

咪唑类离子液体过冷行为的机制与调控

陈程磊, 李琦, 王宜, 何锦燊, 吴玉庭

(北京工业大学新能源学院, 传热与能源利用北京市重点实验室, 国家能源用户侧储能创新研发中心, 北京 100124)

摘要: 咪唑类离子液体作为中低温相变储能材料, 其相变过程中的过冷现象严重制约了在实际储能系统中的响应速度与稳定性。本文系统地探讨了咪唑类离子液体过冷行为的形成机理及其调控方法, 主要从热力学与动力学角度分析了阳离子烷基链长度、阴离子种类、分子对称性、黏度及氢键网络等因素对过冷行为的影响机制。研究表明, 烷基链增长可增强范德华相互作用, 提高熔融焓与熔点, 从而降低成核能垒, 抑制过冷; 阴离子的尺寸、对称性与氢键接受能力通过调控局域结构有序性影响结晶倾向。此外, 本文进一步总结了成核剂与聚合物引入、孔隙限域以及纳米颗粒复合等多种有效调控方法降低过冷度。最后, 针对咪唑类离子液体过冷行为的实际应用进行了探讨。

关键词: 咪唑类离子液体; 相变材料; 过冷行为; 成核调控; 热能储存

中图分类号: TK 02

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2026) 05-2396-17

Mechanism and regulation of supercooling behavior in imidazolium-based ionic liquids

CHEN Chenglei, LI Qi, WANG Yi, HE Jinshen, WU Yuting

(College of New Energy, Beijing Key Laboratory of Heat Transfer and Energy Conversion, National User-Side Energy Storage Innovation Research and Development Center, Beijing University of Technology, Beijing 100124, China)

Abstract: Imidazolium-based ionic liquids have garnered widespread attention as medium- and low-temperature phase change energy storage materials due to their advantages such as a broad liquid temperature range, tunable structure, and good thermal stability. However, the supercooling phenomenon during their phase transition process severely restricts their response speed and cycling stability in practical energy storage systems. This paper systematically explores the formation mechanism and regulation methods of supercooling behavior in imidazolium-based ionic liquids. The influence of factors such as alkyl chain length of the cationic group, anion type, molecular symmetry, viscosity, and hydrogen bond network on supercooling behavior is mainly analyzed from thermodynamic and kinetic perspectives. Researches indicate that increasing the alkyl chain length enhances van der Waals interactions, raises the enthalpy of fusion and melting point, thereby reducing the nucleation energy barrier and suppressing supercooling. The size, symmetry, and hydrogen-bond accepting ability of anions influence the crystallization tendency by modulating the local structural order. Furthermore, to address the supercooling issue, this paper summarizes various effective regulation strategies, including the introduction of nucleating agents,

收稿日期: 2025-11-10 修回日期: 2026-01-23

通信作者: 李琦(1987—), 女, 博士, 副教授, liqi@bjut.edu.cn

第一作者: 陈程磊(2002—), 男, 硕士研究生, 15735563092@emails.bjut.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(52406214)

引用本文: 陈程磊, 李琦, 王宜, 何锦燊, 吴玉庭. 咪唑类离子液体过冷行为的机制与调控[J]. 化工学报, 2026, 77(5): 2396-2412

Citation: CHEN Chenglei, LI Qi, WANG Yi, HE Jinshen, WU Yuting. Mechanism and regulation of supercooling behavior in imidazolium-based ionic liquids[J]. CIESC Journal, 2026, 77(5): 2396-2412

synergistic use of nucleating agents with porous materials, nanoparticle compositing, and external field-assisted regulation. These methods effectively reduce the degree of supercooling through mechanisms such as providing heterogeneous nucleation sites, imposing spatial confinement effects, and altering crystallization kinetics pathways. Finally, the practical implications of the supercooling behavior of imidazolium-based ionic liquids are discussed.

Keywords: imidazolium-based ionic liquids; phase change materials; supercooling behavior; nucleation regulation; thermal energy storage

引 言

随着全球能源消耗的持续上升以及碳减排压力的日益凸显,构建高效、清洁的能源体系已成为人类社会可持续发展的重要课题。当前,新兴经济体的快速发展带动能源需求显著增加,导致化石能源的大规模消耗和温室气体排放的持续增加,全球气候变化风险日益突出,严重制约了社会的可持续发展^[1]。面对能源与环境的双重挑战,太阳能、风能等清洁能源逐渐成为缓解能源危机和减少碳排放的有效途径。然而,这些能源形式具有明显的间歇性、波动性和地域依赖性,依旧面临着成本高、利用率低等问题,亟需配套高效的储能技术来平衡供需波动、提升系统稳定性和能源利用效率。

热能储存技术(TES)作为实现能源高效利用和平衡能源负荷的关键手段,在建筑节能^[2]、工业余热回收^[3]以及可再生能源的高效利用中发挥着重要作用。根据储能机制不同, TES分为显热储能(SHS)、潜热储能(LHS)和化学热储能(TCS)三类。其中,潜热储能因其在相变过程中能够利用潜热以较小的温差实现大规模能量存储与释放,被认为是最具潜力的储能方式之一^[4]。

相变材料(PCM)作为一种高效热能储存材料,其相变温度范围、相变潜热、热稳定性以及相变过程恒温可逆等性能直接决定了储能系统的效率与稳定性。离子液体(ILs)作为一类具有低蒸气压、宽液态温区、不可燃和结构可设计性的有机盐^[5],近年来在热能储存领域受到广泛关注。通过调控阳离子、阴离子种类以及取代基,可精确调节ILs的熔点、黏度、热稳定性和结晶行为,从而显著改善其作为相变材料的性能。咪唑类离子液体作为一类结构高度可调控且功能多样化的离子液体体系,其阳离子以咪唑环为核心,通过调节烷基链长度、引入不同官能团等手段,可系统调控其物理化学性质,实现性能的定向设计。这类材料储热温区覆盖在 $-96\sim 359\text{ }^{\circ}\text{C}$,能满足不同温区的热能储存需求;表现

出良好的热稳定性, $[\text{C}_4\text{MIM}][\text{MeSO}_4]$ 分解温度可达 $363\text{ }^{\circ}\text{C}$,且经历数千次冷热循环后性能基本不变^[6];丰富的结晶行为以及体积膨胀较小等^[7]。在能源储存、建筑节能、电子设备冷却、生物医疗、化学化工等领域展现出广泛的应用潜力^[8-9]。

尽管咪唑类离子液体在中低温热能储存方面展现出良好的应用前景,但其在相变过程中普遍存在的过冷现象仍是制约其实际应用的重要因素。过冷会导致材料在理论相变温度下不能及时释放潜热,进而造成储能系统响应缓慢、循环稳定性下降和能量利用效率降低^[10]。因此,本文将围绕咪唑类离子液体的结构特征,从热力学和动力学两方面深入探讨其过冷行为的形成机制,并研究有效的抑制手段,为后续相关材料研究提供理论依据。

1 咪唑类离子液体过冷机理研究

咪唑类离子液体的过冷行为是其作为相变材料的核心问题,其过冷度并非固定不变,而是显著依赖于分子结构。例如, $[\text{C}_{16}\text{MIM}]\text{Br}$ 的过冷度高达 $30.21\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[11],而结构稍异的 $[\text{C}_{16}\text{C}_1\text{IM}][\text{Sac}]$ 的过冷度则低至 $12.19\text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[12]。这种对分子结构的敏感性表明,过冷度可通过分子设计进行调控,但同时也使结晶行为的预测与控制面临挑战。过冷本质上源于液-固相变过程中的成核障碍,因此,深入理解咪唑类离子液体的过冷机理需要从热力学与动力学两个基本层面出发,系统阐明其过冷产生的原因;在此基础上,探索有效降低过冷的途径,如添加成核剂,使用纳米多孔载体等,对推动其实际应用具有重要意义。

1.1 阳离子烷基链长度对过冷行为的影响

1.1.1 热力学角度 咪唑类离子液体的烷基链通常连接在咪唑环的1号位氮(1N)和3号位氮(3N)上,通过烷基化反应引入不同碳链长度的烷基卤化物(甲基、乙基、丙基等),可系统调控其烷基链长度^[13]。该长度是影响其热物理性质(如熔点、相行

为、黏度及结晶倾向)的关键参数,对过冷行为的调控尤为重要^[14-15]。改变阳离子上烷基链的长度会显著影响离子液体在升降温过程中的相行为。Holbrey等^[16]对系列 $[C_n\text{MIM}][\text{BF}_4]$ 进行DSC测试,如图1所示,当 $n=0\sim 4$ 时,样品在冷却过程中未出现稳定相变温度,仅发生玻璃化转变,且玻璃化转变温度(T_g)随着 n 的增加而降低;在 $n\geq 9$ 时,所有样品均出现结晶,且随着链长增加,熔点升高且过冷度减小,表明长烷基链通过增强分子间范德华作用提高了体系的结晶能力。Musiał等^[17]对 $[C_n\text{C}_1\text{im}][\text{TCM}](n=2, 4, 6, 8, 16)$ 的研究显示,随链长从2增加至8, T_g 升高约8 K, T_m 降低约22.1 K,过冷度相应降低;当 $n=16$ 时,样品在冷却过程中迅速结晶,未出现过冷或玻璃化,进一步说明长链有利于增强分子间范德华力并促进纳米聚集,从而提升结晶驱动力。类似行为同样在 $[C_{16}\text{MIM}]\text{Br}$ 和 $[C_{16}\text{MMIM}]\text{Br}$ 的相变过程得以验证^[18]。此外,Ramenskaya等^[19]研究了在不同加热/冷却速率及淬火条件下对 $[C_n\text{MIM}][\text{NTf}_2](n=2, 3, 4, 6)$ 相行为的影响。DSC结果显示,当 $n=3, 4, 6$ 时,改变冷却速率未诱导结晶,体系仅呈现玻璃化转变;而在对 $n=2, 3, 4$ 的 $[C_n\text{MIM}][\text{TFSI}]$ 的研究中发现冷却速率由 $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 降至 $2\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 时可诱导其发生结晶。针对 $n=2$ 的体系,其凝固点随着冷却速率的增大而减小,从 229 K 降低至 219 K ,而熔点变化较小,加热速率从 $2\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 增加至 $20\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 时熔点仅升高约 5 K 。表明加热/冷却速率对过冷度的影响有限。

在液-固相变过程中,体系能否实现稳定结晶主要取决于热力学驱动力与成核自由能障碍之间的竞争关系。根据经典成核理论(classical nucleation theory, CNT),临界晶核的形成自由能障

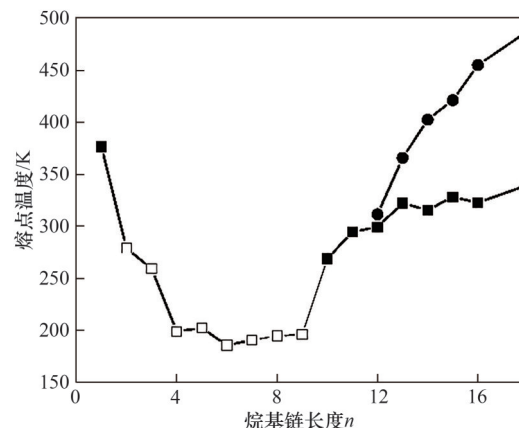


图1 1-烷基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐离子液体相图(根据文献^[16]重新绘制,图中■、□、●分别表示熔点、玻璃化转变温度和清亮点)

Fig.1 Phase diagram of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ionic liquids(redrawn based on Ref. [16]. The symbols ■, □, and ● represent melting point, glass transition temperature, and clearing point, respectively)

碍(ΔG^*)可表示为式(1)。

$$\Delta G^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (1)$$

式中, γ 为固-液界面能; ΔG_v 为单位体积自由能差,近似由熔融焓(ΔH_f)与过冷度($\Delta T=T_m-T$)共同决定:

$$\Delta G_v(T) \approx \Delta H_f \frac{T_m - T}{T_m} \quad (2)$$

由此可见,体系的熔融焓和熔点越高,在相同温度下 ΔG_v 下降越大,相应的 ΔG^* 越低,成核更容易发生。而当 ΔH_f 或 T_m 较低时,由于驱动力不足,导致晶核难以跨越自由能障碍,体系更倾向于形成过冷液体或玻璃态。对 $[C_n\text{mim}][\text{BF}_4]$ 进行DSC测试,并基于不同冷却速率($2, 5, 10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$)下重复实验计算成核能垒,结果如表1所示。

表1 不同链长 $[C_n\text{mim}][\text{BF}_4]$ 离子液体的DSC测试结果及成核能垒^[16, 20-23]

Table 1 DSC results and nucleation energy barriers in $[C_n\text{mim}][\text{BF}_4]$ ionic liquids of varying chain lengths^[16, 20-23]

离子液体	n	T_m/K	$\Delta H_f/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\Delta T_{sc}/\text{K}$	$\gamma/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	$S^\ominus/(\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta G_r^*/298\text{ K}/(\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2})$
$[C_n\text{mim}][\text{BF}_4]$	2	285±2	9.5~10	—	50.1	349.7	—
	3	262±2	7~8	—	47.0	384.5	49.4
	4	284~286	10~11	—	44.7	418.9	—
	5	248±3	6~7	—	42.9	453.5	41.1
	6	289~291	12~13	40	41.0	488.3	—
	7	308~312	14	55	—	—	35.5
	8	318~320	16~18	50~60	—	—	—
	9	330	20	55	—	—	31.5
	10	360	22	55	—	—	29.8

由表1可知,随着阳离子烷基链长度从2增至10, T_m 与 ΔH_f 均呈显著上升趋势,而界面能 γ 和 ΔG_c 则持续降低。这一现象表明,较长的烷基链增强了分子间相互作用与结构有序性,提高了体系的 ΔH_f 和 T_m , 热力学上降低了成核势垒,同时促进分子在冷却过程中的有序排列,加速晶核形成并抑制玻璃化倾向。标准熵变 S^\ominus 随链长增加而逐步增大,反映出长链阳离子引入了更高的构象自由度,使液态相的无序程度显著提高。Zaitsau 等^[24]对1-烷基-3-甲基咪唑盐类的热力学研究同样表明,随着烷基链增长,熔融焓呈上升趋势,结晶倾向明显增强。

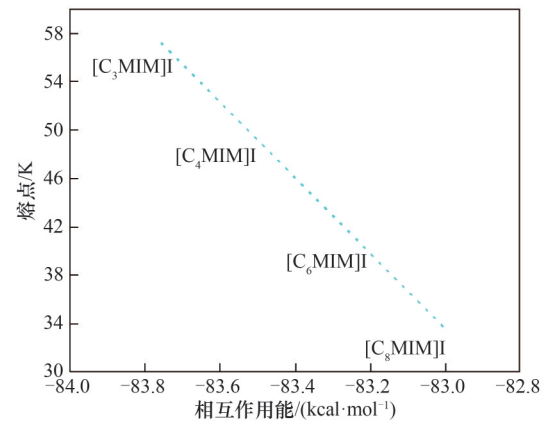
综上,从热力学角度分析,咪唑类离子液体的过冷行为主要由体系熔融热力学参数与界面能之间的竞争关系决定。烷基链长度的调控通过改变 ΔH_f 和 T_m 直接作用于 ΔG_c , 进而影响 ΔG^* 的高低,最终决定材料的结晶能力与过冷程度。

1.1.2 分子动力学角度 烷基链长度对 ILs 的分子间相互作用的影响是了解其物化性质的关键,库仑力、范德华力以及氢键等相互作用共同决定了 ILs 不同的结构与性能,这不但能够揭示其过冷行为的微观机制,同时还能为新型离子液体的设计与预测提供理论基础^[25-27]。Andrade 等^[28]从烷基链长度变化角度入手,对 $n=2\sim 8$ 的 $[C_n\text{MIM}]\text{I}$ 的热物性及其对阴阳离子相互作用和表面张力等微观结构进行研究,使用 MP2/DGDZVP 水平对整个离子对结构进行优化,定义相互作用能 (E^{int}) 为离子对的能量与离子对 (阳离子和阴离子结合在一起的体系) 优化结构中阳离子和阴离子的能量之和的差:

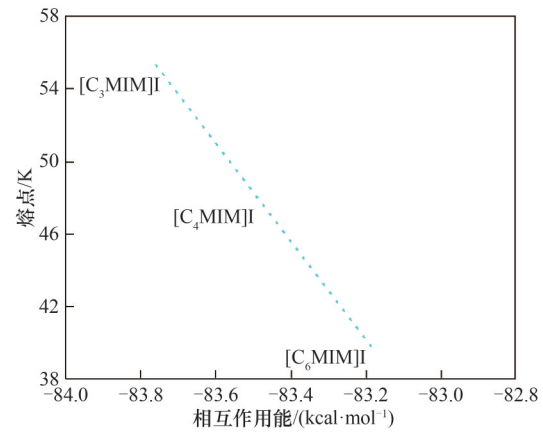
$$E^{\text{int}} = E^{\text{ionpair}} - (E^{\text{cation@ionpair}} + E^{\text{anion@ionpair}}) \quad (3)$$

研究发现,烷基链的增长可增强阳离子疏水性,削弱阴阳离子间静电相互作用,导致 E^{int} 下降。基于 Kitaura-Morokuma Partition 分析,发现烷基链的增加会使总相互作用能降低,其中额外引入的 CH_2 基团均表现出对总作用能的削弱作用。同时表面张力 (γ) 与 E^{int} 之间存在线性关系,如图2(a)、(b)所示, $\gamma = a + bE^{\text{int}}$ (a 为负值), 表面张力随着 E^{int} 的降低而减小,这使得临界晶核的形成自由能垒 (ΔG^*) 降低,一定程度上促进成核速率。Fernandes 等^[29]对 $n=1\sim 10$ 的 $[C_n\text{MIM}][\text{NTf}_2]$ 研究也发现类似规律。另外,在链长 $n \leq 4$ 时发现 E^{int} 与 ILs 的熔点呈现一定的线性关系,如图2(c)所示。

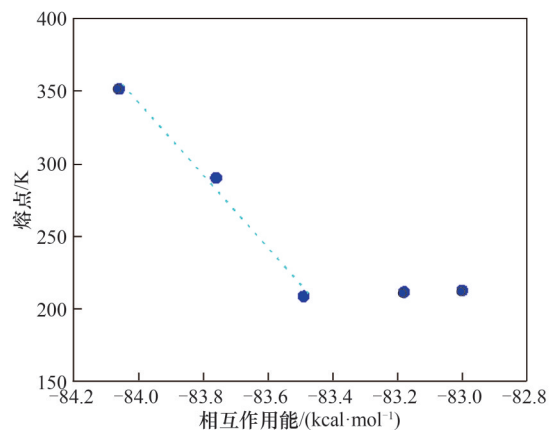
在烷基链长 $n \leq 4$ 时离子间静电力(库仑力)主导驱动离子液体结晶,此时极性层有序性高,但烷基



(a) 298 K ($R^2=0.9869$)



(b) 323 K ($R^2=0.9998$)



(c) 相互作用能与实验熔点之间的相关性 ($R^2=0.9874$)

图2 在 MP2/DGDZVP 理论水平下计算的相互作用能与实验表面张力之间的相关性(根据文献^[30]重新绘制, $1 \text{ kcal}=4.18 \text{ kJ}$)^[30]

Fig.2 Correlation between the interaction energy calculated at the MP2/DGDZVP theoretical level and the experimental surface tension (redrawn based on Ref. [30])

链(非极性区域)区域处于无序状态;在 $n > 4$ 时则是由烷基链间疏水作用以及静电力作用互相竞争所决定,在 $n=6$ 时范德华力与静电力达到平衡状态,当 ILs 的链长更高时则是由范德华力来决定,此时烷基

链取向有序性高,同时范德华力会随着 n 的增加而持续增强,静电作用影响随之进一步减小。通过改变烷基链长度调控范德华力和静电力的平衡态,即可影响ILs的相变路径^[31-32]。计算不同链长的ILs在熔化温度下的熔融焓(ΔH_f)和熔融熵(ΔS_f)也进一步验证这一说法^[33]。对 $[C_nC_iim][AlCl_4]$ 进行分子动力学(MD)模拟和QM计算后发现较长烷基链的阳离子所组成的ILs氢键都较弱,这会进一步导致长链ILs运动自由度,提高结晶难度,从而促进玻璃化转变^[28]。

图3展示了 $[C_2MIM]^+$ 和 $[C_3MIM]^+$ 的静电势映射在电子密度等值面上的结果,红色为最负的静电势,蓝色为最正的静电势,可以看出咪唑环上C2位的氢原子处于深蓝色区域,C4和C5的氢原子处于浅蓝色区域,强度弱于C2—H15,而负静电势区域主要集中在N1和N3。由于甲基($-CH_3$)和烷基链($-C_nH_{2n+1}$)分别连接在N3位和N1位,表明烷基链与甲基本身对阳离子的静电相互作用贡献较小。

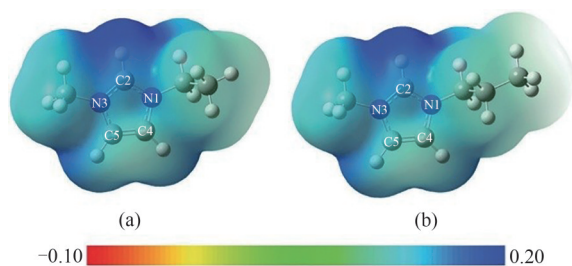


图3 标有静电势的电子密度等值面:(a) $[C_2MIM]^+$; (b) $[C_3MIM]^+$ (基于MP2/DGDZVP理论水平计算)^[30]

Fig.3 Electron density isosurfaces mapped with electrostatic potential: (a) $[C_2MIM]^+$; (b) $[C_3MIM]^+$ (calculated at the MP2/DGDZVP theoretical level)^[30]

1.1.3 黏度角度 分析烷基链长度变化引起的黏度变化与相行为之间的关联,有助于深入理解离子液体的过冷机制。Blesic等^[34]在研究阳离子烷基链长度对离子液体热行为影响的基础上,进一步研究了阴离子烷基链长度对 $[C_nMIM][C_kSO_3]$ 的熔点和黏度的作用。DSC测试结果表明,随着链长增加,其熔点会先升高、后骤降、再上升的非单调变化趋势,与Holbrey等^[16]研究结果较为一致,且阴离子烷基链长度变化趋势也表现出类似的规律。在黏度分析中,运用了Arrhenius-like和Vogel-Fulcher-Tamman(VFT)方程将黏度和温度进行了关联:

$$\eta = \eta_\infty \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4)$$

$$\eta = AT^{0.5} \exp\frac{B}{T - T_0} \quad (5)$$

式中, η_∞ 为高温极限黏度; E_a 为黏度活化能; R 为理想气体常数, $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; A 、 B 、 T_0 为模型参数,由实验数据拟合得到。两个特征参数根据实验数据作为温度的函数进行调整。通过该模型可更系统地描述烷基链长度变化对ILs黏度及热行为的影响。高黏度会阻碍晶格有序排列,延缓成核和晶体生长过程,增加形成过冷液体的可能^[35]。

由式(5)可知,黏度升高将导致 T_g 上升,使ILs更倾向于形成玻璃态而非晶态。在不同阴离子组成的咪唑类离子液体中,增加阳离子烷基链长度通常会显著提高黏度,类似趋势也在改变阴离子烷基链长度时被观察到^[36]。在对 $[C_nMIM][I]^{[30]}$ 、 $[C_nMIM][N(CN)_2]^{[37]}$ 、 $[C_{n-1}C_iim][PF_6]^{[38]}$ 等体系的黏度测试时均表明,随着烷基链长度增加,黏度呈上升趋势,这主要由于烷基链增强了分子间范德华作用,并改变了体系的微观结构^[39]。进一步采用VTF方程对 $[C_nC_iim][NTf_2]$ 拟合 $n(C)-\eta$ 曲线,发现在 $n \geq 6$ 时曲线出现拐点,表明体系发生极性-非极性区域的纳米尺度相分离及结构重组,从而导致黏度增速减缓^[40]。

此外,由式(4)可知,温度升高通常会使得黏度下降。然而,阳离子结构的低对称性可能使分子间作用趋于复杂,导致部分ILs的黏度-温度关系更符合Arrhenius-like方程^[36]。由于不同对称性的ILs在温度的变化下会表现差异,实际分析需结合具体结构特征和环境条件加以区分^[41]。

1.2 阴离子种类对过冷行为的影响

不同尺寸的阴离子通过与咪唑阳离子结合,可显著调控离子液体的晶体成核、氢键强度与结构有序性,进而影响其过冷行为。Yang等^[42]利用 ^{13}C NMR技术结合化学位移对 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 进行分析,发现尺寸越小、电负性越强的阴离子越易与羟基形成氢键,且键合能力更强,Kamlet-Taft参数的测定也证实氢键接受能力与阴离子结构有关^[43]。Sanchora等^[44]结合拉曼光谱、红外光谱、紫外-可见光谱和量子化学计算,测得 C_2mimX ($X=\text{Cl}$ 、 Br 和 I)的氢键长度分别1.99、2.18和2.45 Å($1 \text{ \AA}=0.1 \text{ nm}$),对应C2—H9的拉曼峰位置分别位于3061、3074、3090和3125 cm^{-1} ($X=\text{Cl}$ 、 Br 、 I 和 BF_4),进一步验证了阴离子尺寸对氢键强度的影响。Chaban^[45]通过化学修饰增大 BF_4^- 体积,并采用半经验量子化学方法(PM7)和密度泛函理论(DFT)(B3LYP/6-31G)对离子对构型

进行优化,发现[BF₄]⁻与咪唑环H2形成的氢键键长为0.191 nm,随着阴离子体积增大([Me₄B]⁻、[Et₄B]⁻),键长增加至0.198~0.205 nm;而[Ph₃B]⁻中苯基(—C₆H₅)的空间位阻几乎完全屏蔽了阴离子中心的静电作用。上述研究表明,阴离子尺寸通过调节氢键强度影响体系结构有序性,大体积阴离子因空间位阻削弱氢键作用,从而改变ILs的过冷特性。

为进一步定量说明阴离子尺寸对局域结构的影响,表2列出了不同阴离子(Cl⁻、Br⁻、I⁻、BF₄⁻)作用下[C₂MIM]⁺离子对的主要键长参数。可以看出,随阴离子半径增大,C2—H9键显著延长(由1.0781 Å增至1.1043 Å),表明氢键作用逐步减弱;而其他C—N或C—C键变化较小,说明阴离子主要作用于C2—H键的周围的电子环境与氢键强度。该结果与前述光谱实验中氢键强度随阴离子体积增大而减弱的规律一致,进一步证实了阴离子结构对氢键网络的调控机制。

阴离子的氢键接受能力是决定咪唑类离子液体的局域结构有序性与相变行为的关键因素。不同阴离子由于电子云分布和电负性差异,表现出不同的氢键接受强度。图4中展示了三种典型咪唑类离子液体离子对的最低能量构型。对于甲磺酸根(MS⁻)体系,C—H...O的几何构型最为紧密且取向性最强,计算得H...O距离为2.08 Å,C—H...O键角约152°,显示出中等偏强的氢键作用;三氟甲磺酸根(TfO⁻)体系的氢键相对较弱,H...O距离增至2.23 Å、键角减至136°;而在双(三氟甲磺酰)亚胺(TFSI⁻)体系中,H...O距离达2.48 Å且角度仅122°,表明阴离

子接受能力极弱,仅能形成极弱的氢键或范德华相互作用。这一趋势与阴离子本身的电荷分布与电子云极化能力密切相关:MS⁻含有局域化的氧原子且负电荷集中,更易作为有效的氢键受体;相反,TFSI⁻的电荷在—SO₂—N—SO₂—结构中高度离域化,难以与阳离子C—H形成方向性配位。

实验远红外光谱结果直观反映了氢键作用的强弱。如图5所示,EMI-MS在100~125 cm⁻¹区间出现明显的C—H...O氢键伸缩振动峰,说明在体系中该咪唑类离子液体氢键作用显著且温度敏感;EMI-TfO样品同样显示出相似但较弱的特征峰,而DMEI-TFSI体系几乎未出现该信号,反映出其氢键作用相对微弱。通过基于van't Hoff方程的光谱拟合进一步获得氢键主导与色散主导构型的平均能量差,结果表明,EMI-MS的Δ*H*为7~8 kJ·mol⁻¹,EMI-TfO约为5 kJ·mol⁻¹,而TFSI体系几乎为零。由此可见,阴离子接受能力越强,氢键主导构型能量越低,分子间相互作用更具方向性和稳定性。

不同阴离子的结构以及电荷分布会对咪唑类离子液体的晶体结构、结晶能力等造成影响。为探究对称性与非对称性阴离子的不同效应,Abe等^[47]通过DFT以及DSC和X射线衍射(XRD)实验数据结合分析,得出总结构熵这一概念:

$$\Delta_{\text{str}}S = \Delta_{\text{confor}}S + \Delta_{\text{config}}S \quad (6)$$

式中,Δ_{confor}*S*为阳离子的构象熵,反映阳离子构象的多样性;Δ_{config}*S*为阴离子的构型熵,表征阴离子排列的混乱程度。测试具有高对称性的阴离子[MnCl₄]²⁻和[MnBr₄]²⁻,其Δ_{config}*S*值极低,而不对称性阴

表2 基于wB97XD/6-311++G(d,p)理论水平计算的气相中C₂mimX(X=Cl、Br、I、BF₄)离子对最低能量构型的DFT几何结构^[44]

Table 2 DFT-optimized geometries of the lowest energy conformers for C₂mimX (X=Cl⁻, Br⁻, I⁻, BF₄⁻) ion pairs in the gas phase, calculated at the wB97XD/6-311++G(d,p) theoretical level^[44]

键	键长/Å				
	C ₂ mim ⁺	C ₂ mimCl	C ₂ mimBr	C ₂ mimI	C ₂ mimBF ₄
N1—C2	1.3309	1.3327	1.3321	1.3338	1.3281
C2—N3	1.3295	1.3303	1.3295	1.3315	1.3270
N3—C4	1.3761	1.3776	1.3775	1.3794	1.3772
C4—C5	1.3562	1.3557	1.3558	1.3599	1.3549
C5—N1	1.3766	1.3807	1.3803	1.3814	1.3769
C2—H9	1.0781	1.1213	1.1122	1.1043	1.0782
C5—H11	1.0771	1.0765	1.0765	1.0786	1.0762
C4—H10	1.0770	1.0766	1.0766	1.0787	1.0760
N1—C6	1.4636	1.4569	1.4575	1.4598	1.4600
N3—C7	1.4746	1.4730	1.4732	1.4736	1.4701

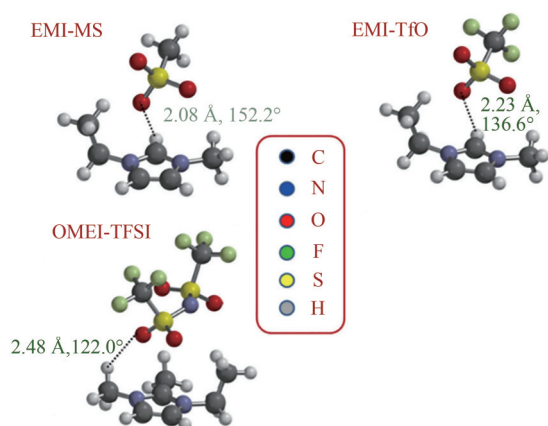


图4 基于 ω B97X-D泛函和6-31G**基组,通过DFT计算得到三种离子液体的最低能量离子对构型(根据文献^[46]重新绘制,图中虚线标示各构型中最短的H—O键)

Fig.4 The lowest energy ion-pair conformers of three ionic liquids obtained from DFT calculations using the ω B97X-D functional and the 6-31G** basis set (redrawn based on Ref. [46]. The dashed lines indicate the shortest H—O bond in each conformer)

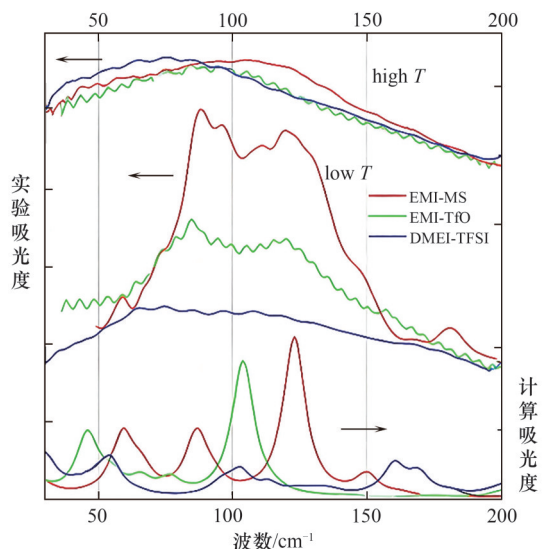


图5 样品DMEI-TFSI、EMI-TfO和EMI-MS的远红外实验光谱(根据文献^[46]重新绘制)

Fig.5 Experimental far-infrared spectra of samples DMEI-TFSI, EMI-TfO, and EMI-MS (redrawn based on Ref. [46])

离子 $[\text{MnCl}_3\text{Br}]^-$ 和 $[\text{MnCl}_2\text{Br}_2]^-$ 测得分别为11.5和14.9 $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。较高的构型熵增加了体系的无序性,使得离子液体倾向于玻璃化转变和冷结晶,同时较高 $\Delta_{\text{confor}}S$ 的阳离子与本身具有较高 $\Delta_{\text{config}}S$ 的阴离子结合会协同降低熔点并促进非晶态形成^[48]。通过同步X射线衍射和DSC测量对称性与非对称性阴离子相变行为,发现对称结构阴离子 $[\text{FSI}]^-$ 、 $[\text{TFSI}]^-$ 具有对称的表面电荷分布,提供多个等效结合位

点,从而导致电荷网络自由度较高,抑制结晶,非对称结构阴离子 $[\text{TFMS}]^-$ 和 $[\text{PFBS}]^-$ 则因其不对称的分子形状与电荷分布,更易促成有序电荷网络的形成,从而在冷却过程中促进结晶。这一结果表明,阴离子的不对称性及其表面电荷分布对离子液体的结晶倾向具有重要影响。

在黏度方面,不同阴离子的结构特征通过调控阴离子-阳离子间相互作用强度与表面电荷分布来影响黏度的大小。如图6所示,在298.15 K下, $[\text{EMIM}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 的黏度为29.3 $\text{mPa}\cdot\text{s}$,而 $[\text{EMIM}][\text{HS}]$ 的黏度高达1410.8 $\text{mPa}\cdot\text{s}$,二者相差两个数量级。基于COSMO-RS计算得到的 σ -profile分析结果表明,阴离子表面可分为氢键供体区($\sigma < -0.0082 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-2}$)、非极性区($-0.0082 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-2} < \sigma < 0.0082 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-2}$)和氢键受体区($\sigma > 0.0082 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-2}$)。其中,氢键供体能力较强的阴离子($[\text{HS}]^-$ 、 $[\text{DEP}]^-$)能与阳离子环上活泼氢形成强氢键,显著增强离子对间的吸引作用,从而提高体系黏度;非极性区域较大的阴离子($[\text{Tf}]^-$ 、 $[\text{ES}]^-$)则通过范德华作用进一步增加黏度;而氢键受体特性突出的阴离子($[\text{BF}_4]^-$ 、 $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$)会削弱阳离子-阴离子间的氢键结合,导致黏度降低。

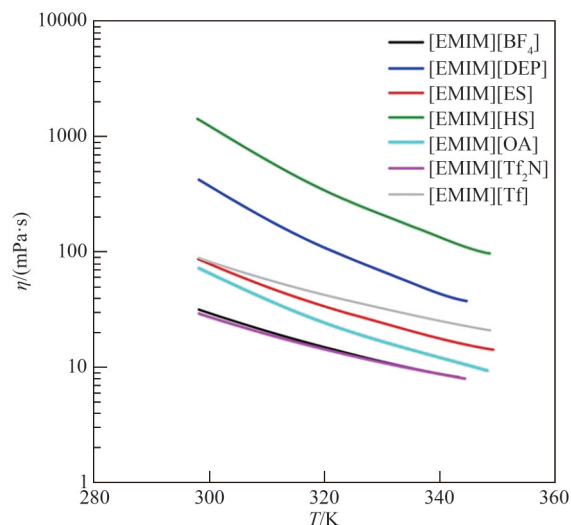


图6 基于 $[\text{EMIM}]^+$ 的离子液体的动态黏度与不同阴离子的关系(根据文献^[49]重新绘制)

Fig.6 Dynamic viscosity of $[\text{EMIM}]^+$ -based ionic liquids as a function of the anion (redrawn based on Ref. [49])

黏度的上升会显著延缓分子的扩散与晶格有序排列,进而抑制成核与晶体生长过程,促使体系趋于过冷或玻璃态。例如,在 $[\text{EMIM}][\text{HS}]$ 等高黏度体系中,即使热力学驱动力足够,分子也难以在冷却过程中快速有序堆积,从而导致结晶延迟和过冷

度增加。此外,黏度与温度的关系通常符合 Vogel-Fulcher-Tamman (VFT)或 Arrhenius-like 方程,表明在低温下黏度急剧上升,进一步加剧了过冷倾向。

1.3 分子对称性和氢键网络对过冷行为的影响

1.3.1 氢键网络 通常情况下,咪唑环上 C2 号位碳上的氢原子(H-R)是最主要的氢键供体,而 N3 和 N1 上的甲基或烷基链末端所参与形成的氢键相对较弱。由于 C2 位点与烷基链区域在空间上相距较远,烷基链长度的变化主要影响非极性烷基区的堆积与取向,对 C2 位氢原子的电子环境及其形成氢键的空间位阻影响较小。如图 7 所示, $[C_nC_1IM]Cl$ 体系中, $Cl^-—H_A$ (即 C2—H) 之间的第一主峰始终位于约 260 pm, 配位数稳定在 3.7~3.9, 进一步证明阴阳离子之间的氢键网络结构和氢键强度受烷基链长度变化影响较小。在 [TFO] 与咪唑环形成的氢键体系中也观察到类似现象, 烷基链长度的改变并未显著影响氢键强度^[50]。

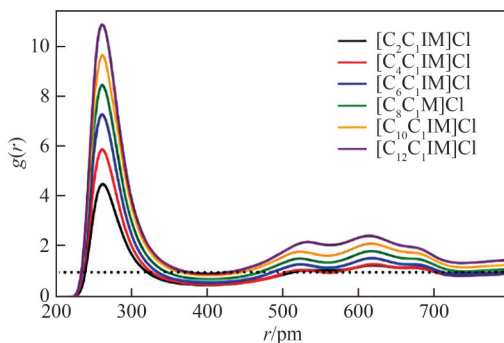


图7 径向分布函数: Cl^- 与阳离子环中心 $COR[C_nC_1IM]^+$ 之间的分布(根据文献^[51]重新绘制)

Fig.7 Radial distribution functions between Cl^- and the center of the cation ring (COR) in $[C_nC_1IM]^+$ (redrawn based on Ref. [51])^[51]

然而,对于含有不同阴离子的体系,氢键对烷基链长度变化的响应规律并不完全一致。[eFAP] 中 P—F、—CF₂—、—CF₃ 作为受体与咪唑环形成氢键,通过径向分布函数(RDFs)分析 F—HR 的相互作用,发现其第一峰达到约 2.8 Å,同时峰高会随着烷基链长增加而降低,配位数(CN)也随之降低,表明氢键强度会随着烷基链长度增加而减弱^[52]。

1.3.2 分子对称性 分子的对称性是影响离子液体性质和纳米结构的重要因素。对比具有相同碳原子数量的 $[C_6C_6im][NTf_2]$ 和 $[C_{11}C_1im][NTf_2]$, 在 20°C 时对称性较高的 $[C_6C_6im][NTf_2]$ 黏度高出 $[C_{11}C_1im][NTf_2]$ 近 15%; 而当温度升至 70°C 时两者黏度趋于接近。这表明高对称性离子液体在较低温度下更易表现

出高黏度特征,可能延长其过冷状态^[53]。进一步研究高对称性 $[C_2(MIM)_2]Br_2$ 发现,通过单晶 X 射线衍射实验和 DFT 计算协同分析,该体系可形成包含多达八个氢键的复杂三维氢键网络,有助于分子有序排列并促进晶体结构形成。热重分析(TGA)和差示扫描量热测定结果显示, $[C_2(MIM)_2]Br_2$ 的分解温度(T_d)为 595.81 K, 熔化焓(ΔH_m)为 116.26 kJ·kg⁻¹, 而 $[C_2MIM]Br$ 的 T_d 为 573.15 K^[54], ΔH_m 为 82.17 kJ·kg⁻¹^[55], 表明高对称性离子液体具有更强的分子间作用力、更高的热稳定性及熔化焓,并通常伴随较高的黏度。因此,在研究对称性离子液体的过冷行为时,不应仅关注黏度的影响,还需综合考虑静电相互作用与氢键网络结构对其相变过程的调控作用^[56]。

1.4 咪唑类离子液体过冷行为的多尺度分析

咪唑类离子液体的过冷行为是其在相变材料应用中面临的核心挑战,这一现象源于阳离子烷基链长度及阴离子种类与结构调控下微观作用力转变、介观结构演化与宏观热物性之间的多尺度耦合机制。从微观尺度看,烷基链的增长使分子间作用力从短链($n < 4$)下咪唑环 C(2)—H 与阴离子之间的强静电-氢键主导,逐渐转变为长链体系中范德华力与静电作用的竞争,而阴离子的尺寸、电荷分布与空间位阻则进一步调制这一平衡。大体积、电荷高度离域的阴离子(如 [TFSI]⁻)通过空间位阻效应削弱与咪唑环 C(2)—H 的氢键相互作用,使其系统更倾向于由范德华力主导的堆积模式;而小尺寸、强氢键受体阴离子(如 Cl^-)则增强局部静电网络,强化极性域的有序性^[44]。由阴阳离子协同决定的微观作用力平衡,直接诱导了介观尺度上的纳米相分离:当链长达到一定程度(通常 $n \geq 4$)时,系统自发形成由咪唑-阴离子极性域和烷基链非极性域构成的有序纳米结构,其中阴离子的对称性与几何形状可充当“结构导向剂”,影响纳米畴的尺寸、形状及界面清晰度^[57]。在 $[C_{16}Vim]Br$ 等体系中,长烷基链的引入赋予其显著的双亲性结构,促进其在混合溶剂中自组装形成如海胆状、羽毛状等复杂形貌的大聚集体^[58]。这种介观预组织显著影响了宏观热物理性质:一方面,长链增强了分子间堆积效率,导致熔融焓(ΔH_f)和熔点(T_m)升高,从热力学上增大了结晶驱动力;另一方面,链长增加以及阴离子的空间位阻与氢键能力也导致黏度(η)急剧上升,严重阻碍了分子扩散与重排,构成了巨大的动力学阻力^[15]。过冷度(ΔT_{sc})最终表现为热力学与动力学在特定条件

下的动态竞争与阴阳离子界面性质调节的结果:在适中链长、匹配的阴离子及慢速冷却条件下,热力学优势主导,结晶倾向增强,过冷度降低;而在长链或快速冷却时,高黏度导致分子运动“冻结”,体系更易形成过冷液体、亚稳态液晶相或玻璃态(如 $[C_{12}MIM][BF_4]$ 和 $[C_{14}MIM][BF_4]$ 在冷却中形成的低温近晶相 LtSm)。在二次加热过程中,此类亚稳态相可进一步演化为晶体相(如 Cr I、Cr II)并最终转变为稳定近晶相^[59]。因此,咪唑类离子液体过冷行为的调控,本质上是阴阳离子结构协同作用驱动微观作用力权重变化与界面性质调整,进而诱导介观结构有序化,并在宏观上表现为热力学驱动力与动力学阻力之间复杂动态平衡的非线性过程。

2 降低过冷方法研究

2.1 成核剂与聚合物

针对相变材料中普遍存在的高过冷问题,中国学者从不同角度开展了系统研究。添加成核剂是降低过冷度的常用方法,其通过提供异相成核位点、干扰分子有序排列及改变固-液界面能,从而促进晶核形成并调控晶体生长过程^[60]。在 $[C_{16}MIM]Br$ 和 $[C_{16}MMIM]Br$ 中分别添加石墨粉和十八醇时,发现十八醇可显著降低 $[C_{16}MIM]Br$ 的过冷度,而石墨粉对其影响较小。相反,二者对 $[C_{16}MMIM]Br$ 的过冷度均产生不同程度的影响。这表明即使结构高度相似,咪唑类离子液体对成核剂的响应仍具有特异性,其有效性取决于阳离子烷基链长度、阴离子种类及分子对称性等因素所决定的氢键网络、离子间作用力与表面能等性质^[61]。

此外,通过引入含羟基和氯离子的 $[HOEtMIM]Cl$,可有效调控体系过冷行为。其中 Cl^- 与PVA分子链的—OH形成强氢键,同时ILs自身的羟基也与PVA相互作用,共同构建动态可逆的氢键网络,从而削弱PVA原有分子间及分子内氢键,提升链段运动能力,抑制晶核形成与晶体生长,使结晶温度由 $166^\circ C$ 显著降低至 $78^\circ C$,结晶度由45.43%降至15.13%。这种氢键作用导致体系过冷度显著减小,熔融峰变宽、结晶峰下移,最终将PVA的热加工窗口拓宽至 $110^\circ C$ ^[62]。由此可见,通过调控离子液体的结构与其与聚合物间的氢键相互作用,是降低离子液过冷度、改善材料热加工性能的有效途径。

2.2 孔隙/界面限域

多孔材料因其低密度、高强度、大比表面积和高孔隙率等特性,是理想的相变材料载体,在吸附与限域作用方面具有显著优势。其纳米孔结构可提供异相成核位点,通过空间限制促使分子有序排列,从而提前触发成核、降低过冷度^[63]。

进一步研究发现,将成核剂与多孔材料协同使用可产生空间限域与成核调控的协同增强效应,即通过成核剂提前结晶提供晶核位点,结合多孔材料的空间限制诱导定向结晶,从而显著抑制过冷现象^[64]。Xiao等^[65]以膨胀石墨(EG)为载体, Na_2HPO_4 为成核剂,通过物理限域+化学调控双重作用有效降低了三水乙酸钠(SAT)的过冷度,同时系统性改善了其热导率与循环稳定性。此外,将有机相变材料及成核剂引入无机盐共晶体系中,通过共晶降低理论结晶温度、异相成核促进结晶,以及有机分子干扰晶体生长等三重机制协同作用,可设计出具有高焓值、无过冷且形状稳定的新型相变材料^[66]。

将 $[BMIM][PF_6]$ 限域在具有不同孔径的二氧化硅纳米孔中,其结晶与熔融行为呈现明显差异。在孔径为2.3 nm的体系中,熔点随孔径减小而降低,符合Gibbs-Thomson效应;而在孔径为8.2 nm的体系中,熔点较体相升高约 $17.5^\circ C$,说明较大的孔径利于分子有序堆积与晶核形成,从而有效降低过冷度。另外,通过在孔壁上接枝结构与阳离子相似的 $[TMS-MIM]Cl$ 基团,形成化学相容的表面场,可进一步增强离子液体分子在限域空间内的取向有序性,促进形成单一稳定的晶相并消除多晶转变现象^[67]。

金属有机框架(MOF)材料也可通过限域效应显著降低咪唑类离子液体的过冷度。MOF孔道内,离子液体分子与孔壁之间的氢键和静电相互作用增强了分子间的有序排列,减少了液态到固态转变所需的自由能差,从而降低成核能垒。此外,MOF的限域效应限制了离子液体分子运动的自由度,抑制了无序堆积和深度过冷行为,促进更稳定的晶态形成。理论计算与实验结果表明,MOF孔径尺寸对过冷度具有重要调控作用,较小孔径能进一步提高分子有序度,增强体系的热力学稳定性^[68]。

2.3 纳米颗粒复合

将纳米颗粒与离子液体复合,可通过颗粒的高表面能提供异相成核位点,有效调控离子液体的物理性质,并在一定程度上抑制其过冷行为。Singh等^[69]将纳米颗粒(碳纳米管、石墨烯、 Al_2O_3 、 Fe_3O_4 、

TiO₂、Au、Ag、Pt、Pd)与咪唑类和吡咯烷类离子液体根据不同需求适配混合,利用其在成核促进、热导率提升及黏度调控等方面的协同作用,显著改善了体系的过冷特性。。Dvurečenskij等^[70]采用直流磁控溅射法,将CoCrCuFeNi高熵合金靶材沉积至[BMIM][BF₄]离子液体表面,成功制备出稳定的高熵合金纳米颗粒胶体。研究表明,纳米颗粒与咪唑类离子液体之间存在显著的界面相互作用,能够改变离子液体在低温下的结构与磁性响应。纯[BMIM][BF₄]在约70 K以下表现出明显的磁化率突变和结构冻结特征,而引入高熵合金纳米颗粒后(NC-L与NC-H样品),该突变被明显平滑化,低温磁滞减弱,表明纳米颗粒能够扰动离子网络结构、促进热能均匀传导,从而抑制离子团簇的冻结与相分离,有效降低体系的过冷度并改善其低温稳定性。

3 基于过冷调控的实际应用

3.1 在换热器中的应用

PCM在钢坯再加热炉废热回收中的集成应用见图8,在换热系统中,相变材料的过冷行为具有双重效应:一方面,可能导致热滞后和瞬时性能下降;另一方面,也可用于凝固过程调控与能量释放管理。Sun等^[72]利用水合盐类相变材料(如氯化钙六水合物,CCH)显著的过冷特性,在板式换热器(plate heat exchanger, PHE)中实现同时的储能与换热,从而有效提升低品位热能的回收与利用效率。过冷使CCH能在温度低于相变温度下保持液态,实现显热的长期保持;当受到外界触发时迅速结晶并释放潜热,完成热量的定向可控释放。数值模拟结果表明,在自然对流作用下,带有金属翅片的板式换热结构显著改善了热传导与固液相变均匀性,其中负倾角翅片(-15°)在熔化阶段通过增强流体循环促进热扩散,而正倾角翅片(+15°)则在固化阶段有助于结晶放热和温度场均衡,从而整体提升系统热通量与传热系数。此外,不同触发机制下的放热行为表现出明显差异,温度触发的结晶释放潜热过程比时间触发提高约28.7%,体现出过冷调控下热释放的高能效与快速响应特征。

Wadekar^[73]以[BMIM][Tf₂N]为研究对象,基于板式换热器与管壳式换热器,对比分析了咪唑类离子液体与传统导热油 Dowtherm A 的热工水力性能。结果表明,在板式换热器中,由于咪唑类离子液体

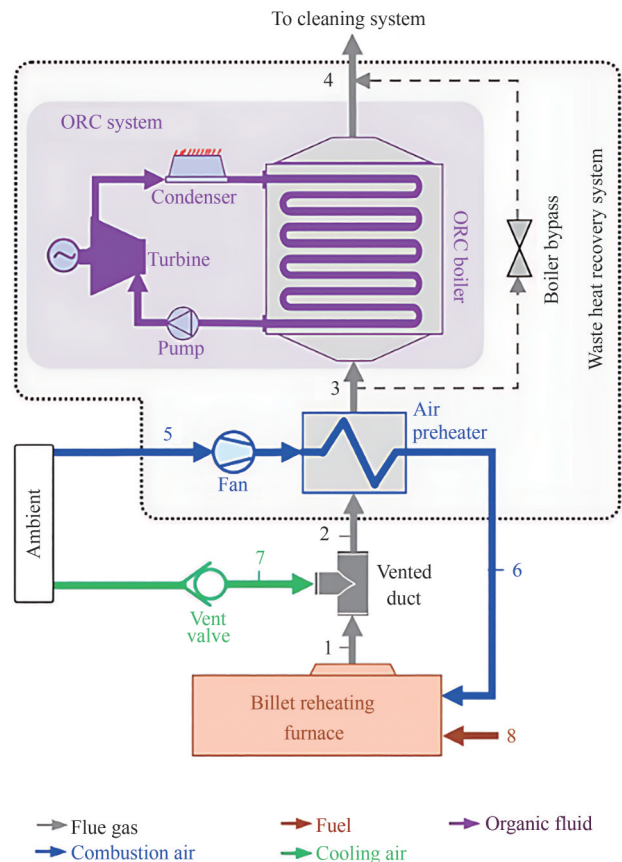


图8 PCM在钢坯再加热炉废热回收中的集成应用(包含换热器的系统)^[71]

Fig.8 Integrated application of PCM for waste heat recovery in a billet reheating furnace (system including heat exchanger)^[71]

黏度较高、雷诺数偏低,其局部及平均传热系数显著低于传统导热油,整体换热性能受限;在管壳式换热器中,将咪唑类离子液体布置于壳程,可有效利用壳程横向流动强化传热,获得高于管程导热油的传热系数。Dutkowski等^[74]指出,以1-烷基-3-甲基咪唑阳离子为基础构成的离子液体是目前热工领域中研究最为集中的体系。该类材料具备较高的比热容、较大的密度、极低的蒸气压和良好的热化学稳定性,适合作为换热介质应用于中低温至中高温的热能传递与储存场景。通过对阴离子种类(如[BF₄]⁻、[PF₆]⁻、[NTf₂]⁻等)和烷基链长度的合理筛选,可实现对咪唑类离子液体熔点、黏度及热导率的有效调控,从而匹配不同温度区间的换热需求,例如太阳能热利用系统中的传热回路。

值得注意的是,咪唑类离子液体在换热系统中作为相变材料的应用目前仍较为有限,主要受限于其普遍存在的显著热滞回环与深度过冷现象。凝固过程往往需要在远低于熔点的温度下触

发,导致储热与放热温度失配、系统响应滞后;而在工程尺度下,温度场分布不均更使得结晶行为难以预测和控制。同时由于其高昂成本、传热/流动性能的矛盾、工程尺度下过冷行为难以控制等问题都严重限制了其应用能力^[73]。未来在材料方面,可通过设计具有促进成核功能基团的离子液体分子,或开发多孔基质限域复合材料,以抑制深度过冷;在系统层面,应推进材料-器件协同设计,如在换热表面构建微纳结构以提供稳定、丰富的异相成核位点,或通过流道设计产生的剪切力场主动诱导结晶,从而将实验室中的可控性转化为工程应用的可靠性。

3.2 在热泵中的应用

在热泵供热系统的实际应用中,相变材料的过冷现象是制约其性能的关键因素之一,过冷度较高会导致相变过程延迟、潜热释放不充分,进而影响系统的热响应效率与运行稳定性。在三水合乙酸钠中加入适量 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 、KCl 或尿素等成核剂,可将材料的相变温度精确调节至热泵冷凝端或蒸发端的最佳热力学匹配区间 ($40\sim 60^\circ\text{C}$),不仅提升热传导效率与热储释速率,还阻止了传统相变材料的相分离与循环性能衰减。结合热泵循环原理,如图 9 所示,通过蒸发器吸热、压缩机升温、冷凝器放热及节流阀降压四个关键过程,系统可实现热量从低温热源向高温热源的传递。当该类调控 PCMs 与热泵冷凝器或蒸发器耦合,能够在系统低温运行阶段提供稳定的热源或蓄热缓冲,从而缩短空气源热泵除霜时间、改善换热器结霜工况,并在高峰负荷时段实现热量的高效释放与负荷平衡。研究表明,经过过冷调控的相变储能单元可使系统性能系数 (COP) 提升 $10\%\sim 25\%$,并显著延长储能系统组件的循环寿命^[71]。总体而言,该类改性相变材料应用于热泵冷凝器或蒸发器侧,不仅能够优化冷凝温度与

蒸发温度的匹配,提高热泵的制热系数,还能在空气源热泵除霜过程中作为稳定的辅助热源,同时为建筑供热、生活热水及可再生能源并网调峰提供了高效、可靠且可持续的热能管理方案。

值得注意的是,咪唑类离子液体在热泵中的应用路径通常是作为吸收式热泵 (AHP) 或吸收式热变压器 (AHT) 的新型工质对和低腐蚀性工质对 (吸收剂),与水等制冷剂组成工作溶液,通过溶液的吸收-解吸循环来驱动热泵运行^[75-76]。其在直接储热式热泵中的应用,仍需克服其自身固有的深度过冷、循环稳定性以及阴离子结构决定的高腐蚀性风险,未来在将咪唑类离子液体开发为储热式相变材料的研究中,核心方向在于协同调控其过冷行为、提升循环稳定性并系统解决腐蚀兼容性问题^[77]。这要求通过分子设计与复合技术抑制深度过冷,并借鉴其在吸收式工质对中的抗腐蚀研究经验,攻克材料长期可靠性瓶颈。

3.3 在热能储存系统中的应用

在热储能系统中,相变材料能在较长时间内维持液相稳定而不自发结晶,当受到外部刺激或可控成核触发相变时,储存的潜热得到释放,从而在热负荷波动较大的系统中实现高效能量管理。Urzuáa 等^[78]研究合成并表征了一系列基于 1-丁基-3-甲基咪唑与 1-丁基-2,3-二甲基咪唑阳离子、搭配不同氟化阴离子的离子液体,将其应用在聚光太阳能热储系统中,发现部分二元混合物 (如 $[\text{Bmim}][\text{BF}_4]$ 与 $[\text{Bdmim}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 的混合物) 在热容量与热储存密度方面较单一组分有所提升,其热储存密度可达 $330 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$,优于传统热油体系。Piper 等^[79]指出通过调控咪唑环上烷基链长度、C(2)位取代基及配对阴离子,可有效调节其熔融温度 (T_m) 与熔融焓 (ΔH_f),从而适配不同温区的储热需求。例如,1-十六烷基-3-甲基咪唑溴盐 ($[\text{C}_{16}\text{MIM}]\text{Br}$) 的 ΔH_f 可达 $153 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,而双阳离子型咪唑盐如 $[\text{C}_4(\text{C}_2\text{H}_5\text{IM})_2]\text{Br}_2$ 则表现出更高的储能密度 ($238 \text{ MJ}\cdot\text{m}^{-3}$)。

以咪唑类离子液体为代表的有机盐相变体系,通过在阳离子侧链中引入长烷基结构 (如 $[\text{C}_{16}\text{MIM}]\text{Br}$),可在中温区 ($100\sim 200^\circ\text{C}$) 实现高熔融焓 ($\Delta H_f > 150 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$) 与优异的循环稳定性,为建筑热环境的动态调控提供了可行路径。通过引入异质成核剂或结构限域 (如多孔 SiO_2 或石墨烯骨架) 显著降低相变温度滞后,保证了热释放的可逆性与可控性。在建筑领域,如图 10 所示,将其嵌入墙体、地板

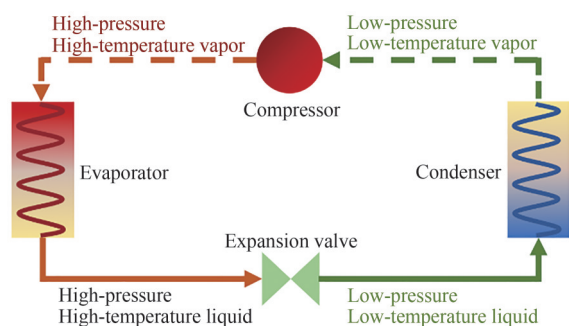


图 9 热泵的工作循环^[71]

Fig.9 Working cycle of a heat pump^[71]

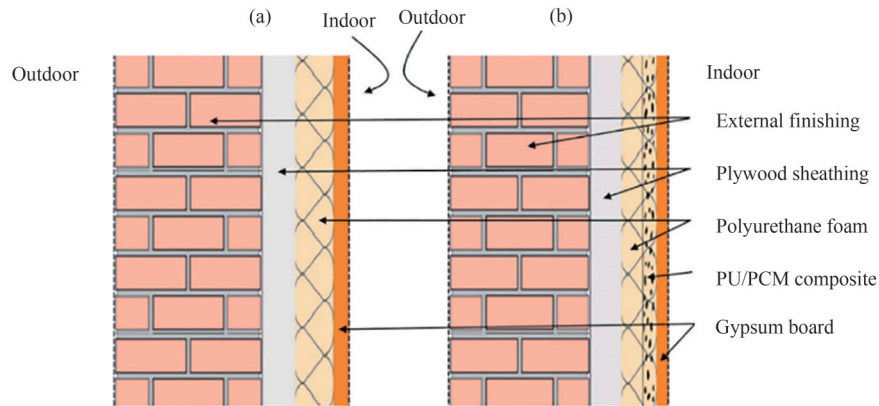


图 10 建筑组件示意图: (a)常规墙体; (b)带有附加相变材料复合层的墙体^[80]

Fig. 10 Schematic of building components: (a) conventional wall; (b) wall with an additional composite layer of phase change material^[80]

或屋顶复合结构,实现昼夜温差驱动的被动储放热调节,从而提高建筑的能效比并削峰填谷热负荷;在太阳能热水系统中,基于咪唑类离子液体的储热单元能够在光照间歇条件下稳定储存太阳辐射热,并通过可控结晶实现热能的延迟释放,从而提升系统的连续供热性能与整体能量利用率^[81]。这类过冷调控相变体系不仅在热循环稳定性和能量密度上优于传统石蜡或脂肪酸相变材料,也为未来智能建筑热管理与太阳能利用的高效化提供了新的材料途径与理论支撑。

3.4 在电池热管理中的应用

咪唑类离子液体作为电解质或电解质组分,凭借其高度可设计的离子结构和优异的电化学稳定性、热稳定性及非易燃性,使其在高能量密度锂离子电池中具有广泛应用潜力。咪唑阳离子结构中强极性环体系与柔性烷基侧链的协同作用,使其具备较高的比热容与较宽的液态温区,从而在充放电过程中有效吸收和释放热量,避免电池体系温度过快升高导致的热失控。如图 11 所示,离子液体在电化学体系中可同时充当电解质、离子传输介质及热

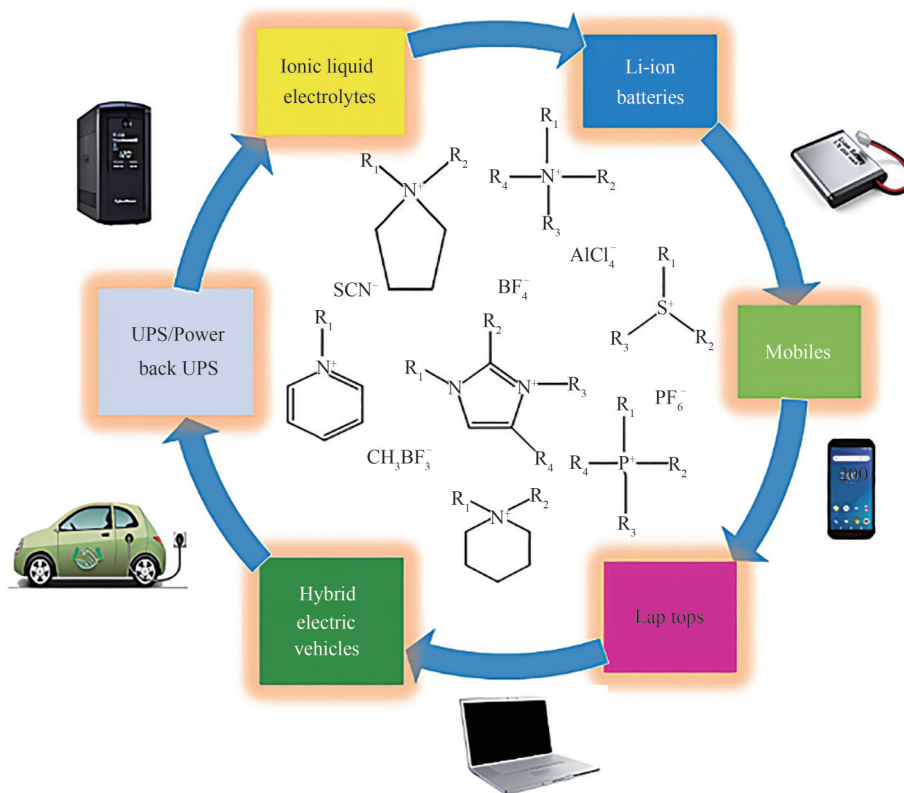


图 11 离子液体的电化学应用^[82]

Fig. 11 Electrochemical applications of ionic liquids^[82]

管理相变单元。通过调控阴离子类型与取代基长度,可实现其熔点、黏度与热导率的精准调节,使其在低温条件下依旧能维持稳定的液态状态,形成过冷稳定区间,从而显著提升电池在极端环境下的热管理性能。例如,[EMIM][TFSI]可在 -30°C 下保持较低黏度与较高离子导电率,还能在热失控前通过其高热容吸收多余热量,起到“热缓冲”与“被动冷却”双重作用;利用咪唑类离子液体和石墨烯、 Al_2O_3 等进行复合,可构建具备过冷特性与高导热性能的智能热管理界面,实现电池模块的温度均一化与循环热平衡^[82]。基于过冷调控的咪唑类离子液体在电池热管理中兼具高安全性、可逆热响应及优异的低温适应性,为构建新一代高能量密度与高稳定性储能系统提供了重要的材料支撑与理论基础。

4 结 论

本文综述了咪唑类离子液体在过冷现象方面的研究进展。首先,在热力学和动力学角度从阳离子烷基链长度入手,对具有不同烷基链长度的离子液体进行熔点、玻璃转化温度、分子间相互作用等与过冷行为的相关研究。然后,讨论了阴离子种类、黏度、氢键网络以及分子对称性等因素对过冷行为的影响机制,深化了过冷行为的微观机理研究。其次,总结了在引入成核剂、构建成核剂-多孔材料复合体系、添加纳米颗粒以及施加外场等方面对咪唑类离子液体的过冷行为的有效调控手段。最后,分析了咪唑类离子液体的过冷行为在换热器、热泵、热能储存系统和电池热管理等实际应用的表现与调控。

(1) 咪唑类离子液体的过冷现象并非由单一结构参数决定,而是阳离子结构、阴离子特性、分子对称性、黏度及氢键网络等多重因素共同作用的结果。烷基链长度、阴离子极化性及氢键强度决定了分子间相互作用与有序结构的形成倾向,从而影响结晶驱动力和成核能垒。不同因素之间存在显著的协同与竞争关系:链长增加可增强分子间作用、促进成核,但过长的链段或过高的黏度会抑制分子扩散;高对称性结构虽有利于晶格规整,却可能因运动受限而滞留于亚稳态。过冷行为实质上是热力学驱动力与动力学阻力之间的动态平衡,其表现形式依赖于体系的结构耦合与环境条件。

(2) 在多数研究中,增强分子间相互作用、提高

体系有序性和降低结构自由度被认为有助于减小过冷度。然而,在链长较大、黏度较高或氢键过强的条件下,体系反而易于形成玻璃态或出现冷结晶现象,与经典成核模型的预测相悖。这些差异主要来源于实验条件的差异,冷却速率、水分含量、杂质比例、样品纯度及测量时间尺度等。此外,部分研究采用不同的热分析或光谱技术,其时间分辨率与结构敏感性差异亦可能导致结论不一致。综合来看,现有成果虽揭示了结构与过冷度间的普遍联系,但尚未形成统一的定量描述体系,仍需在标准化实验条件与多尺度表征基础上加以整合。

(3) 目前主要的过冷调控策略包括成核剂与聚合物添加、多孔材料限域以及纳米复合等。成核剂添加法能够有效降低成核能垒,但存在循环稳定性差的问题;多孔材料通过空间限域作用可实现结构有序化,但需控制孔径分布;纳米复合体系兼具导热与成核双重功能,但可能增加体系黏度。不同方法各具优势与局限,化学调控与物理调控的结合有望实现“结构—界面—能场”的多维协同,从而在能量效率、可控性和稳定性之间取得平衡。

5 展 望

现有研究已较为系统地揭示了咪唑类离子液体过冷行为的热力学与动力学机理,并从成核剂引入、空间限域、纳米复合及外场辅助等方面提出了多种有效的调控思路,但仍存在一些不足。未来关于咪唑类离子液体过冷行为的研究,应从单一因素分析向多尺度耦合与机理主导设计转变。首先,在理论层面需构建兼顾分子结构、电荷分布、界面能及动力学扩散效应的多尺度模型,结合分子动力学(MD)、密度泛函理论(DFT)及机器学习算法,实现结构参数与过冷度之间的定量预测;其次,在实验层面应发展高时间分辨率的原位监测技术,如同步辐射散射(SR-SXS)、原位拉曼和超快差式扫描量热法(FDSC)等,以揭示成核和晶化的动态演化过程;在材料设计方面,可通过引入多功能基团或双离子体系实现氢键网络与黏度的协同调控,提升体系的结构稳定性与循环可逆性;同时,应重视体系的综合性能优化,将过冷度、相变潜热、导热率及稳定性等指标协同考察。通过理论预测、实验验证与工程评估的有机结合,可逐步实现咪唑类离子液体过冷行为的可控化与可逆化,为高性能相变储能材料及

热管理系统的设计提供新的理论依据与技术路径。

符号说明

ΔH_f ——熔融焓, $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$
 ΔS_f ——熔融熵, $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
 T_g ——玻璃化转变温度, K
 T_m ——熔点温度, K
 T_{sc} ——过冷度, K
 ΔT_{sc} ——过冷度, $^{\circ}\text{C}$
 γ ——表面张力, $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$

阳离子

[BMIM]——1-丁基-3-甲基咪唑
 $[\text{C}_n\text{C}_1\text{IM}]$ ——1-烷基-3-甲基咪唑
 $[\text{C}_n\text{MIM}]$ ——1-烷基-3-甲基咪唑
 $[\text{C}_2\text{MIM}]$ ——1-乙基-3-甲基咪唑
 $[\text{C}_2(\text{MIM})_2]$ ——1,2-乙二基-双(3-甲基咪唑)
 $[\text{C}_3\text{MIM}]$ ——1-丙基-3-甲基咪唑
 $[\text{C}_4(\text{C}_2\text{H}_3\text{IM})_2]$ ——1,1-丁烷-1,4-二基双(3-乙基咪唑)
 $[\text{C}_4\text{MIM}]$ ——1-丁基-3-甲基咪唑
 $[\text{C}_6\text{C}_6\text{IM}]$ ——1,3-二己基咪唑
 $[\text{C}_8\text{MMIM}]$ ——1-辛基-2,3-二甲基咪唑
 $[\text{C}_{11}\text{C}_1\text{IM}]$ ——1-十一烷基-3-甲基咪唑
 $[\text{C}_{16}\text{C}_1\text{IM}]$ ——1-十六烷基-3-甲基咪唑
 $[\text{C}_{16}\text{MIM}]$ ——1-十六烷基-3-甲基咪唑
 $[\text{C}_{16}\text{MMIM}]$ ——1-十六烷基-2,3-二甲基咪唑
 $[\text{C}_{16}\text{Vim}]$ ——1-乙基-3-十六烷基咪唑
 $[\text{EMIM}]$ ——1-乙基-3-甲基咪唑
 $[\text{TMS-MIM}]$ ——1,2,3-三甲基咪唑

阴离子

$[\text{AlCl}_4]$ ——四氯铝酸盐
 $[\text{BF}_4]$ ——四氟硼酸盐
 Br ——溴
 $[\text{C}_6\text{SO}_3]$ ——樟脑磺酸盐
 Cl ——氯
 $[\text{DEP}]$ ——二乙基磷酸盐
 $[\text{ES}]$ ——乙基硫酸盐
 $[\text{Et}_2\text{B}]$ ——四乙基硼酸盐
 $[\text{eFAP}]$ ——三(五氟乙基)三氟磷酸盐
 $[\text{HS}]$ ——硫化物或氢硫化物
 I ——碘
 $[\text{Im}]$ ——咪唑盐
 $[\text{Me}_2\text{B}]$ ——四甲基硼酸盐
 $[\text{MeSO}_4]$ ——甲基硫酸盐
 $[\text{MnBr}_4]$ ——四溴锰酸盐
 $[\text{MnCl}_2\text{Br}_2]$ ——二氯二溴锰酸盐
 $[\text{MnCl}_3\text{Br}]$ ——三氯一溴锰酸盐
 $[\text{MnCl}_4]$ ——四氯锰酸盐

[MS]——甲磺酸盐

$[\text{N}(\text{CN})_2]$ ——二氰胺
 $[\text{NTf}_2]$ ——双(三氟甲磺酰)亚胺
 $[\text{PF}_6]$ ——六氟磷酸盐
 $[\text{PFBS}]$ ——全氟丁磺酸盐
 $[\text{Ph}_4\text{B}]$ ——四苯基硼酸盐
 $[\text{Sac}]$ ——糖精盐
 $[\text{TCM}]$ ——三氟甲基盐
 $[\text{TFMS}]$ ——三氟甲磺酸盐
 $[\text{TFSI}]$ ——双(三氟甲磺酰)亚胺
 $[\text{Tf}]$ ——三氟甲磺酸盐
 $[\text{TfO}]$ ——三氟甲磺酸盐

参考文献

- [1] Fang S Y, Hu Y H. Annual progress in global carbon capture, utilization, and storage in 2023[J]. Energy Science & Engineering, 2024, **12**(9): 3967-3981.
- [2] Sharma N K, Gaur M K, Malvi C S. Application of phase change materials for cooling of solar photovoltaic panels: a review[J]. Materials Today: Proceedings, 2021, **47**: 6759-6765.
- [3] Du K, Calautit J, Wang Z H, et al. A review of the applications of phase change materials in cooling, heating and power generation in different temperature ranges[J]. Applied Energy, 2018, **220**: 242-273.
- [4] Khan M I, Asfand F, Al-Ghamdi S G. Progress in research and technological advancements of thermal energy storage systems for concentrated solar power[J]. Journal of Energy Storage, 2022, **55**: 105860.
- [5] Gao Y R, Cao J F, Shu Y, et al. Research progress of ionic liquids-based gels in energy storage, sensors and antibacterial[J]. Green Chemical Engineering, 2021, **2**(4): 368-383.
- [6] Belesov A V, Shkaeva N V, Popov M S, et al. New insights into the thermal stability of 1-butyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2022, **23** (18): 10966.
- [7] Li Q, Yang C Y, Wang S H, et al. Challenges and strategies for imidazolium ionic liquids as novel phase change materials for low and medium temperature thermal energy storage: a critical review[J]. Journal of Molecular Liquids, 2024, **395**: 123812.
- [8] Venkatraman V, Evjen S, Knuutila H K, et al. Predicting ionic liquid melting points using machine learning[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, **264**: 318-326.
- [9] Lei Z G, Dai C N, Hallett J, et al. Introduction: ionic liquids for diverse applications[J]. Chemical Reviews, 2024, **124**(12): 7533-7535.
- [10] Liu C Z, Li B H, Wang S W, et al. Synthesis of alumina porous ceramics to enhance heat transfer and control supercooling in sugar alcohol phase change materials for thermal energy storage[J]. Journal of Energy Storage, 2025, **113**: 115627.
- [11] 白光光. 离子液体用作相变储能介质的基础研究[D]. 北京:北京化工大学, 2011.
 Bai L G. Fundamental research on ionic liquids as phase change energy storage media [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2011.

- [12] Čanji M, Bendová M, Bogdanov M G, et al. Phase transitions in higher-melting imidazolium-based ionic liquids: experiments and advanced data analysis[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, **292**: 111222.
- [13] Yamashita Y, Kobayashi S. Efficient radical-mediated intermolecular α -alkylation reactions of carbonyl compounds with nonactivated alkenes[J]. *Chemistry—An Asian Journal*, 2024, **19** (12): e202400319.
- [14] Meng J W, Pan Y, Yang F, et al. Thermal stability and decomposition kinetics of 1-alkyl-2,3-dimethylimidazolium nitrate ionic liquids: TGA and DFT study[J]. *Materials*, 2021, **14** (10): 2560.
- [15] Ebrahimi M, Moosavi F. The effects of temperature, alkyl chain length, and anion type on thermophysical properties of the imidazolium based amino acid ionic liquids[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, **250**: 121–130.
- [16] Holbrey J D, Seddon K R. The phase behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates; ionic liquids and ionic liquid crystals[J]. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 1999(13): 2133–2140.
- [17] Musiał M, Cheng S N, Wojnarowska Z, et al. Thorough studies of tricyanomethanide-based ionic liquids—the influence of alkyl chain length of the cation[J]. *Soft Matter*, 2020, **16**(41): 9479–9487.
- [18] Zhu J Q, Bai L G, Chen B H, et al. Thermodynamical properties of phase change materials based on ionic liquids[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2009, **147**(1): 58–62.
- [19] Ramenskaya L M, Grishina E P, Kudryakova N O. Physicochemical features of short-chain 1-alkyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethylsulfonyl)-imide ionic liquids containing equilibrium water absorbed from air[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, **272**: 759–765.
- [20] Součková M, Klomfar J, Pátek J. Surface tension and 0.1MPa density of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborates in a homologous series perspective[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2016, **100**: 79–88.
- [21] Xu W G, Li L, Ma X X, et al. Density, surface tension, and refractive index of ionic liquids homologue of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate $[C_n\text{mim}][\text{BF}_4]$ ($n = 2, 3, 4, 5, 6$) [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2012, **57**(8): 2177–2184.
- [22] Wu D T, Gránásy L, Spaepen F. Nucleation and the solid-liquid interfacial free energy[J]. *MRS Bulletin*, 2004, **29**(12): 945–950.
- [23] Kashchiev D. *Nucleation theorem[M]*//Nucleation. Amsterdam: Elsevier, 2000: 58–69.
- [24] Zaitsau D H, Yermalayeu A V, Verevkin S P. Ionic liquids alkyl-imidazolium thiocyanates: comprehensive thermochemical study [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, **321**: 114284.
- [25] Ballone P, Pinilla C, Kohanoff J, et al. Neutral and charged 1-butyl-3-methylimidazolium triflate clusters: equilibrium concentration in the vapor phase and thermal properties of nanometric droplets[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2007, **111**(18): 4938–4950.
- [26] Zahn S, Bruns G, Thar J, et al. What keeps ionic liquids in flow? [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2008, **10**(46): 6921–6924.
- [27] Zahn S, Thar J, Kirchner B. Structure and dynamics of the protic ionic liquid monomethylammonium nitrate ($[\text{CH}_3\text{NH}_3][\text{NO}_3]$) from *ab initio* molecular dynamics simulations[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2010, **132**(12): 124506.
- [28] de Andrade J, Böes E S, Stassen H. Alkyl chain size effects on liquid phase properties of 1-alkyl-3-methylimidazolium tetrachloroaluminate ionic liquids: a microscopic point of view from computational chemistry[J]. *The Journal of Physical Chemistry. B*, 2009, **113**(21): 7541–7547.
- [29] Fernandes A M, Rocha M A A, Freire M G, et al. Evaluation of cation-anion interaction strength in ionic liquids[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2011, **115**(14): 4033–4041.
- [30] Darabi L, Zare M. Theoretical study on the structure and electronic properties of alkylimidazolium iodide ionic liquids: the effect of alkyl chain length[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, **44** (10): 4023–4032.
- [31] Nemoto F, Kofu M, Yamamuro O. Thermal and structural studies of imidazolium-based ionic liquids with and without liquid-crystalline phases: the origin of nanostructure[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2015, **119**(15): 5028–5034.
- [32] Cao W D, Wang Y T, Saielli G. Metastable state during melting and solid-solid phase transition of $[C_n\text{mim}][\text{NO}_3]$ ($n=4-12$) ionic liquids by molecular dynamics simulation[J]. *The Journal of Physical Chemistry. B*, 2018, **122**(1): 229–239.
- [33] Zhang Y, Maginn E J. Molecular dynamics study of the effect of alkyl chain length on melting points of $[C_n\text{mim}][\text{PF}_6]$ ionic liquids [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, **16**(26): 13489–13499.
- [34] Blesic M, Swadźba-Kwaśny M, Belhocine T, et al. 1-alkyl-3-methylimidazolium alkanesulfonate ionic liquids, $[C_n\text{H}_{2n+1}\text{mim}][C_k\text{H}_{2k+1}\text{SO}_3]$: synthesis and physicochemical properties[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, **11**(39): 8939.
- [35] Zaykovskaya A. Influence of viscosity on crystallization of sugars and sugar alcohols from aqueous solutions[D] Finland: Aalto University. 2024.
- [36] Xu A R, Zhang Y J, Li Z Y, et al. Viscosities and conductivities of 1-butyl-3-methylimidazolium carboxylates ionic liquids at different temperatures[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2012, **57**(11): 3102–3108.
- [37] Zheng Y, Zheng Y J, Wang Q, et al. Density, viscosity, and electrical conductivity of 1-alkyl-3-methylimidazolium dicyanamide ionic liquids[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2021, **66**(1): 480–493.
- [38] Rocha M A A, Ribeiro F M S, Ferreira A I M C L, et al. Thermophysical properties of $[C_{N-1}C_1\text{im}][\text{PF}_6]$ ionic liquids[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2013, **188**: 196–202.
- [39] Sequeira M C M, Avelino H M N T, Caetano F J P, et al. Viscosity and density of two 1-alkyl-3-methylimidazolium triflate ionic liquids at high pressures: experimental measurements and the effect of alkyl chain length[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2021, **66**(4): 1763–1772.
- [40] Yang M, Mallick B, Mudring A V. On the mesophase formation of 1,3-dialkylimidazolium ionic liquids[J]. *Crystal Growth & Design*, 2013, **13**(7): 3068–3077.
- [41] Rocha M A A, Lima C F R A C, Gomes L R, et al. High-accuracy vapor pressure data of the extended $[C_n\text{C}_1\text{im}][\text{NTf}_2]$ ionic liquid series: trend changes and structural shifts[J]. *The Journal of Physical Chemistry. B*, 2011, **115**(37): 10919–10926.

- [42] Yang L, Peng H, He H W, et al. Interaction mechanism between cellobiose and imidazolium halide-based ionic liquids[J]. *BioResources*, 2023, **18**(1): 1590–1601.
- [43] Lungwitz R, Spange S. A hydrogen bond accepting (HBA) scale for anions, including room temperature ionic liquids[J]. *New Journal of Chemistry*, 2008, **32**(3): 392–394.
- [44] Sanchora P, Pandey D K, Rana D, et al. Impact of size and electronegativity of halide anions on hydrogen bonds and properties of 1-ethyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2019, **123**(23): 4948–4963.
- [45] Chaban V V. Bulkier anions *versus* hydrogen bonding in imidazolium ionic liquids: stationary point analysis[J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2025, **1247**: 115169.
- [46] Palumbo O, Cimini A, Trequattrini F, et al. Evidence of the CH...O hydrogen bonding in imidazolium-based ionic liquids from far-infrared spectroscopy measurements and DFT calculations[J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2021, **22**(11): 6155.
- [47] Abe H, Tsuzuki S, Ozawa S. Anion effects on amorphization and crystallization in room-temperature ionic liquids[J]. *Chemical Physics Letters*, 2018, **712**: 30–33.
- [48] Abe H, Kobayashi S, Ogawa K, et al. Asymmetric anion effects of anions in ionic liquids: crystal polymorphs and magnetic properties[J]. *Chemical Physics*, 2023, **570**: 111872.
- [49] Alcalde R, García G, Atilhan M, et al. Systematic study on the viscosity of ionic liquids: measurement and prediction[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2015, **54**(43): 10918–10924.
- [50] Kiefer J, Stuckenholtz M, Rathke B. Influence of the alkyl chain on the vibrational structure and interionic interactions in 1-alkyl-3-methylimidazolium trifluoromethanesulfonate ionic liquids[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, **255**: 413–418.
- [51] Frömbgen T, Canongia Lopes J N, Kirchner B, et al. Unraveling the morphology of [C_nC₁Im] Cl ionic liquids combining cluster and aggregation analyses[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2024, **128**(16): 3937–3945.
- [52] Gholizadeh K, Yeganegi S, Ali Rostami A. MD study of structure and dynamic properties of the 1-*n*-alkyl-3-methylimidazolium tris(perfluoroalkyl)trifluorophosphate ionic liquids[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, **244**: 77–84.
- [53] Zheng W, Mohammed A, Hines L G, et al. Effect of cation symmetry on the morphology and physicochemical properties of imidazolium ionic liquids[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2011, **115**(20): 6572–6584.
- [54] Xu C Q, Cheng Z M. Thermal stability of ionic liquids: current status and prospects for future development[J]. *Processes*, 2021, **9**(2): 337.
- [55] Bai L G, Li X M, Zhu J Q, et al. Effects of nucleators on the thermodynamic properties of seasonal energy storage materials based on ionic liquids[J]. *Energy & Fuels*, 2011, **25**(4): 1811–1816.
- [56] Zhang H, Xu W, Liu J R, et al. Thermophysical properties of dicationic imidazolium-based ionic compounds for thermal storage[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, **282**: 474–483.
- [57] Fournier J A, Wolke C T, Johnson C J, et al. Comparison of the local binding motifs in the imidazolium-based ionic liquids [EMIM][BF₄] and [EMMIM][BF₄] through cryogenic ion vibrational predissociation spectroscopy: unraveling the roles of anharmonicity and intermolecular interactions[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2015, **142**(6): 064306.
- [58] 赵亚梅, 刘星悦, 霍梦丹, 等. 长链离子液体单体及其聚合物的合成与聚集机理[J]. *西安工程大学学报*, 2020, **34**(4): 26–32.
- Zhao Y M, Liu X Y, Huo M D, et al. Synthesis and aggregation mechanism of long-chain ionic liquid monomer and its polymer[J]. *Journal of Xi'an Polytechnic University*, 2020, **34**(4): 26–32.
- [59] Nozaki Y, Yamaguchi K, Tomida K, et al. Phase transition and dynamics in imidazolium-based ionic liquid crystals through a metastable highly ordered smectic phase[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2016, **120**(23): 5291–5300.
- [60] Matsumoto K, Ueda J, Ehara K, et al. Active control of supercooling degree using two surfactants of different molecular sizes[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2018, **85**: 462–471.
- [61] Garaga M N, Nayeri M, Martinelli A. Effect of the alkyl chain length in 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids on intermolecular interactions and rotational dynamics: a combined vibrational and NMR spectroscopic study[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2015, **210**: 169–177.
- [62] Chen G, Chen N, Li L, et al. Ionic liquid modified poly (vinyl alcohol) with improved thermal processability and excellent electrical conductivity[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, **57**(15): 5472–5481.
- [63] Zhang H, Xu C L, Fang G Y. Encapsulation of inorganic phase change thermal storage materials and its effect on thermophysical properties: a review[J]. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2022, **241**: 111747.
- [64] Zhao Y, Zhang X L, Xu X F, et al. Research progress in nucleation and supercooling induced by phase change materials[J]. *Journal of Energy Storage*, 2020, **27**: 101156.
- [65] Xiao Q Q, Fan J X, Fang Y B, et al. The shape-stabilized light-to-thermal conversion phase change material based on CH₃COONa·3H₂O as thermal energy storage media[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2018, **136**: 701–707.
- [66] Cao F, Li Z C, Zhang Y A, et al. Silica-based aerogels encapsulate organic/inorganic composite phase change materials for building thermal management[J]. *Journal of Energy Storage*, 2024, **97**: 112858.
- [67] He Y X, Khan M A, Drake A D, et al. Crystallization of nanopore-confined imidazolium ionic liquids probed by temperature-resolved in situ grazing-incidence wide angle X-ray scattering (GIWAXS)[J]. *Nanoscale Advances*, 2025, **7**(20): 6607–6619.
- [68] Dhumal N R, Singh M P, Anderson J A, et al. Molecular interactions of a Cu-based metal-organic framework with a confined imidazolium-based ionic liquid: a combined density functional theory and experimental vibrational spectroscopy study[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, **120**(6): 3295–3304.
- [69] Singh V, Amirchand K D, Gardas R L. Ionic liquid-nanoparticle based hybrid systems for energy conversion and energy storage applications[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2022, **133**: 104237.
- [70] Dvurečenskij A, Cigáň A, Lobotka P, et al. Colloids of HEA nanoparticles in an imidazolium-based ionic liquid prepared by magnetron sputtering: structural and magnetic properties[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, **896**: 163089.

- [71] Zhou C, Li Y Z, Wang F H, et al. A review of the performance improvement methods of phase change materials: application for the heat pump heating system[J]. *Energies*, 2023, **16**(6): 2676.
- [72] Sun M Y, Huang H N, Hu J, et al. Numerical study on heat storage and release enhancement of supercooling phase change materials in plate heat exchanger[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2025, **279**: 127665.
- [73] Wadekar V V. Ionic liquids as heat transfer fluids—an assessment using industrial exchanger geometries[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2017, **111**: 1581–1587.
- [74] Dutkowski K, Kruzel M, Smuga-Kogut M, et al. A review of the state of the art on ionic liquids and their physical properties during heat transfer[J]. *Energies*, 2025, **18**(15): 4053.
- [75] Kallitsis K, Koulocheris V, Pappa G, et al. Evaluation of water+imidazolium ionic liquids as working pairs in absorption refrigeration cycles[J]. *Applied Thermal Engineering*, 2023, **233**: 121201.
- [76] Sui Y R, Wu W. Ionic liquid screening and performance optimization of transcritical carbon dioxide absorption heat pump enhanced by expander[J]. *Energy*, 2023, **263**: 125689.
- [77] Lv Y L, Gong Y T, Liu F, et al. Thermodynamic properties and corrosivity of water+imidazolium-based ionic liquids as new working pairs for absorption heat transformer cycle[J]. *International Journal of Refrigeration*, 2025, **171**: 165–179.
- [78] Urzúa J I, Valenzuela M L, Cavieres J, et al. Ionic liquid mixtures as energy storage materials: a preliminary and comparative study based on thermal storage density[J]. *RSC Advances*, 2023, **13**(28): 19412–19419.
- [79] Piper S L, Kar M, MacFarlane D R, et al. Ionic liquids for renewable thermal energy storage—a perspective[J]. *Green Chemistry*, 2022, **24**(1): 102–117.
- [80] Ikutegbe C A, Farid M M. Application of phase change material foam composites in the built environment: a critical review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2020, **131**: 110008.
- [81] Matuszek K, Piper S L, Brzeczek-Szafran A, et al. Unexpected energy applications of ionic liquids[J]. *Advanced Materials*, 2024, **36**(23): 2313023.
- [82] Rana S, Thakur R C, Dosanjh H S. Ionic liquids as battery electrolytes for lithium ion batteries: recent advances and future prospects[J]. *Solid State Ionics*, 2023, **400**: 116340.