Vol. 16. – № 3. – P. 1149-1152.
395. Aerogel-Based Single-Ion Magnets: A Case Study of a Cobalt(II) Complex Immobilized in Silica / S. Yu. Kottsov, M. A. Shmelev, A. E. Baranchikov [et al.] // Molecules. – 2023. – Vol. 28. – № 1. – P. 418.
396. Tripathi, A. K. Thermal, electrical and structural studies on ionic liquid confined in ordered mesoporous MCM-41 / A. K. Tripathi, Y. L. Verma, R. K. Singh // Journal of Materials Chemistry A. – 2015. – Vol. 3. – № 47. – P. 23809-23820.
397. Preparation and characterisation of ionic liquid confined hybrid porous silica derived from ultrasonic assisted non-hydrolytic sol–gel process / Y. L. Verma, A. K. Gupta, R. K. Singh, S. Chandra // Microporous and Mesoporous Materials. – 2014. – Vol. 195. – P. 143-153.
398. Gupta, A. K. Crystallization kinetics behavior of ionic liquid [EMIm][BF_4] confined in mesoporous silica matrices / A. K. Gupta, R. K. Singh, S. Chandra // RSC Adv. – 2014. – Vol. 4. – № 42. – P. 22277-22287.
399. Self-assembly of an imidazolium surfactant in aprotic ionic liquids. 2. More than solvents / W. Zhuang, C. Zhao, Y. Pan, Q. Li // Soft Matter. – 2021. – Vol. 17. – № 12. – P. 3494-3502.
400. Liu, Z. Raman and FTIR Spectroscopic Studies of 1-Ethyl-3-methylimidazolium Trifluoromethylsulfonate, its Mixtures with Water and the Solvation of Zinc Ions / Z. Liu, S. Z. El Abedin, F. Endres // ChemPhysChem. – 2015. – Vol. 16. – № 5. – P. 970-977.

401. Optical and antibacterial properties of 1-butyl-3-methylimidazolium ionic liquids with trifluoromethanesulfonate or tetrafluoroborate anion / M. M. Elmahdy, T. Fahmy, K. A. Aldhafeeri [et al.] // Materials Chemistry and Physics. – 2021. – Vol. 264. – P. 124369.
402. Socrates, G. Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts. Vol. 283 / G. Socrates, M. Tammer. – Chichester : Wiley, 2004. – 368 p.
403. Paschoal, V. H. Vibrational Spectroscopy of Ionic Liquids / V. H. Paschoal, L. F. O. Faria, M. C. C. Ribeiro // Chemical Reviews. – 2017. – Vol. 117. – № 10. – P. 7053-7112.
404. Yamada, T. Infrared Spectroscopy in the Middle Frequency Range for Various Imidazolium Ionic Liquids—Common Spectroscopic Characteristics of Vibrational Modes with In-Plane +C(2)–H and +C(4,5)–H Bending Motions and Peak Splitting Behavior Due to Local Symmetry Bre / T. Yamada, M. Mizuno // ACS Omega. – 2021. – Vol. 6. – № 2. – P. 1709-1717.
405. Capozzi, C. A. Vibrational spectral/structural changes from the hydrolysis/polycondensation of methyl-modified silicates. I. comparisons for single monomer condensates / C. A. Capozzi, L. D. Pye, R. A. Condrate // Materials Letters. – 1992. – Vol. 15. – № 1-2. – P. 130-136.
406. Rajkumar, T. Synthesis and characterization of hybrid molecular material prepared by ionic liquid and silicotungstic acid / T. Rajkumar, G. Ranga Rao // Materials Chemistry and Physics. – 2008. – Vol. 112. – № 3. – P. 853-857.
407. Ionic liquid structure: the conformational isomerism in 1-butyl-3-methyl-imidazolium tetrafluoroborate ([BMIm][BF_4]) / R. Holomb, A. Martinelli, I. Albinsson [et al.] // Journal of Raman Spectroscopy. – 2008. – Vol. 39. – № 7. – P. 793-805.
408. Effect of Ionic Liquids on the Separation of Sucrose Crystals from a Natural Product Using Crystallization Techniques / J.-H. An, A. Kiyonga, W. Yoon [et al.] // Crystals. – 2017. – Vol. 7. – № 10. – P. 284.
409. NMR and Theoretical Study of In-Pore Diffusivity of Ionic Liquid–Solvent Mixtures / J. Cui, X. Lin, W. Zhao [et al.] // The Journal of Physical Chemistry B. – 2022. – Vol. 126. – № 26. – P. 4889-4898.
410. Destructuring ionic liquids in ionogels: enhanced fragility for solid devices / A. Guyomard-Lack, P.-E. Delannoy, N. Dupré [et al.] // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – Vol. 16. – № 43. – P. 23639-23645.
411. Effect of confinement on ionic liquids dynamics in monolithic silica ionogels: 1H NMR study / J. Le Bideau, P. Gaveau, S. Bellayer [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2007. – Vol. 9. – № 40. – P. 5419.
412. Silica ionogels synthesized with imidazolium based ionic liquids in presence of supercritical CO_2 / M. Ivanova, S. Kareth, E. T. Spielberg [et al.] // The Journal of Supercritical Fluids. – 2015. – Vol. 105. – P. 60-65.

413. Forse, A. C. Selective observation of charge storing ions in supercapacitor electrode materials / A. C. Forse, J. M. Griffin, C. P. Grey // Solid State Nuclear Magnetic Resonance. – 2018. – Vol. 89. – P. 45-49.
414. Epoxide-Mediated Synthesis of Two-Component Al_2O_3–TiO_2 Aerogels and Their UV-Protective Characteristics / L. A. Polevoi, I. V. Kolesnik, G. P. Kopitsa [et al.] // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2023. – Vol. 68. – № 12. – P. 1848-1864.
415. Photoluminescent porous aerogel monoliths containing ZnEu-complex: the first example of aerogel modified with a heteronuclear metal complex / K. E. E. Kh. E. Yorov, S. Yu. Yu. Kottsov, A. E. E. Baranchikov [et al.] // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2019. – Vol. 92. – № 2. – P. 304-318.
416. Morphological structure of Gluconacetobacter xylinus cellulose and cellulose-based organic-inorganic composite materials / R. Yu Smyslov, K. V. Ezdakova, G. P. Kopitsa [et al.] // Journal of Physics: Conference Series. – 2017. – Vol. 848. – P. 012017.
417. Guiner, A. Small angle scattering of X-rays / A. Guiner, G. Fournet, C. B. Walker // J. Wiley & Sons, New York. – 1955.
418. Schmidt, P. W. Some Fundamental Concepts and Techniques Useful in Small-Angle Scattering Studies of Disordered Solids / P. W. Schmidt // Modern Aspects of Small-Angle Scattering. – Dordrecht : Springer Netherlands, 1995. – P. 1-56.
419. Hammouda, B. A new Guinier-Porod model / B. Hammouda // Journal of Applied Crystallography. – 2010.
420. Bale, H. D. Small-Angle X-Ray-Scattering Investigation of Submicroscopic Porosity with Fractal Properties / H. D. Bale, P. W. Schmidt // Physical Review Letters. – 1984. – Vol. 53. – № 6. – P. 596-599.
421. Nanoconfined Ionic Liquids / S. Zhang, J. Zhang, Y. Zhang, Y. Deng // Chemical Reviews. – 2017. – Vol. 117. – № 10. – P. 6755-6833.
422. Weissmüller, J. Deformation of solids with nanoscale pores by the action of capillary forces / J. Weissmüller, H.-L. Duan, D. Farkas // Acta Materialia. – 2010. – Vol. 58. – № 1. – P. 1-13.
423. Scherer, G. W. Theory of Drying / G. W. Scherer // Journal of the American Ceramic Society. – 1990. – Vol. 73. – № 1. – P. 3-14.
424. Martinelli, A. An investigation of the sol–gel process in ionic liquid–silica gels by time resolved Raman and ^{1}H NMR spectroscopy / A. Martinelli, L. Nordstierna // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2012. – Vol. 14. – № 38. – P. 13216.
425. Jahanbakhshi, M. Impregnation of Silica Gel with Choline Chloride-MEA as an eco-friendly adsorbent for CO_2 capture / M. Jahanbakhshi, A. Ghaemi, M. Helmi // Scientific Reports. – 2024. – Vol. 14. – № 1. – P. 15208.

426. Impregnation of task-specific ionic liquid into a solid support for removal of neodymium and gadolinium ions from aqueous solution / W. R. Mohamed, S. S. Metwally, H. A. Ibrahim [et al.] // Journal of Molecular Liquids. – 2017. – Vol. 236. – P. 9-17.
427. Mohamedali, M. Imidazolium based ionic liquids confined into mesoporous silica MCM-41 and SBA-15 for carbon dioxide capture / M. Mohamedali, H. Ibrahim, A. Henni // Microporous and Mesoporous Materials. – 2020. – Vol. 294. – P. 109916.
428. Silica impregnated with cyphos IL-101 for Cs^+ adsorption / A. Negrea, L. Lupa, M. Ciopec, P. Negrea // Environmental Engineering and Management Journal. – 2014. – Vol. 13. – № 8. – P. 2005-2013.
429. Al-Oweini, R. Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several $Si(OR)_4$ and $R''Si(OR')_3$ precursors / R. Al-Oweini, H. El-Rassy // Journal of Molecular Structure. – 2009. – Vol. 919. – № 1-3. – P. 140-145.
430. Spectroscopic characterization of silica aerogels prepared using several precursors – effect on the formation of molecular clusters / A. Borba, J. P. Vareda, L. Durães [et al.] // New Journal of Chemistry. – 2017. – Vol. 41. – № 14. – P. 6742-6759.
431. Ellerbrock, R. H. Comparing silicon mineral species of different crystallinity using Fourier transform infrared spectroscopy / R. H. Ellerbrock, M. Stein, J. Schaller // Frontiers in Environmental Chemistry. – 2024. – Vol. 5.
432. Handke, M. Vibrational spectroscopy of the double 4-, 6-membered rings in silicates and siloxanes / M. Handke, W. Jastrzębski // Journal of Molecular Structure. – 2005. – Vols. 744-747. – P. 671-675.
433. Kingma, K. J. Raman spectroscopic study of microcrystalline silica / K. J. Kingma, R. J. Hemley // American Mineralogist. – 1994. – Vol. 79. – № 3-4. – P. 269-273.
434. Cheng, S. New Interpretation of X-ray Diffraction Pattern of Vitreous Silica / S. Cheng // Ceramics. – 2021. – Vol. 4. – № 1. – P. 83-96.
435. Insights on toxicity, safe handling and disposal of silica aerogels and amorphous nanoparticles / J. P. Vareda, C. A. García-González, A. J. M. M. Valente [et al.] // Environmental Science: Nano. – 2021. – Vol. 8. – № 5. – P. 1177-1195.
436. Beaucage, G. Approximations Leading to a Unified Exponential/Power-Law Approach to Small-Angle Scattering / G. Beaucage // Journal of Applied Crystallography. – 1995. – Vol. 28. – № 6. – P. 717-728.
437. Jarzębski, A. B. Surface Fractal Characteristics of Silica Aerogels / A. B. Jarzębski, J. Lorenc, L. Pająk // Langmuir. – 1997. – Vol. 13. – № 5. – P. 1280-1285.

438. Structural characteristics of silica sonogels prepared with different proportions of TEOS and TMOS / D. R. Vollet, L. M. Nunes, D. A. Donatti [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2008. – Vol. 354. – № 14. – P. 1467-1474.

439. Mass and Surface Fractal in Supercritical Dried Silica Aerogels Prepared with Additions of Sodium Dodecyl Sulfate / A. P. Perissinotto, C. M. Awano, D. A. Donatti [et al.] // Langmuir. – 2015. – Vol. 31. – № 1. – P. 562-568.

440. Wu, C.-M. Segregation of confined ionic liquids inducing the formation of super-micropores in the silica matrix / C.-M. Wu, S.-Y. Lin // RSC Advances. – 2016. – Vol. 6. – № 103. – P. 100820-100828.

441. Molecular Dynamics Simulations and Product Vibrational Spectral Analysis for the Reactions of NO_2 with 1-Ethyl-3-methylimidazolium Dicyanamide ($EMIm^+DCA^-$), 1-Butyl-3-methylimidazolium Dicyanamide ($BMIm^+DCA^-$), and 1-Allyl-3-methylimidazolium Dicya / J. Liu, W. Zhou, S. D. Chambreau, G. L. Vaghjiani // The Journal of Physical Chemistry B. – 2020. – Vol. 124. – № 21. – P. 4303-4325.

442. Garaga, M. N. Effect of the alkyl chain length in 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids on inter-molecular interactions and rotational dynamics / M. N. Garaga, M. Nayeri, A. Martinelli // Journal of Molecular Liquids. – 2015. – Vol. 210. – P. 169-177.

443. Low temperature glass/crystal transition in ionic liquids determined by H-bond vs. coulombic strength / C. López-Bueno, M. R. Bittermann, B. Dacuña-Mariño [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2020. – Vol. 22. – № 36. – P. 20524-20530.

444. Crystallization and Glass-Forming Ability of Ionic Liquids: Novel Insights into Their Thermal Behavior / A. I. M. C. Lobo Ferreira, A. S. M. C. Rodrigues, M. Villas [et al.] // ACS Sustainable Chemistry & Engineering. – 2019. – Vol. 7. – № 3. – P. 2989-2997.

445. Melting point depression of ionic liquids by their confinement in carbons of controlled mesoporosity / F. Béguin, V. Pavlenko, P. Przygocki [et al.] // Carbon. – 2020. – Vol. 169. – P. 501-511.

446. Verma, Y. L. Conformational States of Ionic Liquid 1-Ethyl-3-methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide in Bulk and Confined Silica Nanopores Probed by Crystallization Kinetics Study / Y. L. Verma, R. K. Singh // The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – Vol. 119. – № 43. – P. 24381-24392.

447. Blending ionic liquids: how physico-chemical properties change / F. Castiglione, G. Raos, G. Battista Appetecchi [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2010. – Vol. 12. – № 8. – P. 1784.

448. Reactivity of the Ionic Liquid $Pyr_{14}TFSI$ with Superoxide Radicals Generated from KO_2 or by Contact of O_2 with $Li_7T_i5O_{12}$ / K. U. Schwenke, J. Herranz, H. A. Gasteiger, M. Piana // Journal of The Electrochemical Society. – 2015. – Vol. 162. – № 6. – P. A905-A914.
449. Ionic guest in ionic host: ionosilica ionogel composites via ionic liquid confinement in ionosilica supports / N. Abdou, B. Alonso, N. Brun [et al.] // Materials Chemistry Frontiers. – 2022. – Vol. 6. – № 7. – P. 939-947.
450. Novel flexible, hybrid aerogels with vinyl- and methyltrimethoxysilane in the underlying silica structure / T. Matias, C. Varino, H. C. de Sousa [et al.] // Journal of Materials Science. – 2016. – Vol. 51. – № 14. – P. 6781-6792.
451. High-Performance Methylsilsesquioxane Aerogels: Hydrolysis Mechanisms and Maximizing Compression Properties / G. Zhang, C. Li, Y. Wang [et al.] // Gels. – 2023. – Vol. 9. – № 9. – P. 720.
452. Comparative Analysis of Superhydrophobic Elastic Polymethylsilsesquioxane Aerogels Prepared at Atmospheric Pressure and under Supercritical Conditions / S. A. Lermontov, A. N. Malkova, A. A. Kolmakova [et al.] // Russian Metallurgy (Metally). – 2022. – Vol. 2022. – № 10. – P. 1253-1259.
453. Hybrid organic-inorganic dyeionogels: Reversibly pH-responsive materials based dye-ionic liquids with improved structural stability and flexibility / F. Yang, D. Wu, Z. Luo [et al.] // Sensors and Actuators B: Chemical. – 2017. – Vol. 249. – P. 486-492.
454. Studzińska, S. Study of retention mechanism of imidazolium-based ionic liquids in HPLC / S. Studzińska, B. Buszewski // Journal of Separation Science. – 2010. – Vol. 33. – № 9. – P. 1264-1273.
455. Influence of cellulose gel matrix on BMIMCl ionic liquid dynamics and conductivity / J. Kaszyńska, A. Rachocki, M. Bielejewski, J. Tritt-Goc // Cellulose. – 2017. – Vol. 24. – № 4. – P. 1641-1655.
456. Progress of Hydrophobic Ionogels: A Review / X. Wan, Y. He, Z. Xu [et al.] // Macromolecular Rapid Communications. – 2023. – Vol. 44. – № 12.
457. Abolghasemi Mahani, A. Sol-gel derived flexible silica aerogel as selective adsorbent for water decontamination from crude oil / A. Abolghasemi Mahani, S. Motahari, A. Mohebbi // Marine Pollution Bulletin. – 2018. – Vol. 129. – № 2. – P. 438-447.
458. Surface Chemistry of Hydrophobic Silica Aerogels / W. J. Malfait, S. Zhao, R. Verel [et al.] // Chemistry of Materials. – 2015. – Vol. 27. – № 19. – P. 6737-6745.
459. Aerogels—Airy Materials: Chemistry, Structure, and Properties / H. Nicola, U. Schubert, N. Hüsing, U. Schubert // Angewandte Chemie International Edition. – 1998. – Vol. 37. – № 1/2. – P. 22-45.

460. Microstructure and Adsorption Properties of MTMS / TEOS Co-precursor Silica Aerogels Dried at Ambient Pressure / C. Yao, X. Dong, G. Gao [et al.] // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2021. – Vol. 562. – № December 2020. – P. 120778.
461. Study of the suitability of silica based xerogels synthesized using ethyltrimethoxysilane and/or methyltrimethoxysilane precursors for aerospace applications / M. Ochoa, L. Durães, A. M. Beja, A. Portugal // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2012. – Vol. 61. – № 1. – P. 151-160.
462. Hydrolysis and Solvolysis of Methyltriethoxysilane Catalyzed with HCl or Trifluoroacetic Acid: IR Spectroscopic and Surface Energy Studies / B. Orel, R. Ješe, A. Vilčnik, U. L. Štangar // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2005. – Vol. 34. – № 3. – P. 251-265.
463. Alkylimidazolium Based Ionic Liquids: Impact of Cation Symmetry on Their Nanoscale Structural Organization / M. A. A. Rocha, C. M. S. S. Neves, M. G. Freire [et al.] // The Journal of Physical Chemistry B. – 2013. – Vol. 117. – № 37. – P. 10889-10897.
464. Spectroscopic Study on the Intermediates and Reaction Rates in the Oxidation of Levitated Droplets of Energetic Ionic Liquids by Nitrogen Dioxide / S. J. Brotton, M. Lucas, T. N. Jensen [et al.] // The Journal of Physical Chemistry A. – 2018. – Vol. 122. – № 37. – P. 7351-7377.
465. Thermal properties of imidazolium ionic liquids / H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A. B. McEwen // Thermochimica Acta. – 2000. – Vols. 357-358. – P. 97-102.
466. Cao, Y. Comprehensive Investigation on the Thermal Stability of 66 Ionic Liquids by Thermogravimetric Analysis / Y. Cao, T. Mu // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2014. – Vol. 53. – № 20. – P. 8651-8664.
467. Wide-angle X-ray diffraction and molecular dynamics study of medium-range order in ambient and hot water / C. Huang, K. T. Wikfeldt, D. Nordlund [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2011. – Vol. 13. – № 44. – P. 19997.
468. Preparation and characterization of hydrophilic methylsilsesquioxane aerogels through adjusting the water/ethanol ratio / M. Sun, L. Wu, Y. Wang [et al.] // Journal of Porous Materials. – 2023. – Vol. 30. – № 2. – P. 681-690.
469. Li, S. Structure Heterogeneity in Ionic Liquids / S. Li, X. Xia // Encyclopedia of Ionic Liquids. – Singapore : Springer Singapore, 2021. – P. 1-6.
470. Kamaruddin, N. A. L. Synthesis and Characterization of Novel Thiosalicylate-based Solid-Supported Ionic Liquid for Removal of Pb(II) Ions from Aqueous Solution / N. A. L. Kamaruddin, M. F. Taha, C. D. Wilfred // Molecules. – 2023. – Vol. 28. – № 2. – P. 830.
471. Water sorption in ionic liquids: kinetics, mechanisms and hydrophilicity / Y. Cao, Y. Chen, X. Sun [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2012. – Vol. 14. – № 35. – P. 12252.

472. Comparative study on the lamellar crystal structure of high and low density polyethylenes / R. A. Pereira, E. B. Mano, M. L. Dias, E. B. Acordi // Polymer Bulletin. – 1997. – Vol. 38. – № 6. – P. 707-714.
473. Liu, X. Polymorphism in polyamide 66/clay nanocomposites / X. Liu, Q. Wu, L. A. Berglund // Polymer. – 2002. – Vol. 43. – № 18. – P. 4967-4972.
474. Nasr-Esfahani, M. HA/nylon 6,6 porous scaffolds fabricated by salt-leaching/solvent casting technique: effect of nano-sized filler content on scaffold properties / M. Nasr-Esfahani, M. Mehrabanian // International Journal of Nanomedicine. – 2011. – P. 1651.
475. Ivanov, M. Yu. Ionic liquid glasses: properties and applications / M. Yu. Ivanov, N. V. Surovtsev, M. V. Fedin // Russian Chemical Reviews. – 2022. – Vol. 91. – № 3. – P. RCR5031.
476. Smith, B. C. The Infrared Spectra of Polymers II: Polyethylene / B. C. Smith // Spectroscopy. – 2021. – P. 24-29.
477. FTIR and Thermal Studies on Nylon-66 and 30% Glass Fibre Reinforced Nylon-66 / J. Charles, G. R. Ramkumaar, S. Azhagiri, S. Gunasekaran // E-Journal of Chemistry. – 2009. – Vol. 6. – № 1. – P. 23-33.
478. Low pressure and low temperature synthesis of polyamide-6 (PA6) using Na^0 as catalyst / J. C. Farias-Aguilar, M. J. Ramírez-Moreno, L. Téllez-Jurado, H. Balmori-Ramírez // Materials Letters. – 2014. – Vol. 136. – P. 388-392.
479. Fabrication, characterization and application of laccase – nylon 6,6/Fe^{3+} composite nanofibrous membrane for 3,3'-dimethoxybenzidine detoxification / M. J. F. Jasni, P. Sathishkumar, S. Sornambikai [et al.] // Bioprocess and Biosystems Engineering. – 2017. – Vol. 40. – № 2. – P. 191-200.
480. Thermal, physical and mechanical properties of hydrogenated dimer acid-based Nylon 636/Nylon 66 copolymers / F. Jia, J.-L. Mao, X.-Y. Yang [et al.] // Chinese Chemical Letters. – 2013. – Vol. 24. – № 7. – P. 654-658.
481. Atkins, P. Phsyical Chemistry / P. Atkins, J. De Paula, J. Keeler. – Oxford : Oxford University Press, 2023. – 976 p.
482. Water Sorption in Functionalized Ionic Liquids: Kinetics and Intermolecular Interactions / Y. Cao, Y. Chen, L. Lu [et al.] // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2013. – Vol. 52. – № 5. – P. 2073-2083.
483. Ogawa, K. A Spectrophotometric Study of the Complex Formation between Iron(III) and Sulfosalicylic Acid / K. Ogawa, N. Tobe // Bulletin of the Chemical Society of Japan. – 1966. – Vol. 39. – № 2. – P. 223-227.
484. Solvent Extraction of Metal Ions from Synthetic Copper Leaching Solution Using R_4NCy / R. Sepúlveda, N. Toro, P. Hernández [et al.] // Metals. – 2022. – Vol. 12. – № 6. – P. 1053.

485. Stripping of iron(III) from iron(III)-loaded Aliquat 336 generated during aluminum recovery from coal waste leach liquor using sodium sulfite / L. Cui, Z. Zhao, Y. Guo, F. Cheng // Separation and Purification Technology. – 2018. – Vol. 199. – P. 304-310.
486. Solvent extraction of Fe(III) from the chloride leach liquor of low grade iron ore tailings using Aliquat 336 / R. K. Mishra, P. C. Rout, K. Sarangi, K. C. Nathsarma // Hydrometallurgy. – 2011. – Vol. 108. – № 1-2. – P. 93-99.
487. Silica aerogel: Synthesis and applications / J. L. Gurav, I. K. Jung, H. H. Park [et al.] // Journal of Nanomaterials. – 2010. – Vol. 2010.
488. Rapid synthesis and characterization of monolithic ambient pressure dried MTMS aerogels in pure water / S. Huang, X. Wu, Z. Li [et al.] // Journal of Porous Materials. – 2020. – Vol. 27. – № 4. – P. 1241-1251.
489. Synthesis of New Flexible Aerogels from MTMS/DMDMS via Ambient Pressure Drying / G. Hayase, K. Kanamori, K. Kazuki, T. Hanada // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2011. – Vol. 18. – № 3. – P. 032013.
490. Methyltrimethoxysilane based monolithic silica aerogels via ambient pressure drying / S. D. Bhagat, C.-S. S. Oh, Y.-H. H. Kim [et al.] // Microporous and Mesoporous Materials. – 2007. – Vol. 100. – № 1-3. – P. 350-355.
491. SiO_2–TiO_2 binary aerogels: Synthesis in new supercritical fluids and study of thermal stability / Kh. E. Yorov, N. A. Sipyagina, A. E. Baranchikov [et al.] // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2016. – Vol. 61. – № 11. – P. 1339-1346.
492. Simultaneous determination of chlorine and sulfur in geochemical reference samples by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry / W.-Z. Zhao, B. Lu, S.-N. Lv [et al.] // New Journal of Chemistry. – 2020. – Vol. 44. – № 26. – P. 11224-11230.
493. Kumar, J. R. Precious metals extraction processing in chloride media by using ionic liquids as novel extractant systems / J. R. Kumar, I. H. Choi, J. Y. Lee // Korean Chemical Engineering Research. – 2017. – Vol. 55. – № 4. – P. 503-509.
494. Tuning physicochemical, electrochemical and transport characteristics of polymer inclusion membrane by varying the counter-anion of the ionic liquid Aliquat 336 / R. Vera, L. Gelde, E. Anticó [et al.] // Journal of Membrane Science. – 2017. – Vol. 529. – P. 87-94.
495. Synthesis, thermal properties, vibrational spectra and computational studies of Trioctylmethylammonium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide ionic liquid / M. A. Assenine, B. Haddad, A. Paolone [et al.] // Journal of Molecular Structure. – 2021. – Vol. 1232. – P. 130085.
496. Rizk, H. E. Extractive Separation of Scandium from Strongly Alkaline Solution by Quaternary Ammonium Salt / H. E. Rizk, Y. A. El-Nadi, N. E. El-Hefny // Solvent Extraction and Ion Exchange. – 2020. – Vol. 38. – № 3. – P. 350-363.

497. An investigation of solubility of aliquat 336 in different extracted solutions / J. Xu, R. Paimin, W. Shen, X. Wang // Fibers and Polymers. – 2003. – Vol. 4. – № 1. – P. 27-31.
498. Capozzi, C. A. Vibrational spectral/structural changes from the hydrolysis/polycondensation of methyl-modified silicates. III. IR spectral comparisons for condensates from the binary methyltrimethoxysilane/tetramethoxysilane system / C. A. Capozzi, R. A. Condrate, L. D. Pye // Materials Letters. – 1993. – Vol. 16. – № 5. – P. 300-303.
499. Litaiem, Y. Measurements and correlations of viscosity , conductivity and density of an hydrophobic ionic liquid (Aliquat 336) mixtures with a non-associated dipolar aprotic solvent (DMC) / Y. Litaiem, M. Dhahbi // Journal of Molecular Liquids. – 2012. – Vol. 169. – P. 54-62.
500. CRC Handbook of Chemistry and Physics / eds. W. M. Haynes, D. R. Lide, T. J. Bruno. – CRC Press, 2016.
501. Godajdar, B. M. [PBMim](FeCl4)$_2$: an effective catalyst for the one-pot synthesis of 1, 3-dihydropyrimidin-2-ones and thiones under solvent free conditions / B. M. Godajdar, A. Kiasat // Journal of the Chilean Chemical Society. – 2013. – Vol. 58. – № 3. – P. 1850-1852.
502. Parida, K. M. Adsorption of Cu^{2+} on spherical Fe-MCM-41 and its application for oxidation of adamantane / K. M. Parida, S. K. Dash // Journal of Hazardous Materials. – 2010. – Vol. 179. – № 1-3. – P. 642-649.
503. Ionic Liquids Based on $FeCl_3$ and $FeCl_2$. Raman Scattering and ab Initio Calculations / M. S. Sitze, E. R. Schreiter, E. V. Patterson, R. G. Freeman // Inorganic Chemistry. – 2001. – Vol. 40. – № 10. – P. 2298-2304.
504. Nomura, Y. Control of Fe^{3+} coordination by excess Cl^- in alcohol solutions / Y. Nomura, D. Inoue, Y. Moritomo // RSC Advances. – 2022. – Vol. 12. – № 28. – P. 17932-17936.
505. The surprising oxidation state of fumed silica and the nature of water binding to silicon oxides and hydroxides / T.-H. Wang, J. L. Gole, M. G. White [et al.] // Chemical Physics Letters. – 2011. – Vol. 501. – № 4-6. – P. 159-165.
506. Interactive metal ion–silicon oxidation/reduction processes on fumed silica / J. Wang, B. Mao, M. G. White [et al.] // RSC Advances. – 2012. – Vol. 2. – № 27. – P. 10209.
507. Ola, P. D. Solvent extraction and stripping of Fe and Mn from aqueous solution using ionic liquids as extractants / P. D. Ola, Y. Kurobe, M. Matsumoto // Chemical Engineering Transactions. – 2017. – Vol. 57. – № Iii. – P. 1135-1140.
508. Nayl, A. A. Extraction and separation of Co(II) and Ni(II) from acidic sulfate solutions using Aliquat 336 / A. A. Nayl // Journal of Hazardous Materials. – 2010. – Vol. 173. – № 1-3. – P. 223-230.
509. Nash, K. L. Observations on the Interpretation and Analysis of Sulfuric Acid Hydrate Infrared Spectra / K. L. Nash, K. J. Sully, A. B. Horn // The Journal of Physical Chemistry A. – 2001. – Vol. 105. – № 41. – P. 9422-9426.

510. Przeszlakowski, S. Extraction of iron(III) from aqueous solution with mixtures of aliquat 336 and ferron in chloroform / S. Przeszlakowski, E. Habrat // Analyst. – 1982. – Vol. 107. – № 1280. – P. 1320-1329.
511. Ionic Liquid-Functionalized Magnetic Metal–Organic Framework Nanocomposites for Efficient Extraction and Sensitive Detection of Fluoroquinolone Antibiotics in Environmental Water / D. Lu, M. Qin, C. Liu [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2021. – Vol. 13. – № 4. – P. 5357-5367.
512. Chio, C. H. Micro-Raman studies of hydrous ferrous sulfates and jarosites / C. H. Chio, S. K. Sharma, D. W. Muenow // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2005. – Vol. 61. – № 10. – P. 2428-2433.
513. El-Nadi, Y. A. Modified leaching and extraction of uranium from hydrous oxide cake of Egyptian monazite / Y. A. El-Nadi, J. A. Daoud, H. F. Aly // International Journal of Mineral Processing. – 2005. – Vol. 76. – № 1-2. – P. 101-110.
514. On the Potential of a Poly(vinylidenefluoride-co-hexafluoropropylene) Polymer Inclusion Membrane Containing Aliquat® 336 and Dibutyl Phthalate for V(V) Extraction from Sulfate Solutions / S. Bahrami, L. Dolatyari, H. Shayani-Jam [et al.] // Membranes. – 2022. – Vol. 12. – № 1. – P. 90.
515. Fritz, J. Chromatographic separation of vanadium, tungsten and molybdenum with a liquid anion-exchanger / J. Fritz // Talanta. – 1971. – Vol. 18. – № 9. – P. 865-872.
516. Pereira, M. C. Iron oxide catalysts : Fenton and Fenton- like reactions À a review / M. C. Pereira, L. C. A. Oliveira. – 2012. – P. 285-302.
517. Farrow, G. Measurement of crystallinity in drawn polyethylene terephthalate fibres by X-ray diffraction / G. Farrow, D. Preston // British Journal of Applied Physics. – 1960. – Vol. 11. – № 8. – P. 353-358.
518. The role of the C_2 position in interionic interactions of imidazolium based ionic liquids: a vibrational and NMR spectroscopic study / K. Noack, P. S. Schulz, N. Paape [et al.] // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2010. – Vol. 12. – № 42. – P. 14153.

ПУБЛИКАЦИИ, В КОТОРЫХ ИЗЛОЖЕНЫ ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в рецензируемых изданиях:

1. Aliquat 336@SiO2 ionogels: Synthesis of, and insight into, iron(III) extraction mechanisms / **S. Y. Kottsov**, A. A. Voshkin, A. E. Baranchikov [et al.] // Journal of Molecular Liquids. – 2024. – Vol. 399. – P. 124354.

2. Стабильность ионогелей при контакте с водой: Влияние гидрофобности матрицы и растворимости ионной жидкости / **С.Ю. Котцов**, А.О. Бадулина, Э.А. Труфанова [и др.] // Коллоидный журнал. – 2024. – Т. 86, № 5. – С. 579–594.

3. Structural Insight into Ionogels: A Case Study of 1-Methyl-3-octyl-imidazolium Tetrafluoroborate Confined in Aerosil / **S. Yu. Kottsov**, G. P. Kopitsa, A. E. Baranchikov [et al.] // Langmuir. – 2024. – Vol. 40. – № 45. – P. 23962-23972.

4. Ionogels in Aqueous Media: From Conductometric Probing of the Ionic Liquid Washout to the Design of More Stable Materials / **S. Yu. Kottsov**, A. O. Badulina, V. K. Ivanov [et al.] // ChemEngineering. – 2024. – Vol. 8. – № 6. – P. 111.

5. To gelate or to impregnate? A critical comparison of the approaches to preparing silica ionogel monoliths / **S. Yu. Kottsov**, A. O. Badulina, A. E. Baranchikov [et al.] // Journal of Molecular Liquids. – 2026. – Vol. 441. – P. 128979.

Тезисы профильных научных мероприятий:

1. **С.Ю. Котцов.** Ионогели на основе Aliquat336 с варьируемой SiO_2-матрицей для экстракции железа (III) // Материалы Международного молодежного научного форума «ЛОМОНОСОВ-2023» / Отв. ред. И.А. Алешковский, А.В. Андриянов, Е.А. Антипов, Е.И. Зимакова. [Электронный ресурс] – М.: МАКС Пресс, 2023 г.
2. **С.Ю. Котцов.** Стабильность ионогелей на основе SiO_2 в водной среде» // Международная конференция молодых ученых «Современные тенденции развития функциональных материалов», Тезисы докладов, НТУ Сириус, 2023 г.
3. **С.Ю. Котцов**, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов. Структура ионной жидкости тетрафторобората 1-метил- 3-октилимидазолия, заключенной в порах Аэросила. Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «Функциональные материалы: Синтез. Свойства. Применение» YOUNG ISC 2024: Тезисы докладов конференции, г. Санкт-Петербург, 2024 г. – 282 с.

4. **С.Ю. Котцов**, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов. Новые экстрагенты ионов d- и f-элементов из водных растворов на основе ионогелей // VIII Международная Евро-Азиатская конференции. «Золь-гель синтез и исследование неорганических соединений, гибридных функциональных материалов и дисперсных систем «Золь-Гель 2025»». Сборник тезисов докладов, Гомель, Беларусь, 2025 г. – 158 с.

5. **С.Ю. Котцов**, А.А. Вошкин, А.Е. Баранчиков. Ионогели на основе Aliquat 336 с варьируемой SiO_2-матрицей для экстракции железа (III) // XIII Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции, Москва, ИОНХ РАН, 2023 г. – 366 с.

6. **С.Ю. Котцов**. Влияние гидрофобности ионогелей на основе Aliquat 336 на их экстракционные свойства // XXI Всероссийская конференция молодых ученых «Актуальные проблемы неорганической химии: синхротронные и нейтронные методы в химии современных материалов»: Материалы конференции, Дом отдыха МГУ «Красновидово», 2022 г. – 301 с.

7. **С.Ю. Котцов**, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов. Структура ионной жидкости тетрафторобората 1-метил-3-октилимидазолия, заключенной в порах Аэросила // XXIII Всероссийская школа-конференция молодых учёных «Актуальные проблемы неорганической химии: химия и экология»: Материалы конференции, Дом отдыха МГУ «Красновидово», 2024 г. – 276 с.

8. **С.Ю. Котцов**, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов. Сравнение методов получения ионогелей на основе диоксида кремния // XV Конференция молодых ученых по общей и неорганической химии: Тезисы докладов конференции, Москва, 2025 г. – 387 с.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Таблица П1. Параметры модели мезоструктуры пирогенного диоксида кремния SiO-ref и ионогеля 0.163-IL, полученной из данных МУРР

Образец	SiO_2-ref	0.163-IL
Второй структурный уровень		
s_2	1.04 ± 0.01	1.08 ± 0.01
R_{g2} (нм)	9.7 ± 0.5	13.9 ± 0.9
W (нм)	32.3 ± 1.8	47 ± 3
s_1	1.97 ± 0.01	2.50 ± 0.01
R_{g1} (нм)	2.6 ± 0.2	2.5 ± 0.2
T (нм)	9.3 ± 0.7	8.7 ± 0.7
n_2	3.31 ± 0.02	3.90 ± 0.02
$D_{S2} = 6 - n_2$	2.69 ± 0.02	2.06 ± 0.02
Первый структурный уровень		
R_{g0} (нм)	4.7 ± 0.3	1.9 ± 0.15
R_{c0} (нм)	6.1 ± 0.4	2.5 ± 0.2
n_1	3.86 ± 0.02	4.00 ± 0.1
$D_{S1} = 6 - n_1$	2.14 ± 0.02	2.00 ± 0.1

Таблица П2. Параметры модели мезоструктуры ионогелей $[C_8MIm][BF_4]@SiO_2$, полученной из данных МУРР

Образец	0.281-IL	0.443-IL	0.543-IL	0.614-IL	0.661-IL	0.799-IL
Второй структурный уровень						
s_2	1.31 ± 0.01	0.90 ± 0.01	1.03 ± 0.01	1.36 ± 0.01	1.34 ± 0.01	–
R_{g2} (нм)	5.6 ± 0.6	9.8 ± 0.5	10.7 ± 0.7	9.1 ± 0.6	9.0 ± 0.6	–
W (нм)	17.9 ± 0.17	32.5 ± 0.17	36.0 ± 0.23	30.4 ± 0.2	30.0 ± 0.2	–
s_1	2.17 ± 0.01	2.00 ± 0.01	2.10 ± 0.01	2.15 ± 0.01	2.16 ± 0.01	1.91 ± 0.01
R_{g1} (Å)	2.16 ± 0.2	2.7 ± 0.2	2.5 ± 0.2	2.4 ± 0.2	2.4 ± 0.2	3.7 ± 0.3
T (нм)	7.5 ± 0.7	9.4 ± 0.6	8.6 ± 0.7	8.3 ± 0.6	8.3 ± 0.6	12.7 ± 1.0
n_2	3.30 ± 0.02	3.29 ± 0.02	3.29 ± 0.02	3.29 ± 0.02	3.28 ± 0.02	3.30 ± 0.02
$D_{S2} = 6 - n_2$	2.70 ± 0.02	2.71 ± 0.02	2.71 ± 0.02	2.71 ± 0.02	2.72 ± 0.02	2.70 ± 0.02
Первый структурный уровень						
$\xi = 2\pi/q_{max}$ (нм)	2.56 ± 0.01	2.42 ± 0.01	2.35 ± 0.01	2.31 ± 0.01	2.30 ± 0.01	2.20 ± 0.01
$R_{c0} = \frac{1}{k}$ (нм)	1.05 ± 0.04	1.03 ± 0.03	1.04 ± 0.03	1.04 ± 0.03	1.05 ± 0.03	0.89 ± 0.03

Таблица П3. Отнесение колебаний в ИК-спектрах твердых фазах ионогелей $[C_8MIm][TFSI]@SiO_2$ и в образце сравнения (аэрогель SiO_2)

Положение полосы колебаний в спектре, $см^{-1}$			Отнесение колебаний [429, 430]
Твердая фаза ионогеля, полученного:		Образец сравнения	
гелированием в ИЖ	пропиткой лиогеля		
423	421	418	δ(O-Si-O)
560	559	560	ν(Si-O), дефекты в SiO_2
734	741	737	γ (OH)
776	774	774	δ(O-Si-O) + γ(C-H)
800	800	799	ν_s(Si-O)
824	830	829	ν (Si-C)
928	924	929	ν_b(Si-O), Si-OH
1034	1036	1033	ν_{as}(Si-O-Si)
1135	1127	1124	ν_s(Si-O-Si)
1275	1275	1274	δ_s(C-H)
1412	1412	1412	δ_{as}(C-H), Si-CH_3
-	1464	1464	δ_{as}(CH_3), метанол
1629	1628	1623	δ(H-O-H)
2853	2850	2854	ν_s(C-H), CH_2
2920	2927	2925	ν_{as}(C-H), CH_2
2969	2976	2963	ν_s(C-H), CH_3
~3450	~3450	~3450	OH и Si-OH

Таблица П4. Отнесение колебаний в КР-спектрах твердых фазах ионогелей $[C_8MIm][TFSI]@SiO_2$ и в образце сравнения (аэрогель SiO_2)

Положение полосы колебаний в спектре, $см^{-1}$			Отнесение колебаний [429, 430]
Твердая фаза ионогеля, полученного:		Образец сравнения	
гелированием в ИЖ	пропиткой лиогеля		
367	370	-	$\delta(SiO_4)_6$
470	462	459	$\delta(SiO_4)_4$
573	557	574	ν(Si-O), дефекты в SiO_2
-	-	740	γ (OH)
797	787	786	ν_s(Si-O)
937	938	978	ν_b(Si-O), ≡Si-O
1094	1095	1090	ν_{as}(Si-O-Si)
1415	1414	1417	δ_{as}(C-H), Si-CH_3
2847	2846	2851	ν_s(C-H), CH_2
2916	2916	2917	ν_{as}(C-H), CH_2
2979	2987	2977	ν_s(C-H), CH_3
3019	3023	3049	ν_{as}(C-H), $CH_{2,3}$

Таблица П5. Отнесение колебаний в ИК-спектрах индивидуальной $[C_8MIm][TFSI]$, образце сравнения (аэрогель SiO_2) и в ионогелей SiO_2, полученных золь-гель методом

Положение полосы колебаний в спектре, $см^{-1}$				Отнесение колебаний
$[C_8MIm][TFSI]$	Метод получения ионогеля		Образец сравнения	
	Гелирование в ИЖ	Пропитка лиогеля		
-	417	417	423	δ(O-Si-O) [429]
510	510	510	-	γ_s(N-C≡N) (A_2) [403]
-	550	550	547	Деформационные $(SiO_4)_4$ циклов [405]
569	569	569	-	$\delta_a(CF_3)$ [403]
600	599	600	-	$\delta_{a,ip}(SO_2)$ [403]
613	614	614	-	$\delta(SO_2)$ [403]
653	652	653	-	δ(C–N–C) [403]
695	696	696	-	ν(N-Me), ν(N-Bu)[464]
-	725	724	721	$\rho(CH_2)$; Si-CH_3-группы [429]
739	739	739	-	ν_s(S-N-S) [403]
763	763	763	-	ν_s(S-N-S) [403]
-	774	776	774	ν_s(Si-O)
789	788	788	-	δ_{op}(C-H), имидазолий [403]
-			792	ν_s(Si-O) [429]
-	831	833	832	ν(Si-C); Si-CH_3-группы[429]
844			-	$\rho(CH_3, CH_2)$ [441]
917	917	918	-	ν_s(C-C-C), алкильная цепочка[518]
-	943	945	945	ν_b(Si-O) [429]
-	1035	1035	1034	ν_{as} (Si-O-Si), TO мода [429]
1052	1047	1048	-	δ(H–C–C–H)+$\rho(CH_3)$+ν(C–N) комбинационные [441]
-	1085	1084	1095	ν_{as} (Si-O-Si), LO мода [429]
1133	1131	1131	-	Планарные $\delta(C_2$*–H) [404]
1180	1180	1180	-	Изгиб HCC и HCN в имидазолии[401]
1226	1223	1224	-	Планарные $\delta(C_{4,5}$–H) [404]
-	1274	1274	1275	δ_s(C-H), Si-CH_3 группы[429]
1330	1331	1331	-	$\nu_{a,op}(SO_2)$ [403]
1347	1349	1349	-	Не атрибутированные колебания TFSI [403]
1431	1431	1431	-	$\nu_{ring,}$ $\delta(CH_2)$ [464]
1462	1464	1457	-	$\rho(CH_3)$ + ν(CN) комбинационные [258]
1470	1471	1471	-	$\delta_{as}(CH_2)$[401]
1570	1570	1569	-	ν(CH_2(N), CH_3(N)) [258]
-	-	1613	1624	ν(H_2O) [402]
2861	2863	2863	-	$\nu_{as}(CH_2)$ [403]
-	2931	2931	2951	$\nu_{as}(CH_3)$, Si-CH_3 группы [429]
2962	2968	2968	-	$\nu_{as}(CH_3)$, $[C_8MIm][TFSI]$ [403]
-			2977	$\nu_{as}(CH_3)$, Si-CH_3 группы [429]
3099	3104	3104	-	ν(C_2-H), имидазолиевый цикл [442]
3121	3124	3124	-	$\nu_{op}C_{4,5}$–H, имидазолиевый цикл [442]
3160	3160	3159	-	$\nu_{ip}(C_{4,5}$-H), имидазолиевый цикл [442]
3500	3500	-	3500	ν_{as}(OH) вода, связанная водородными связями [400]
-	-	3620	-	ν_{as}(OH) вода, не связанная водородными связями [400]

*C_n – n-ный атом азота в имидазолиевом цикле

Таблица П6. Отнесение колебаний в ИК-спектрах образцов аэрогелей SiO_2

Положение полосы колебаний в спектре, $см^{-1}$			Отнесение колебаний [429]
ТМОС	ТМОС-МТМС	МТМС	
438	434	422	δ(O-Si-O)
569	548	551	ν(Si-O)
-	741	762	ρ(CH_2); Si-CH_3 на поверхности
803	830	766	ν_s(Si-O)
-		840	ν(Si-C); Si-CH_3 на поверхности
948	932	905	ν_b(Si-O)
1060	1047	1015	ν_{as} (Si-O-Si), TO мода
1138	1118	1102	ν_{as} (Si-O-Si), LO мода
-	1275	1273	δ_s(C-H), Si-CH_3 на поверхности
1381	1313	1369	δ(-CH_2-)
-	1415	1411	δ_{as}(C-H), Si-CH_3 на поверхности
1466	1461	-	δ(C-H), метанол
1636	1620	-	δ(H-O-H)
-	2916	2918	ν_{as}(CH_3)
2978	2978	2972	ν_s(CH_3)
3300	-	-	O-H и SiO-H

Таблица П7. Отнесение колебаний [C_4MIm][TFSI] в [C_4MIm][TFSI]@SiO_2 ионогелях **до** и **после** выдерживания в водной среде в течение 24 ч

Положение полосы колебаний в спектре, $см^{-1}$							Отнесение колебаний
ТМОС-TFSI		ТМОС-МТМС-TFSI		МТМС-TFSI		[C_4MIm]	
До	После	До	После	До	После	[TFSI]	
404	418	404	406	<400	<400	406	ω(SO_2) [403]
434	434	434	–	435	426	–	δ(O–Si–O) [429]
508	–	508	508	510	510	509	Неатрибутированные колебания TFSI [403]
568	562	568	568	568	568	568	δ(CF_3) [403]
608	612	610	610	609	609	608	δ(SO_2) [403]
652	652	652	652	653	653	653	δ(S–N–S) [403]
740	728	742	734	738	737	739	ν_s(S–N–S) [34]
758	–	760	780	769	767	756	ν_s(S–N–S) [403]
790	786	785	780	–	–	790	ν(C–S) [403]
893	–	836	34	839	848	842	ρ(CH_3, CH_2) [441]
–	–	918	929	910	916	–	ν_s(C–C–C), бутил [518]
975	968	952	929	–	–	–	ν_b(Si–O) [429]
1044	1058	1041	1027	1052	1055	1050	Неатрибутированные колебания TFSI [403]
1089	1058	1048	1027	1052	1055		ν_{as} (Si–O–Si), TO мода [429]
1126	1124	1129	1104	1113	1107	–	ν_{as} (Si–O–Si), LO мода [67]
1126	1124	1129	1124	1133	–	1134	ν_s(SO_2) [403]
1178	–	1183	1189	1186	1194	1176	δ(H–C–C) и δ(H–C–N) в цикле [401]
1228	–	1230	1230	1228	–	1211	Нетрибутированное колебания в TFSI [403]
–	–	1273	1274	1272	1270	–	δ_s(C–H), Si-CH_3 фрагмент [429]
1339	1342	1331	1332	1340	1337	1340	ν_{as}(SO_2) [403]
1352	–	1351	1351	1351	1352	–	δ(–CH_2–) [429]
1465	1460	1465	1464	1459	1468	1464	ρ(CH_3) + ν(CN) комбинационные [258]
1571	1578	1571	1576	1571	1574	1573	ν(CH_2(N), CH_3(N)) [258]
1608	1634	–	1632	–	1636	–	δ(H–O–H) [429]
2878	2875	2880	2878	2878	2882	2878	ν_s(CH_2) [401]
2958	2933	2920	2936	2956	2934	2939	ν_s(CH_2) [401]
2980	2960	2967	2966	2971	2970	2971	ν_s(CH_2) [401]
3138	–	3116	3110	3130	–	3114	ν(C_2–H), в имидазолиевом цикле [400]
3162	3169	3165	3164	3164	3162	3162	ν(C_4–H, C_5–H) в имидазолиевом цикле [400]
3494	3388	–	3388	3471	3400	3560	ν_{as}(OH), свободная вода [400]
–	–	~3600	–	–	3587	3643	ν_{as}(OH), вода, связанная водородными связями [400]

Таблица П8. Отнесение колебаний [C_4MIm][DCA] в ионогелях [C_4MIm][DCA]@SiO_2 **до** и **после** выдерживания в водной среде в течение 24 ч

Положение полосы колебаний в спектре, $см^{-1}$							Отнесение колебаний
TMOC-DCA		TMOC-MTMC-DCA		MTMC-DCA		[BMIm][DCA]	
До	После	До	После	До	После		
432	434	432	–	430	432	–	δ(O–Si–O) [429]
522	–	520	–	520	–	520	γ_s(N–C≡N) (A_2) [403]
554	548	552	537	548	550	–	ν(Si–O) [429]
620	–	622	–	620	–	622	γ(N–Bu), деформация в идизолиевом цикле[464]
648	–	650	–	650	–	650	δ(C–N–C) [403]
696	–	704	–	694	678	696	ν(N–Me), ν(N–Bu) [464]
790	784	788	770	768	762	–	ν_s(Si–O) [429]
–	–	830	–	846	–	846	ρ(CH_3, CH_2) [441]
913	–	915	–	912	–	900	ν_s(C–C–C), бутил [518]
964	946	942	–	934	918	–	ν_b(Si–O) [429]
964	–	952	–	–	–	948	ν_{as}(C–N), ν_{as}(C–C) [403]
1047	–	1036	1029	1018	–	1024	δ(H–C–C–H) + ρ(CH_3) + ν(C–N) комбинационные [441]
1048	1058	1036	1032	1022	1005	–	ν_{as} (Si–O–Si), TO мода [429]
1135	1117	1083	1099	1110	1092	–	ν_{as} (Si–O–Si), LO мода [429]
1160	–	1161	–	1164	1166	1166	ρ(CH_2) [441]
–	–	1274	1274	–	1270	–	δ_s(C–H), Si-CH_3 фрагменты [429]
1316	–	1316	–	1313	–	1304	ν_{as}(N–C) [403]
1382	–	1384	–	1384	1378	1382	Влаентные симметричные колебания имидазолиевого цикла [258]
–	–	–	1410	–	–	–	δ_{as}(C–H), Si-CH_3 фрагменты [429]
1428	–	1426	–	1426	–	1428	$\nu_{ring,}$ δ(CH_2) [464]
1462	1466	1464	1460	1462	–	1460	ρ(CH_3) + ν(CN) комбинационные [258]
1462	1466	1464	1460	1462	–	–	δ(C–H), метанол [429]
1570	–	1570	–	1570	–	1568	ν(CH_2(N), CH_3(N)) [258]
1626	1638	1640	1640	1640	1640	1624	δ(H–O–H) [429]
2136	–	2134	–	2134	2148	2126	ν_{as}(C≡N) (B_2) [403]
2200	–	2198	–	2198	–	2192	ν_s(C≡N) (A_1) [403]
2238	–	2238	–	2238	–	2226	ν_s(N–C)+ν_{as}(N–C) комбинационные [464]
2876	2870	2874	2879	2874	2867	2872	ν_s(CH_2) [401]
2940	2930	2945	2923	2941	2924	2938	ν_s(CH_2) [401]
2962	–	2967	2965	2967	2971	2960	ν_s(CH_2) [401]
3034	–	3044	–	3030	–	3018	ν(C_2–H), в имидазолиевом цикле [400]
3108	3081	3106	–	3105	–	3100	ν(C_4–H, C_5–H) в имидазолиевом цикле [31]
3152	–	3175	–	3155	–	3146	ν_s(CH_2) [401]
3256, 3402, 3740	3344	3400, 3455	3255, 3448	3268, 3383, 3448, 3742	3250, 3446	3266, 3428, 3490	Различные колебания SiO–H, HO–H и MeO–H

Таблица П9. Отнесение колебаний [C_4MIm][DCA] в ИК-спектрах ионогелей ПА-6,6 и ПЭВД

Положение полосы колебаний в спектре, $см^{-1}$					Отнесение колебаний
[C_4MIm][DCA]	ПА-DCA-М		ПЭВД-DCA-М		
	До контакта с водой	После выдержи-вания в воде	До контакта с водой	После выдержи-вания в воде	
520	524	–	522	–	Внеплоскостные асимметричные (N–C≡N) [403]
650	654	–	652	–	Деформационные C–N–C [403]
698	688	–	-	–	Крутильные CH_2 [441]
752	750	–	752	–	Асимметричные деформационные H–C–C–H в имидазолиевом кольце + ν_s(S–N–S) [518]
844	846	–	848	–	Маятниковые CH_3, CH_2 [441]
900	906	906	902	–	Симметричные валентные C–C–C бутильного фрагмента [518]
948	934*	934*	946	–	Асимметричные валентные C–N и C–C [403]
1024	–	–	1024	–	Комбинационные δ(H–C–C–H) + ρ(CH_3) + ν(C–N) [441]
1114	1114	–	1112	–	Асимметричные валентные N–C–O [441]
1166	1168	–	1168	1172	Крутильные CH_2 [80]
1304	1310	–	1310	1316	Асимметричные валентные N–C [403]
1382	1372	–	1376*	1374*	Симметричные валентные колебания имидазолиевого цикла [258]
1462	1468*	1468*	1466*	–	Комбинированные ρ(CH_3) + ν(CN) [258]
1570	1564	–	1570	–	Валентные CH_2(N) и CH_3(N) [258]
1630	–	–	1642	1642	Деформационные H–O–H [402]
1742	1738	–	1742	–	Не атрибутировано
2126	2134	2146	2134	2152	Асимметричные валентные C≡N [403]
2192	2198	–	2194	2208	Симметричные валентные C≡N [403]
2872	2868*	2860*	2848*	2848*	Симметричные валентные CH_2 [401]
2938	2936*	2934*	2916*	2916*	Асимметричные валентные CH_2 [401]
2962	–	–	–	–	Симметричные валентные CH_3 [401]
3020	–	–	3020	–	Валентные C_2–H в имидазолиевом кольце [400]
3100	3100	–	3104	–	Валентные $C_{4,5}$–H в имидазолиевом кольце [400]
3146	3152	–	3150	–	Симметричные валентные CH_2 [401]

* В спектре полоса ИЖ перекрывается с полосой соответствующего полимера

Таблица П10. Отнесение колебаний [C_4MIm][TFSI] в ИК-спектрах ионогелей ПА-6,6 и ПЭВЖ

Положение полосы колебаний в спектре, $см^{-1}$					Отнесение колебаний
[C_4MIm][TFSI]	ПА-TFSI-М		ПЭВД-TFSI-М		
	До контакта с водой	После выдержи-вания в воде	До контакта с водой	После выдержи-вания в воде	
510	510	510	512	512	Неатрибутированные колебания в анионе [403]
570	570	572	570	572	Деформационные CF_3 [403]
610	612	612	616	618	Деформационные SO_2 [403]
652	654	656	654	653	Деформационные S–N–S [403]
740	738	734	724*	722*	Валентные симметричные S–N–S [403]
790	790	790	790	788	Валентные C–S [403]
842	842	842	844	844	Маятниковые CH_3, CH_2 [441]
950	936*	934*	950	–	Асимметричные валентные C–N и C–C [403]
1052	1054	1054	1056	1058	Неатрибутированные колебания TFSI [403]
1136	1136	1138	1138	1140	Валентные симметричные SO_2 [403]
1178	1182	1186	1190	1196	Деформационные H–C–C и H–C–N в имидазолиевом кольце [401]
1346	1348	1350	1350	1352	Валентные асимметричные SO_2 [403]
1464	1470*	1470*	1466*	1466*	Комбинационные $\rho(CH_3)+\nu(CN)$ [258]
1570	1572	1570	1572	1572	Валентные $CH_2(N)$ и $CH_3(N)$ [258]
2878	2870*	2864*	2850*	2850*	Симметричные валентные CH_2 [401]
2942	–	2936*	2914*	2914*	Асимметричные валентные CH_2 [401]
2968	–	–	2964	2960	Симметричное валентное CH_3 [401]
3122	3068*	3098*	3118	–	Валентные C_2–H в имидазолиевом кольце [400]
3158	3162	3164	3140	3158	Валентные $C_{4,5}$–H в имидазолиевом кольце [400]

* В спектре полоса ИЖ перекрывается с полосой соответствующего полимера

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор благодарит чл.-корр. РАН, д.х.н. Я.З. Волошина, чл.-корр. РАН, д.т.н. А.А. Вошкина, чл.-корр. РАН, д.т.н. А.Г. Колмакова, к.х.н. А.А. Елисеева, к.х.н. Д.А. Козлова, к.х.н. И.В. Колесник, к.х.н. И.В. Рослякова и к.х.н. В.Д. Айсину за помощь в обсуждении результатов и ценные советы в ходе работы, Э.А. Труфанову и А.О. Бадулину за помощь в проведении ряда экспериментов.

Автор благодарит коллег, совместно с которыми были выполнены отдельные физико-химические исследования: д.х.н. В.В. Волкова, к.х.н. А.А. Архипенко, к.ф.-м.н. О.В. Геращенко, к.ф.-м.н. Ю.Е. Горшкову, к.т.н. М.А. Каплана, к.х.н. Н.А. Короткову, к.х.н. А.В. Нелюбина, к.х.н. В.Б. Платонова, к.х.н. Н.Е. Селиванова, к.х.н. Н.П. Симоненко, к.т.н. Е.В. Фатюшину, к.х.н. Т.В. Хамову, к.х.н. А.В. Хорошилова и Г.П. Копицу. Автор признателен д.х.н. С.А. Лермонтову за разработку методик получения полимерных аэрогелей.

Автор выражает признательность своим учителям и преподавателям, в особенности коллективу факультета наук о материалах МГУ, друзьям и родным за поддержку, а также коллективу лаборатории синтеза функциональных материалов и переработки минерального сырья ИОНХ РАН за отличную рабочую атмосферу.