

功能化离子液体在二氧化碳吸收分离中的应用

崔国凯, 吕书贞, 王键吉

(河南师范大学化学化工学院, 绿色化学介质与反应教育部重点实验室,
精细化学品绿色制造河南省协同创新中心, 河南 新乡 453007)

摘要: 吸收及分离二氧化碳是降低碳排放和应对全球气候变化的主要策略之一, 这就必然要求全球科技工作者注重开发具有选择性高效吸收分离二氧化碳的新材料和新路线。作为近 20 多年来发展的一类代表性的新材料, 离子液体 (尤其是功能化离子液体) 具有独特的物理化学性质, 例如几乎没有蒸气压、液态温度范围大、热稳定性和化学稳定性好、电化学窗口宽、不可燃、结构-性质可调控等。这些性质使离子液体在二氧化碳吸收及分离领域受到广泛关注。重点综述了近 5 年 (2015–2019) 来功能化离子液体吸收分离二氧化碳的研究进展, 主要内容包括单位点离子液体、多位点离子液体、基于功能化离子液体的混合物、功能化离子液体杂化材料对二氧化碳的吸收分离。同时, 对目前该领域的发展所面临的主要问题和进一步的研究工作进行了分析讨论。

关键词: 离子液体; 二氧化碳; 二氧化碳捕集; 分离; 温室气体控制

中图分类号: O 642.1

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2020) 01-0016-10

Functional ionic liquids for carbon dioxide capture and separation

CUI Guokai, LYU Shuzhen, WANG Jianji

(Collaborative Innovation Center of Henan Province for Green Manufacturing of Fine Chemicals, Key Laboratory of Green Chemical Media and Reactions, Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Henan Normal University, Xinxiang 453007, Henan, China)

Abstract: Carbon dioxide capture and separation (CCS) is one of the main strategies to reduce carbon emissions and cope with global climate change. It is of great significance to develop highly selective absorbents and new routes to efficiently absorb and separate CO₂. Recently, ionic liquids (ILs), especially functional ionic liquids, have been developed as a kind of representative material in the last 20 years due to their unique properties, such as ultra low vapor pressure, wide liquid temperature range, high thermal and chemical stability, wide electrochemical steady window, non-flammability, and tunable structure and properties. Thus, many attentions have been drawn on the absorption and separation of CO₂ by using ILs. The current review focuses on the studies on functional ILs for CO₂ capture and separation during the last five years (2015–2019), including recent progress on the applications of single site functional ILs, multiple sites functional ILs, functional IL-based mixtures, and functional IL-based hybrid materials in CCS. Finally, the challenges in the absorption and separation of CO₂ from flue gas as well as further researches in this field have been discussed.

收稿日期: 2019-10-30 修回日期: 2019-11-13

通信作者: 王键吉 (1955—), 男, 博士, 教授, jwang@htu.cn

第一作者: 崔国凯 (1984—), 男, 博士, 副教授, chemcgk@163.com

基金项目: 国家自然科学基金项目 (U1704251, 21733011)

引用本文: 崔国凯, 吕书贞, 王键吉. 功能化离子液体在二氧化碳吸收分离中的应用[J]. 化工学报, 2020, 71(1): 16–25

Citation: CUI Guokai, LYU Shuzhen, WANG Jianji. Functional ionic liquids for carbon dioxide capture and separation[J]. CIESC Journal, 2020, 71(1): 16–25

Key words: ionic liquids; carbon dioxide; CO₂ capture; separation; greenhouse gas control

引言

大气中温室气体含量的不断增加,导致温室效应及全球气候变化,进而威胁人类的生存和发展。二氧化碳(CO₂)是空气中含量最多的温室气体,主要来源于煤、石油等化石燃料的燃烧。我国能源资源的特点是“多煤、少油、贫气”,这决定了煤炭是我国目前和未来相当长时间内的主要能源。据中华人民共和国生态环境部发布的《2018中国生态环境状况公报》,随着我国经济结构和能源结构转型,2018年煤炭消费量占我国能源消费总量的比重降低到59%,万元国内生产总值CO₂排放比2005年下降45.8%^[1]。但是,由于我国国内生产总值的快速增加,CO₂排放总量不断增长,节能减排仍然任重道远。另外,根据国际能源机构(International Energy Agency)发布的《Global Energy & CO₂ Status Report 2018》,2018年全球CO₂排放总量为331亿吨,而全球运行、在建或重点建设的“碳捕集利用和封存(carbon capture, utilization and storage, CCUS)”项目只有43个,大气中CO₂含量的控制仍面临着巨大的挑战^[2]。长期以来,工业上常用的煤燃烧后烟气脱除CO₂的方法是利用30%(质量分数)醇胺水溶液作为吸收剂,但是这种吸收剂的再生能耗高^[3]。

离子液体(ionic liquid, IL)是完全由离子组成且在100℃以下的温度范围内呈液态的有机盐。离子液体具有很多卓越的性质,例如:几乎没有蒸气压,不造成大气污染;具有很宽的液态温度范围,优异的热稳定和化学稳定性;对极性和非极性化合物均具有良好的溶解能力;导电能力强,电化学窗口宽;结构可设计性强,离子液体的性质可以在很大的范围内变化,可以根据需要设计出具有特定性能的离子液体^[4-5]。这些独特的性质,使离子液体在化学化工^[6-7]、能源^[8]、资源^[9-11]、环境^[12-14]、医药^[15]等领域受到广泛关注。为了应对气候变化、减少温室气体的排放,国内外研究人员对离子液体与CO₂之间的相互作用进行了深入研究,并开发了许多种功能化离子液体^[16-17]。与传统方法相比,功能化离子液体在CCUS过程中具有吸收快、捕集效率高、稳定性好、可以回收利用等优点。

2016年,Wang等^[18]系统地总结、归纳、评述了2002~2015年间有关功能化离子液体吸收分离CO₂

的研究工作。本文在上述工作的基础上,重点综述近五年(2015~2019)国内外在功能化离子液体吸收分离CO₂方面的最新研究进展。这些研究成果,大多数集中于氨基功能化离子液体,但也有越来越多的工作聚焦于含有新型非氨基功能化的非质子型杂环阴离子的离子液体及功能化离子液体杂化材料对低浓度CO₂的有效吸收和分离。

1 单位点离子液体

基于氨基与CO₂之间的化学作用,近年来科学工作者发展了多种氨基功能化阳离子的离子液体和含有氨基酸阴离子(amino acid anions, [AA])的离子液体,通过氨基上的质子转移以NH₂:CO₂=2:1生成氨基甲酸酯和以NH₂:CO₂=1:1生成氨基甲酸两种方式,对CO₂进行有效化学吸收^[19-22]。虽然这类离子液体对CO₂的捕集容量比较高,但是氨基上的活泼氢所组成的氢键网络结构导致体系自身的黏度比较大且与CO₂作用后黏度剧增,显著降低了分子的质量传递速度,从而在一定程度上限制了此类功能化离子液体的工业应用。因此,减少或者不使用带质子的作用位点成为共识。

Wang等^[23]通过酸碱中和反应制备了以三氮唑为阴离子([Triz])并且阳离子上有偶氮苯基团的季磷型离子液体,发现这些离子液体可以通过阴离子与CO₂作用以摩尔比1:1反应生成氨基甲酸盐。深入研究表明,与含有顺式偶氮基团的离子液体相比,含有反式偶氮基团的离子液体对CO₂具有较高的吸收容量;这些离子液体与CO₂作用过程中体系的熵效应是关键影响因素,含有反式偶氮苯的离子液体与CO₂相互作用时熵的改变较大。该工作实现了光调控离子液体吸收CO₂,为功能化离子液体的设计提供了一条新的途径。除了以[Triz]作为阴离子外,咪唑阴离子([Im])、吡唑阴离子([Pyr])等近年来也多有研究。例如,Zhu等^[24]对取代的[Im]与CO₂之间的作用进行了研究,表明[Im]可以与CO₂等摩尔反应,而且阴离子上的吸电子基团和推电子基团都降低了离子液体对CO₂的捕集容量。随后,Xu等^[25]、Cheng等^[26]、Zeng等^[27]研究了以唑基为阴离子的离子液体与CO₂之间的相互作用,得到了类似的研究结果。

由于SO₂比CO₂的酸性强,碱性的唑基阴离子既

可以与 CO_2 相互作用又可以与 SO_2 相互作用。Cui 等^[28]研究了取代咪唑阴离子功能化离子液体对 CO_2 、 SO_2 气体的选择性吸收,结果表明吸电子取代基降低了离子液体的碱性,从而提高了 SO_2/CO_2 的选择性。这说明低碱性(或者酸性)离子液体可以有效地将 SO_2 从 CO_2 中分离出来,对酸性气体的选择性分离具有潜在的应用前景。随后, Taylor 等^[29]研究了苯并咪唑阴离子功能化离子液体对 CO_2 、 SO_2 的吸收,表明离子液体吸收 CO_2 后可以通过吸收 SO_2 将 CO_2 置换出来,反之则不能置换出 SO_2 。

近年来,以 2-氰基吡咯阴离子([2-CNPyrr])为代表的一类非质子杂环阴离子(aprotic heterocyclic anions, [AHA])与 CO_2 之间的相互作用也得到深入研究。Brennecke 等^[30]利用 X 射线散射实验与分子动力学模拟相结合的方法分析了四种季磷型离子液体与 CO_2 作用的液态结构,采用的阴离子为 [2-CNPyrr] 和 [Triz], 阳离子为 $[\text{P}_{2228}]$ 和 $[\text{P}_{6614}]$ 。由于阳离子同时具有极性和非极性两部分,使离子液体形成了两个不同的结构域,导致液体结构函数对阳离子的结构很敏感,而对阴离子及其与 CO_2 的结合不甚敏感,这与 CO_2 捕集实验结果一致。随后, Maginn 等^[31-33]、Kirchner 等^[34]、Rai 等^[35]利用从头算、分子动力学模拟、Monte Carlo 模拟等多种计算机模拟方法对 [AHA] 与 CO_2 相互作用的自由能、吸收热、作用方式等进行了研究,表明 Gibbs 自由能在 $-30 \sim 16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 范围时离子液体能够很好地化学吸收 CO_2 。这些工作从分子结构层面较系统地分析了该类离子液体与 CO_2 之间的相互作用,能够用来指导未来功能化离子液体的结构设计。

此外,酚基阴离子功能化的离子液体也受到人们的关注。Wang 等^[36]合成了一系列含有大 π 键结构的酚基阴离子功能化的季磷型离子液体,发现这类功能化离子液体比单独苯酚阴离子([PhO])功能化的离子液体对 CO_2 的吸收容量更高、而且更容易脱附。例如,在 20°C 和 1 bar ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$) 条件下, $[\text{P}_{6614}][\text{PhO}]$ 对 CO_2 的吸收容量为 $0.73 \text{ mol CO}_2 \cdot (\text{mol IL})^{-1}$, 脱附残留为 $0.17 \text{ mol CO}_2 \cdot (\text{mol IL})^{-1}$; 在相同条件下,含有大 π 键结构的酚基阴离子功能化的季磷型离子液体对 CO_2 的吸收容量大于 $0.9 \text{ mol CO}_2 \cdot (\text{mol IL})^{-1}$, 而且脱附残留少。由于苯酚可以通过取代基对其结构进行调节,因此该类酚基功能化的离子液体也可以通过对阴离子进行取代基调节,从而改善离子液体与 CO_2 之间的相互作用、调控 CO_2 的吸

收容量。Hu 等^[37]报道了一些氟代苯酚阴离子功能化的离子液体,结果表明这些离子液体具有较低的黏度, CO_2 吸收容量的大小顺序为: $[\text{P}_{4444}][4\text{-F-PhO}] > [\text{P}_{4444}][3\text{-F-PhO}] > [\text{P}_{4444}][2\text{-F-PhO}]$ 。

咪唑阳离子的 C2-H 具有一定的酸性,当具有一定碱性的阴离子与具有 C2-H 的咪唑阳离子结合形成离子液体时,阴离子的碱性可以使它拔掉咪唑阳离子上的 C-2H 从而形成卡宾,与 CO_2 进行作用,对 CO_2 的吸收容量约为 $0.3 \text{ mol CO}_2 \cdot (\text{mol IL})^{-1}$ 。Brennecke 等^[38]合成了 $[\text{Emim}][2\text{-CNPyrr}]$ 离子液体,并研究了这种离子液体与 CO_2 之间的相互作用。发现这种离子液体可以通过“[2-CNPyrr]- CO_2 ”和“卡宾- CO_2 ”两条平行路径吸收 CO_2 。Chen 等^[39]利用密度泛函理论对 CO_2 与 $[\text{Emim}][\text{AHA}]$ 离子液体之间的相互作用进行了研究,表明碱性较强的 [AHA] 阴离子会形成“卡宾- CO_2 ”。由于“卡宾- CO_2 ”路径会导致离子液体的阴离子与 CO_2 作用的效能降低,从而降低离子液体对 CO_2 的吸收容量,而且“卡宾- CO_2 ”的结构比较稳定, CO_2 难以脱附。Wang 等^[40]通过咪唑阳离子上加入取代基的方法对唑基阴离子功能化的咪唑型阳离子进行结构调控,降低了“卡宾- CO_2 ”的产率,提高了阴离子对 CO_2 的捕集量。此外,以羧酸根为阴离子的咪唑型离子液体也可以通过“卡宾- CO_2 ”路线吸收 CO_2 并生成羧酸分子^[41];以苯酚为阴离子的短链季磷型离子液体 $[\text{P}_{2222}][\text{PhO}]$ 同样可以通过苯酚阴离子拔掉阳离子上的 C2-H 从而形成可以与 CO_2 作用的磷叶立德并生成苯酚分子^[42]。Hu 等^[43]的研究表明 $[\text{Bmim}][\text{PhO}]$ 与 CO_2 作用后产生的“卡宾- CO_2 ”结构中的 CO_2 能够转移到阴离子上从而形成 $[\text{PhO}]-\text{CO}_2$ 。

由于具有一定的电负性,单独的羧酸根也可以与 CO_2 进行化学作用。例如,陶端健等^[44]以甲酸、乙酸、丙酸、丁酸根为阴离子, $[\text{P}_{4444}]$ 为阳离子,形成季磷羧酸盐离子液体,并对这类离子液体吸收 CO_2 的性能进行了研究。结果表明,由于烷基的供电子性质,以丁酸根为阴离子的离子液体对 CO_2 的吸收量可以达到 $0.4 \text{ mol CO}_2 \cdot (\text{mol IL})^{-1}$ 。王从敏等^[45]研究了肉桂酸阴离子功能化的季磷型离子液体对 CO_2 的吸收性能,表明这类离子液体对 CO_2 的吸收容量接近等物质的量,且当阴离子苯环上的取代基为给电子取代基时离子液体对 CO_2 的吸收容量会增加,吸电子取代基导致 CO_2 吸收容量的降低。类似地, Umecky 等^[46]研究表明以乙酰丙酮为阴离子的离子

液体也可以通过化学作用吸收 CO_2 。

上述唑基阴离子、羧酸根阴离子、酚基阴离子功能化离子液体的开发和应用,丰富和发展了可用于捕集 CO_2 的功能化离子液体的种类以及人们对功能化离子液体与 CO_2 相互作用的认识。从 CO_2 捕集量来讲,这些离子液体一般接近等物质的量捕集。如何进一步提高离子液体的捕集效率和利用率,使每摩尔离子液体能够捕集多摩尔 CO_2 ,且离子液体容易循环利用,仍然是功能离子液体发展的重要目标之一。

2 多位点离子液体

多位点离子液体泛指具有多个功能基团的离子液体。本文将多位点离子液体分为阳离子多位点离子液体、阴离子多位点离子液体、阴阳离子多位点离子液体。阳离子多位点离子液体多集中在阳离子上具有多个氨基的功能化离子液体。由于这类离子液体以及多氨基阴离子多位点离子液体、多氨基阴阳离子多位点离子液体通过同时植入多个氨基与 CO_2 进行相互作用,机理明确,这类多位点离子液体本文不再赘述。氨基功能化离子液体与 CO_2 作用后,黏度显著增大甚至以固态形式存在,达不到 $0.5\sim 1 \text{ mol CO}_2 \cdot (\text{mol IL})^{-1}$ 的吸收量,从而降低了氨基的利用率^[47]。因此,在非胺功能化离子液体的基础上,通过对位点功能结构的再设计,发展新型多位点离子液体,改善吸收过程,提高吸收容量,进而提高位点的活性和利用率是一个需要解决的重要问题。

2.1 阴离子多位点离子液体

阴离子多位点离子液体就是在阴离子上同时含有多个可以与 CO_2 作用的功能基团。Wang 等^[48-49]合成了一类酰亚胺类阴离子功能化的离子液体,表明通过预组织构建的含丁二酰亚胺阴离子的离子液体 $[\text{P}_{4442}][\text{Suc}]$ 可以通过三位点协同作用高效吸收低浓度的 CO_2 。例如, 20°C 时 $[\text{P}_{4442}][\text{Suc}]$ 对 10% (体积) CO_2 的摩尔吸收量和质量吸收量分别达到 $1.65 \text{ mol CO}_2 \cdot (\text{mol IL})^{-1}$ 和 22%,并且吸收 CO_2 后体系的黏度降低。阴离子上植入吸电子的苯基使离子液体对 CO_2 的吸收容量降低,而植入推电子的环己基使吸收容量增加^[50]。热力学研究表明,含酰亚胺阴离子的离子液体对 CO_2 的吸收过程是一个焓驱动的过程^[51]。这类酰亚胺类阴离子功能化离子液体的结构

与 CO_2 捕集性能之间的关系为设计开发高效、可逆捕集分离 CO_2 的新材料、新方法提供了新的启示。此外,以 2-羟基吡啶作为阴离子 ($[2\text{-Op}]$) 的多位点离子液体与 CO_2 的相互作用也有文献报道。例如, Hao 等^[52]发现 $[\text{P}_{4444}][2\text{-Op}]$ 具有黏度较低 ($193 \text{ cP}, 1 \text{ cP} = 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$) 等优点,吸收容量为 $1.2 \text{ mol CO}_2 \cdot (\text{mol IL})^{-1}$; Luo 等^[53]研究了不同阳离子与 $[2\text{-Op}]$ 之间的相互作用,通过降低阴阳离子之间的相互作用,提高了离子液体对 CO_2 的吸收容量。

在上述非质子型功能化阴离子的基础上再植入氨基,这样的多功能化离子液体能否提高对 CO_2 的吸附容量, Wang 等^[54]、MacFarlane 等^[55]和 Tao 等^[56]回答了这个问题。Wang 等^[54]制备了一种氨甲基功能化四氮唑阴离子 ($[\text{MA-Tetz}]$) 的离子液体,发现其对 CO_2 的吸收量超过等物质的量,达到 $1.13 \text{ mol CO}_2 \cdot (\text{mol IL})^{-1}$,由于四氮唑阴离子几乎不与 CO_2 作用,量子化学计算及谱学实验证明高吸收量来源于一个氨基与两分子 CO_2 相互作用。MacFarlane 等^[55]对氨基功能化的羟基吡啶阴离子与 CO_2 的作用机制进行了研究,表明离子液体对 CO_2 的吸收量为 $0.87\sim 0.99 \text{ mol CO}_2 \cdot (\text{mol IL})^{-1}$,核磁共振波谱研究进一步表明,氨基易与 CO_2 相互作用,而氧负位点与 CO_2 的作用处于次要地位。可见,功能基团在阴离子上所处位置和结构的不同对它们与 CO_2 的作用会产生不同的影响。Tao 等^[56]研究了基于氨基功能化的三氮唑阴离子的离子液体与 CO_2 的作用,也得到相似的结论。

单个阴离子上如果含有多个质子并且能够被除去,在碱性环境中则会形成 -2 价、-3 价等多价的阴离子。Tao 等^[57]将亚氨基二乙酸 ($[\text{IDA}]$) 去掉两个质子作为 -2 价阴离子合成了 $[\text{P}_{4442}]_2[\text{IDA}]$ 离子液体,结果表明,这种离子液体在 40°C 和 1 bar 条件下对 CO_2 的吸收容量为 $1.69 \text{ mol CO}_2 \cdot (\text{mol IL})^{-1}$ 。谱学及量子化学计算表明,不仅阴离子上的氨基可以与一分子 CO_2 相互作用,而且其中一个羧基也被活化能够与另一分子 CO_2 相互作用。这说明,由于功能阴离子失去了更多的活泼氢,具有更多负电荷,因而这类多价态功能化的阴离子比单价态功能化的阴离子更容易使功能位点与 CO_2 进行相互作用。此外, Liu 等^[58]将 2,4-二羟基嘧啶-5-羧酸去掉三个质子作为 -3 价阴离子合成了 $[\text{P}_{4444}]_3[2,4\text{-OPym-5-Ac}]$ 离子液体,在常温常压下吸收容量为 $1.46 \text{ mol CO}_2 \cdot (\text{mol IL})^{-1}$ 。这一结果表明,利用多价阴离子提升离

子液体对 CO_2 的吸收容量是有限的。Pan 等^[59]和 Wang 等^[60]的研究结果支持了这一观点。

2.2 阴阳离子多位点离子液体

阴阳离子多位点离子液体一般通过阴离子上的活性位点和阳离子上的活性位点分别与 CO_2 相互作用,从而提高离子液体对 CO_2 的捕集容量。例如, Xu 等^[61]将二乙醇胺、*N*-甲基二乙醇胺、2-(2-氨基乙氧基)乙醇分别与吡啶钠按照 2:1 的摩尔比反应,得到同时含有氨基功能化的阳离子和吡啶阴离子的钠属螯合型离子液体,该类离子液体在 80℃ 和 1 bar 条件下吸收容量为 $0.5 \sim 0.8 \text{ mol CO}_2 \cdot (\text{mol IL})^{-1}$,核磁共振和红外光谱研究表明氨基和吡啶阴离子均对 CO_2 的吸收量有贡献。一般情况下,将多个功能基团分别设置在阳离子和阴离子上,能够分别与 CO_2 作用,从而得到较高的吸收容量。Wang 等^[62]报道了以取代咪唑、苯酚、羟基吡啶为阴离子的胆碱型离子液体,发现不仅这些离子液体中的阴离子能够与 CO_2 进行化学作用,而且阳离子上的羟基也可以与 CO_2 进行化学作用,从而使得这些离子液体在 30℃ 和 1 bar 条件下对 CO_2 的吸附容量达到 $1.17 \sim 1.88 \text{ mol CO}_2 \cdot (\text{mol IL})^{-1}$ 。Vafaezadeh 等^[63]和 Bhattacharyya 等^[64]也得到类似的结论。此外,MacFarlane 等^[65]和 Hu 等^[66]的研究表明,将二甲氨基乙胺或者二甲氨基丙胺与唑类化合物或者氟代苯酚类化合物按照 1:1 摩尔比合成的质子型离子液体,虽然阳离子上有叔胺功能基团,但是等物质的量 CO_2 的吸收发生在阴离子的活性位点上,而不是阳离子的叔胺或季铵官能团上,说明叔胺对离子液体捕集 CO_2 无明显的贡献。

3 基于功能化离子液体的混合物

一般情况下,功能化离子液体(尤其是含有氨基的功能离子液体)具有较高的黏度,从而导致对 CO_2 的吸收速度缓慢。若向纯离子液体中加入水、醇等分子溶剂或者其他低黏度的离子液体,则可以显著改善吸收过程的动力学。

离子液体-水混合物是研究较多的体系,且在有水无水或者水多水少的条件下,功能化离子液体与 CO_2 的作用机理有所不同。对于氨基功能化的离子液体,荆国华等^[67]研究了四甲基铵甘氨酸($[\text{N}_{1111}][\text{Gly}]$)离子液体的水溶液对 CO_2 的吸收行为,研究结果表明,吸收 CO_2 的过程并不是单纯遵循传统有机

胺吸收 CO_2 的机理,而是 $[\text{Gly}]$ 的氨基与 CO_2 反应生成氨基甲酸酯;随后氨基甲酸酯水解生成甘氨酸和 HCO_3^- 。但是, Yang 等^[68]和 Filippov 等^[69]研究了胆碱氨基酸离子液体-水体系对 CO_2 的吸收,认为 CO_2 与水反应生成碳酸并离解为 H^+ 和 HCO_3^- ,随后氨基被质子化转变为铵。总的来说,离子液体的水溶液吸收的 CO_2 最终存在形式为 HCO_3^- 。Guo 等^[70]、Jing 等^[71]、丁保宏等^[72]在对阴、阳离子上都具有氨基的双功能离子液体的水溶液对 CO_2 的吸收进行研究时,也得到相似的结论。氨基功能化离子液体+醇胺水溶液的混合体系对 CO_2 的吸收机理与此类似^[73-75]。

对于非胺阴离子功能化的离子液体, Wang 等^[76]研究了水含量对丁二酰亚胺阴离子($[\text{Suc}]$)功能化离子液体捕集 CO_2 的影响,结果表明离子液体 $[\text{P}_{4442}][\text{Suc}]$ 中的少量水(3.3%,质量)不改变 CO_2 的吸收机理和吸收容量,只加快吸收速率。但是,当离子液体的含水量较高时(如 8.8%, 17.6%),导致吸收 CO_2 后生成了 HCO_3^- 和丁二酰亚胺分子,并降低了吸收容量。这说明,离子液体含水量的多少对 CO_2 的吸收机理有很大的影响:当离子液体中水含量较高时,体系吸收的 CO_2 以 HCO_3^- 而不是 CO_2 的形式存在。Dupont 等^[77]、Brennecke 等^[78]、Lv 等^[79]的研究结果支持了这一结论。

将熔点较高的离子液体与乙二醇、丙三醇等分子溶剂混合后,体系的熔点低于离子液体和分子溶剂的熔点,这时的混合物被称为低共熔溶剂(deep eutectic solvent, DES),主要作用力是组分间的氢键相互作用。Wu 等^[80]以一系列基于氯化三乙烯四胺盐的氨基功能化离子液体作为氢键受体、乙二醇或二乙二醇作为氢键供体组成了低共熔溶剂,通过氨基: $\text{CO}_2=2:1$ 的摩尔比对 CO_2 进行化学吸收。Yang 等^[81]以一系列基于咪唑阴离子、三氮唑阴离子的季磷盐和季铵盐为氢键受体、乙二醇为氢键供体组成的低共熔溶剂用于 CO_2 的吸收,表明强碱性的唑基阴离子在 CO_2 作用下拔掉了乙二醇羟基上的氢原子生成了中性的咪唑分子和三氮唑分子,从而使乙二醇上的氧负位点与 CO_2 作用生成碳酸盐。这些基于功能化离子液体的 DES 为 CO_2 的吸收分离开辟了新的途径^[82]。

离子液体-离子液体混合物作为吸收剂,可以克服上述水、醇的挥发性问题。Huang 等^[83]将高黏度的含咪唑型氨基酸阴离子的离子液体与低黏度的含咪唑型乙酸根的离子液体等物质的量混合,制

备得到一种低黏度的混合吸收剂。吸收实验表明, CO_2 的吸收速度加快并且两种组分可以像单一组分那样分别与 CO_2 作用而不受干扰。

4 功能化离子液体杂化材料

除了利用分子溶剂降低功能化离子液体的黏度外, 将功能离子液体负载或者嫁接在某种载体上, 从而形成固态杂化材料应用于 CO_2 的捕集, 也是人们关注的重要研究方向。常用的载体包括硅胶、活性炭、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、 Al_2O_3 、 TiO_2 等。例如, 根据 Lu 等^[84]报道, TiO_2 、PMMA 负载的[APMim][Br]、[Bmim][Ac]对 CO_2 的吸收容量接近 1: 1。Balsamo 等^[85]将 [Emim][Gly] 固载在 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 上, 在 60°C 和 0.15 bar CO_2 条件下, 复合材料对 CO_2 的吸收容量接近 $0.5 \text{ mol CO}_2 \cdot (\text{mol IL})^{-1}$ 。Mahinpey 等^[86]的研究表明, 负载在 PMMA 上的 $[\text{P}_{4444}][\text{AA}]$ 比 [Emim][AA] 对 CO_2 具有更高的吸收容量。这种负载离子液体的方法, 可以降低离子液体的阴、阳离子之间的相互作用, 从而增强了位点与 CO_2 之间的相互作用, 提高了传质速率, 改善了吸收动力学。

近年来, 分子筛^[87-89]、金属有机框架(MOF)材料^[90-92]、共价有机框架(COF)材料^[93-96]等有序多孔结构材料与功能化离子液体结合形成的杂化材料, 在气体吸收分离领域受到高度关注。例如, Shi 等^[97]研究表明, SBA-15 物理固载的四乙烯五胺硝酸盐[TEPA][NO_3]离子液体在 80°C 和 0.15 bar CO_2 条件下对 CO_2 的吸收容量可达到 $2.15 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$ 。如此高的吸收容量不仅来自氨基功能基团对 CO_2 的强亲和性, 更源于载体的大比表面积的协同作用有利于 CO_2 分子在其孔内的扩散和吸收。Mahinpey 等^[98]和程军等^[99-101]通过物理的方法将氨基酸或者羟基吡啶功能化离子液体固载在 SBA-15、MCM-41 等分子筛中, 也得到相似的结论。与物理固载不同, Seo 等^[102]通过化学方法将咪唑型氨基酸离子液体嫁接在有序介孔硅胶内, 提高了离子液体对 CO_2 的吸收容量。除分子筛外, Wan 等^[103]、Ibrahim 等^[104]、Singh 等^[105]将氨基功能化离子液体负载在 MIL-101(Cr)、HKUST-1、UIO-66 等常见的 MOF 上, 研究了这些杂化材料对 CO_2 的吸收效果, 表明杂化确实提高了 CO_2 的吸收速度和吸收容量, 其中多孔结构材料对 CO_2 的物理吸收对 CO_2 的吸收容量具有一定程度的贡献。因此, 如果多孔材料的孔径较小时, 离子液体的植入

势必造成杂化材料的比表面积降低, 从而影响吸收效果。Li 等^[106]对 [Emim][AA]@UIO-66 吸收 CO_2 的研究表明, 由于孔道堵塞, 杂化材料对 CO_2 的吸收容量比非杂化的 UIO-66 要低。

此外, 多孔硅胶、多孔碳等含有丰富孔道的载体也受到关注。例如, Xue 等^[107]研究了介孔硅胶囊泡(MSV)固载多位点离子液体 $[\text{P}_{4444}][2\text{-Op}]$ 形成的离子凝胶对 CO_2 的吸收性能, 结果表明, 在 50°C 和 0.2 bar 条件下, 固载 10% 离子液体的 MSV100-10 离子凝胶 10 min 内对 CO_2 的吸收容量可以达到 $1.69 \text{ mmol CO}_2 \cdot (\text{g 离子凝胶})^{-1}$ ($11.77 \text{ mmol CO}_2 \cdot (\text{g IL})^{-1}$)。这说明, 离子液体在孔道内的高度分散可以降低离子液体的阴、阳离子之间的相互作用, 促进 CO_2 的吸收。Palomar 等将 [Bmim][Ac]^[108]、[Bmim][AA]^[109]、 $[\text{P}_{66614}][2\text{-CNPyrr}]$ ^[110] 离子液体包封在多孔碳球内, 也得到类似的结论。以上研究表明, 将多孔材料的孔道优势与功能离子液体的活性位点优势相结合, 能够提升对 CO_2 的吸收性能, 但是要注意使用孔径较大的多孔材料, 从而避免孔道的堵塞。

5 结论与展望

由上述讨论可见, 与传统的醇胺水溶液吸收剂相比, 离子液体是一类较为绿色、稳定性好、不燃烧的高效 CO_2 吸收剂。一般情况下, 传统离子液体多通过物理作用吸收 CO_2 , 而功能离子液体通过化学作用吸收 CO_2 。基于目前的研究成果, 可以通过调节功能基团的结构、调控功能位点与 CO_2 之间的相互作用, 从而实现 CO_2 的高容量吸收和低能耗脱附以及功能化离子液体的循环利用。

虽然近 5 年来人们对功能化离子液体吸收 CO_2 的研究又有了较大的进展, 但是要真正将离子液体应用到工业过程中吸收 CO_2 , 至少面临以下几个方面的挑战: (1) 与传统的醇胺水溶液等吸收剂相比, 功能化离子液体的黏度和成本都较高; (2) 对功能离子液体与 CO_2 的作用机制仍需要不断丰富和完善; (3) 目前功能化离子液体吸收 CO_2 的研究条件一般都是在常温常压进行的, 而烟气温度高、 CO_2 含量低, 实验室研究与工业应用仍有较大的差距; (4) 烟气中的 H_2O 、 O_2 、 NO_x 、 SO_2 等其他组分对 CO_2 吸收性能的影响不可忽视。因此, 持续开发新型功能离子液体, 系统、深入研究功能离子液体与 CO_2 之间的相互作用, 基本实现快速、经济、高效、可逆吸收烟气中

的CO₂,是现阶段CCUS研究的重要内容和主要目标。

参考文献

- [1] 2018 中国生态环境状况公报[R]. 北京: 中华人民共和国生态环境部, 2019: 51.
China Ecological Environment Status Bulletin in 2018[R]. Beijing: Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China, 2019: 51.
- [2] Global Energy & CO₂ Status Report 2018[R]. Paris: International Energy Agency, 2019: 9.
- [3] Chen H, Tsai T C, Tan C S. CO₂ capture using amino acid sodium salt mixed with alkanolamines[J]. *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2018, **79**: 127–133.
- [4] Lei Z, Chen B, Koo Y M, et al. Introduction: ionic liquids[J]. *Chem. Rev.*, 2017, **117**(10): 6633–6635.
- [5] 王键吉, 卓克垒. 绿色溶剂[M]. 北京: 科学出版社, 2018: 127.
Wang J J, Zhuo K L. *Green Solvents*[M]. Beijing: Science Press, 2018: 127.
- [6] Huang Y, Zhang Y, Xing H. Separation of light hydrocarbons with ionic liquids: a review[J]. *Chin. J. Chem. Eng.*, 2019, **27**(6): 1374–1382.
- [7] 姚加, 王冠淇, 陈航, 等. 螯合型离子液体: 合成、性质以及应用[J]. *化工学报*, 2018, **69**(1): 203–217.
Yao J, Wang G Q, Chen H, et al. Chelate ionic liquids: synthesis, properties and applications[J]. *CIESC Journal*, 2018, **69**(1): 203–217.
- [8] Yang Q, Zhang Z, Sun X G, et al. Ionic liquids and derived materials for lithium and sodium batteries[J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2018, **47**(6): 2020–2064.
- [9] Yoo C G, Pu Y, Ragauskas A J. Ionic liquids: promising green solvents for lignocellulosic biomass utilization[J]. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2017, **5**: 5–11.
- [10] Watanabe M, Thomas M L, Zhang S, et al. Application of ionic liquids to energy storage and conversion materials and devices[J]. *Chem. Rev.*, 2017, **117**(10): 7190–7239.
- [11] 王慧勇, 李虹培, 崔国凯, 等. 离子液体表面活性剂在水溶液中的自组装及其调控研究进展[J]. *物理化学学报*, 2016, **32**(1): 249–260.
Wang H Y, Li H P, Cui G K, et al. Recent progress in self-assembly of ionic liquid surfactants and its regulation and control in aqueous solutions[J]. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, 2016, **32**(1): 249–260.
- [12] 崔国凯, 赵宁, 张峰涛, 等. 离子液体捕集二氧化硫气体的研究进展[J]. *科学通报*, 2016, **61**(28/29): 3115–3126.
Cui G K, Zhao N, Zhang F T, et al. Progress in SO₂ capture by ionic liquids[J]. *Chinese Sci. Bull.*, 2016, **61**(28/29): 3115–3126.
- [13] Ren S, Hou Y, Zhang K, et al. Ionic liquids: functionalization and absorption of SO₂[J]. *Green Energy & Environment*, 2018, **3**(3): 179–190.
- [14] Li R, Zhao Y, Chen Y, et al. Imidazolate ionic liquids for high-capacity capture and reliable storage of iodine[J]. *Communications Chemistry*, 2018, **1**(1): 69.
- [15] Egorova K S, Gordeev E G, Ananikov V P. Biological activity of ionic liquids and their application in pharmaceuticals and medicine[J]. *Chem. Rev.*, 2017, **117**(10): 7132–7189.
- [16] Zeng S, Zhang X, Bai L, et al. Ionic-liquid-based CO₂ capture systems: structure, interaction and process[J]. *Chem. Rev.*, 2017, **117**(14): 9625–9673.
- [17] Bui M, Adjiman C S, Bardow A, et al. Carbon capture and storage (CCS): the way forward[J]. *Energy Environ. Sci.*, 2018, **11**(5): 1062–1176.
- [18] Cui G, Wang J, Zhang S. Active chemisorption sites in functionalized ionic liquids for carbon capture[J]. *Chem. Soc. Rev.*, 2016, **45**(15): 4307–4339.
- [19] Yang Q, Wang Z, Bao Z, et al. New insights into CO₂ absorption mechanisms with amino-acid ionic liquids[J]. *ChemSusChem*, 2016, **9**(8): 806–812.
- [20] Luo X Y, Fan X, Shi G L, et al. Decreasing the viscosity in CO₂ capture by amino-functionalized ionic liquids through the formation of intramolecular hydrogen bond[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2016, **120**(10): 2807–2813.
- [21] 张慧, 张红梅, 沈锦优, 等. 氨基功能型离子液体吸收 CO₂ 的性能[J]. *化工学报*, 2016, **67**(12): 5057–5065.
Zhang H, Zhang H M, Shen J Y, et al. Absorption performance of CO₂ in amino-functionalized task-specific ionic liquids[J]. *CIESC Journal*, 2016, **67**(12): 5057–5065.
- [22] Vijayaraghavan R, Oncsik T, Mitschke B, et al. Base-rich diamino protic ionic liquid mixtures for enhanced CO₂ capture[J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2018, **196**: 27–31.
- [23] Lin W, Pan M, Xiao Q, et al. Tuning the capture of CO₂ through entropic effect induced by reversible trans-cis isomerization of light-responsive ionic liquids[J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, **10**(12): 3346–3351.
- [24] Zhu X, Song M, Xu Y. DBU-based protic ionic liquids for CO₂ capture[J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2017, **5**(9): 8192–8198.
- [25] Xu Y. CO₂ absorption behavior of azole-based protic ionic liquids: influence of the alkalinity and physicochemical properties[J]. *J. CO₂ Util.*, 2017, **19**: 1–8.
- [26] Gao F, Wang Z, Ji P, et al. CO₂ absorption by DBU-based protic ionic liquids: basicity of anion dictates the absorption capacity and mechanism[J]. *Frontiers in Chemistry*, 2019, **6**: 658.
- [27] Li F, Bai Y, Zeng S, et al. Protic ionic liquids with low viscosity for efficient and reversible capture of carbon dioxide[J]. *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2019, **90**: 102801.
- [28] Cui G, Zhao N, Wang J, et al. Computer-assisted design of imidazolate-based ionic liquids for improving sulfur dioxide capture, carbon dioxide capture, and sulfur dioxide/carbon dioxide selectivity[J]. *Chem.-Asian J.*, 2017, **12**(21): 2863–2872.
- [29] Taylor S F R, McClung M, McReynolds C, et al. Understanding the competitive gas absorption of CO₂ and SO₂ in superbase ionic liquids[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2018, **57**(50): 17033–17042.
- [30] Sheridan Q R, Oh S, Morales-Collazo O, et al. Liquid structure of CO₂-reactive aprotic heterocyclic anion ionic liquids from X-ray scattering and molecular dynamics[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2016, **120**(46): 11951–11960.
- [31] Sheridan Q R, Mullen R G, Lee T B, et al. Hybrid computational strategy for predicting CO₂ solubilities in reactive ionic liquids[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2018, **122**(25): 14213–14221.
- [32] Mullen R G, Corcelli S A, Maginn E J. Reaction ensemble Monte Carlo simulations of CO₂ absorption in the reactive ionic liquid triethyl(octyl)phosphonium 2-cyanopyrrolide[J]. *J. Phys. Chem.*

- Lett., 2018, **9**(18): 5213–5218.
- [33] Sheridan Q R, Schneider W F, Maginn E J. Role of molecular modeling in the development of CO₂-reactive ionic liquids[J]. Chem. Rev., 2018, **118**(10): 5242–5260.
- [34] Firaha D S, Holl  czki O, Kirchner B. Computer-aided design of ionic liquids as CO₂ absorbents[J]. Angew. Chem., Int. Ed., 2015, **54**(27): 7805–7809.
- [35] Goel H, Windom Z W, Jackson A A, et al. CO₂ sorption in triethyl (butyl)phosphonium 2-cyanopyrrolide ionic liquid *via* first principles simulations[J]. J. Mol. Liq., 2019, **292**: 111323.
- [36] Pan M, Cao N, Lin W, et al. Reversible CO₂ capture by conjugated ionic liquids through dynamic covalent carbon-oxygen bonds[J]. ChemSusChem, 2016, **9**(17): 2351–2357.
- [37] Zhang X M, Huang K, Xia S, et al. Low-viscous fluorine-substituted phenolic ionic liquids with high performance for capture of CO₂[J]. Chem. Eng. J., 2015, **274**: 30–38.
- [38] Oh S, Morales-Collazo O, Brennecke J F. Cation-anion interactions in 1-ethyl-3-methylimidazolium-based ionic liquids with aprotic heterocyclic anions (AHAs) [J]. J. Phys. Chem. B, 2019, **123**(39): 8274–8284.
- [39] Hu J, Chen L, Shi M, et al. A quantum chemistry study for 1-ethyl-3-methylimidazolium ion liquids with aprotic heterocyclic anions applied to carbon dioxide absorption[J]. Fluid Phase Equilib., 2018, **459**: 208–218.
- [40] Mei K, He X, Chen K, et al. Highly efficient CO₂ capture by imidazolium ionic liquids through a reduction in the formation of the carbene-CO₂ complex[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2017, **56**(28): 8066–8072.
- [41] Makino T, Umecky T, Kanakubo M. CO₂ absorption properties and mechanisms for 1-ethyl-3-methylimidazolium ether-functionalized carboxylates[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2016, **55**(50): 12949–12961.
- [42] Lee T B, Oh S, Gohndrone T R, et al. CO₂ chemistry of phenolate-based ionic liquids[J]. J. Phys. Chem. B, 2016, **120**(8): 1509–1517.
- [43] Zhang X, Xiong W, Tu Z, et al. Supported ionic liquid membranes with dual-site interaction mechanism for efficient separation of CO₂[J]. ACS Sustainable Chem. Eng., 2019, **7**(12): 10792–10799.
- [44] 陈凤凤, 董艳, 桑晓燕, 等. 四丁基季磷酸盐离子液体的物理化学性质与 CO₂ 溶解度[J]. 物理化学学报, 2016, **32**(3): 605–610.
- Chen F F, Dong Y, Sang X Y, et al. Physicochemical properties and CO₂ solubility of tetrabutylphosphonium carboxylate ionic liquids[J]. Acta Phys. -Chim. Sin., 2016, **32**(3): 605–610.
- [45] 陈凯宏, 梅柯, 李浩然, 等. 肉桂酸型离子液体的合成及其二氧化碳吸收[J]. 化工学报, 2016, **67**(2): 623–626.
- Chen K H, Mei K, Li H R, et al. Synthesis of cinnamic acid-based ionic liquids and application in CO₂ absorption[J]. CIESC Journal, 2016, **67**(2): 623–626.
- [46] Umecky T, Abe M, Takamuku T, et al. CO₂ absorption features of 1-ethyl-3-methylimidazolium ionic liquids with 2, 4-pentanedionate and its fluorine derivatives[J]. J. CO₂ Util., 2019, **31**: 75–84.
- [47] Zhou Z, Zhou X, Jing G, et al. Evaluation of the multi-amine functionalized ionic liquid for efficient postcombustion CO₂ capture[J]. Energy Fuels, 2016, **30**(9): 7489–7495.
- [48] Huang Y, Cui G, Zhao Y, et al. Preorganization and cooperation for highly efficient and reversible capture of low-concentration CO₂ by ionic liquids[J]. Angew. Chem., Int. Ed., 2017, **56**(43): 13293–13297.
- [49] 韩布兴. 预组织与协同策略助力离子液体高效可逆捕集低浓度二氧化碳[J]. 物理化学学报, 2018, **34**(5): 451–452.
- Han B X. Preorganization and cooperation strategy for highly efficient and reversible capture of low-concentration CO₂ using ionic liquids[J]. Acta Phys. -Chim. Sin., 2018, **34**(5): 451–452.
- [50] Huang Y, Cui G, Wang H, et al. Tuning ionic liquids with imide-based anions for highly efficient CO₂ capture through enhanced cooperations[J]. J. CO₂ Util., 2018, **28**: 299–305.
- [51] Huang Y, Cui G, Wang H, et al. Absorption and thermodynamic properties of CO₂ by amido-containing anion-functionalized ionic liquids[J]. RSC Adv., 2019, **9**(4): 1882–1888.
- [52] An X, Du X, Duan D, et al. An absorption mechanism and polarity-induced viscosity model for CO₂ capture using hydroxypyridine-based ionic liquids[J]. Phys. Chem. Chem. Phys., 2017, **19**(2): 1134–1142.
- [53] Luo X Y, Chen X Y, Qiu R X, et al. Enhanced CO₂ capture by reducing cation-anion interactions in hydroxyl-pyridine anion-based ionic liquids[J]. Dalton Trans., 2019, **48**(7): 2300–2307.
- [54] Luo X Y, Lv X Y, Shi G L, et al. Designing amino-based ionic liquids for improved carbon capture: one amine binds two CO₂[J]. AIChE J., 2019, **65**(1): 230–238.
- [55] Pan M, Vijayaraghavan R, Zhou F, et al. Enhanced CO₂ uptake by intramolecular proton transfer reactions in amino-functionalized pyridine-based ILs[J]. Chem. Commun., 2017, **53**(44): 5950–5953.
- [56] Zhang Z, Zhang L, He L, et al. Is it always chemical when amino groups come across CO₂? Anion-anion-interaction-induced inhibition of chemical adsorption[J]. J. Phys. Chem. B, 2019, **123**(30): 6536–6542.
- [57] Chen F F, Huang K, Zhou Y, et al. Multi-molar absorption of CO₂ by the activation of carboxylate groups in amino acid ionic liquids [J]. Angew. Chem., Int. Ed., 2016, **55**(25): 7166–7170.
- [58] Wu Y, Zhao Y, Li R, et al. Tetrabutylphosphonium-based ionic liquid catalyzed CO₂ transformation at ambient conditions: a case of synthesis of α -alkylidene cyclic carbonates[J]. ACS Catalysis, 2017, **7**(9): 6251–6255.
- [59] Pan M, Zhao Y, Zeng X, et al. Efficient absorption of CO₂ by introduction of intramolecular hydrogen bonding in chiral amino acid ionic liquids[J]. Energy Fuels, 2018, **32**(5): 6130–6135.
- [60] Lin W, Cai Z, Lv X, et al. Significantly enhanced carbon dioxide capture by anion-functionalized liquid pillar[5]arene through multiple-site interactions[J]. Ind. Eng. Chem. Res., 2019, **58**(36): 16894–16900.
- [61] Qian W, Xu Y, Xie B, et al. Alkanolamine-based dual functional ionic liquids with multidentate cation coordination and pyrazolide anion for highly efficient CO₂ capture at relatively high temperature[J]. Int. J. Greenhouse Gas Control, 2017, **56**: 194–201.
- [62] Li R, Zhao Y, Li Z, et al. Choline-based ionic liquids for CO₂ capture and conversion[J]. Sci. China Chem., 2019, **62**(2): 256–261.
- [63] Vafaezadeh M, Aboudi J, Hashemi M M. A novel phenolic ionic liquid for 1.5 molar CO₂ capture: combined experimental and DFT studies[J]. RSC Adv., 2015, **5**(71): 58005–58009.

- [64] Bhattacharyya S, Filippov A, Shah F U. High CO₂ absorption capacity by chemisorption at cations and anions in choline-based ionic liquids[J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**(46): 31216–31226.
- [65] Oncsik T, Vijayaraghavan R, MacFarlane D R. High CO₂ absorption by diamino protic ionic liquids using azolide anions[J]. *Chem. Commun.*, 2018, **54**(17): 2106–2109.
- [66] Zhao T, Zhang X, Tu Z, et al. Low-viscous diamino protic ionic liquids with fluorine-substituted phenolic anions for improving CO₂ reversible capture[J]. *J. Mol. Liq.*, 2018, **268**: 617–624.
- [67] 周作明, 郭冰松, 吕碧洪, 等. 氨基酸离子液体水溶液吸收及解吸二氧化碳机理[J]. *中国科学: 化学*, 2015, **45**(7): 747–754.
- Zhou Z M, Guo B S, Lyu B H, et al. Absorption/desorption mechanism of carbon dioxide capture into amino acid ionic liquid aqueous solution[J]. *Sci. China Chem.*, 2015, **45**(7): 747–754.
- [68] Li B, Chen Y, Yang Z, et al. Thermodynamic study on carbon dioxide absorption in aqueous solutions of choline-based amino acid ionic liquids[J]. *Sep. Purif. Technol.*, 2019, **214**: 128–138.
- [69] Filippov A, Antzutkin O N, Shah F U. Reactivity of CO₂ with aqueous choline-based ionic liquids probed by solid-state NMR spectroscopy[J]. *J. Mol. Liq.*, 2019, **286**: 110918.
- [70] Chen Y, Guo K, Huangpu L. Experiments and modeling of absorption of CO₂ by amino-cation and amino-anion dual functionalized ionic liquid with the addition of aqueous medium[J]. *J. Chem. Eng. Data*, 2017, **62**(11): 3732–3743.
- [71] Jing G, Qian Y, Zhou X, et al. Designing and screening of multi-amino-functionalized ionic liquid solution for CO₂ capture by quantum chemical simulation[J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2018, **6**(1): 1182–1191.
- [72] 夏裴文, 王强, 张鹏军, 等. 功能化离子液体的合成及对 CO₂ 的吸收[J]. *化学工程*, 2019, **47**(1): 37–41.
- Xia P W, Wang Q, Zhang P J, et al. Synthesis of functional ionic liquid and application in CO₂ absorption[J]. *Chem. Eng. (China)*, 2019, **47**(1): 37–41.
- [73] Yamada H. Comparison of solvation effects on CO₂ capture with aqueous amine solutions and amine-functionalized ionic liquids[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2016, **120**(40): 10563–10568.
- [74] Li W, Wen S, Shen L, et al. Mechanism and kinetic study of carbon dioxide absorption into a methyl-diethanolamine/1-hydroxyethyl-3-methylimidazolium lysine/water system[J]. *Energy Fuels*, 2018, **32**(10): 10813–10821.
- [75] Wang L, Tian X, Fang C, et al. Analysis of surface thermodynamics for amino acid ionic liquid - 1-dimethylamino-2-propanol aqueous blends[J]. *J. Chem. Eng. Data*, 2019, **64**(8): 3661–3667.
- [76] Huang Y, Cui G, Zhao Y, et al. Reply to the correspondence on “Preorganization and cooperation for highly efficient and reversible capture of low-concentration CO₂ by ionic liquids”[J]. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2019, **58**(2): 386–389.
- [77] Simon N M, Zanatta M, dos Santos F P, et al. Carbon dioxide capture by aqueous ionic liquid solutions[J]. *ChemSusChem*, 2017, **10**(24): 4927–4933.
- [78] Avelar B G M, Morales-Collazo O, Brennecke J F. Effect of water on CO₂ capture by aprotic heterocyclic anion (AHA) ionic liquids[J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019, **7**(19): 16858–16869.
- [79] Wu J, Lv B, Wu X, et al. Aprotic heterocyclic anion-based dual-functionalized ionic liquid solutions for efficient CO₂ uptake: quantum chemistry calculation and experimental research[J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019, **7**(7): 7312–7323.
- [80] Zhang K, Hou Y, Wang Y, et al. Efficient and reversible absorption of CO₂ by functional deep eutectic solvents[J]. *Energy Fuels*, 2018, **32**(7): 7727–7733.
- [81] Cui G, Lv M, Yang D. Efficient CO₂ absorption by azolide-based deep eutectic solvents[J]. *Chem. Commun.*, 2019, **55**(10): 1426–1429.
- [82] Cui G, Liu J, Lyu S, et al. Efficient and reversible SO₂ absorption by environmentally friendly task-specific deep eutectic solvents of PPZBr + Gly[J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2019, **7**(16): 14236–14246.
- [83] Chen F F, Huang K, Fan J P, et al. Chemical solvent in chemical solvent: a class of hybrid materials for effective capture of CO₂[J]. *AIChE J.*, 2018, **64**(2): 632–639.
- [84] Wu N, Ji X, Xie W, et al. Confinement phenomenon effect on the CO₂ absorption working capacity in ionic liquids immobilized into porous solid supports[J]. *Langmuir*, 2017, **33**(42): 11719–11726.
- [85] Balsamo M, Erto A, Lancia A, et al. Post-combustion CO₂ capture: on the potentiality of amino acid ionic liquid as modifying agent of mesoporous solids[J]. *Fuel*, 2018, **218**: 155–161.
- [86] Uehara Y, Karami D, Mahinpey N. Roles of cation and anion of amino acid anion-functionalized ionic liquids immobilized into a porous support for CO₂ capture[J]. *Energy Fuels*, 2018, **32**(4): 5345–5354.
- [87] Zhang L, Xiao L, Zhang Y, et al. Synthesis of ionic liquid-SBA-15 composite materials and their application for SO₂ capture from flue gas[J]. *Energy Fuels*, 2018, **32**(1): 678–687.
- [88] Li Y, Li L, Yu J. Applications of zeolites in sustainable chemistry[J]. *Chem*, 2017, **3**(6): 928–949.
- [89] Wu Q, Ma Y, Wang S, et al. 110th anniversary: sustainable synthesis of zeolites: from fundamental research to industrial production[J]. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2019, **58**(27): 11653–11658.
- [90] Kinik F P, Uzun A, Keskin S. Ionic liquid/metal-organic framework composites: from synthesis to applications[J]. *ChemSusChem*, 2017, **10**(14): 2842–2863.
- [91] Luo Q X, An B W, Ji M, et al. Hybridization of metal-organic frameworks and task-specific ionic liquids: fundamentals and challenges[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2018, **2**(2): 219–234.
- [92] Fujie K, Kitagawa H. Ionic liquid transported into metal-organic frameworks[J]. *Coord. Chem. Rev.*, 2016, **307**: 382–390.
- [93] Zeng Y, Zou R, Zhao Y. Covalent organic frameworks for CO₂ capture[J]. *Adv. Mater.*, 2016, **28**(15): 2855–2873.
- [94] Sharma A, Malani A, Medhekar N V, et al. CO₂ adsorption and separation in covalent organic frameworks with interlayer slipping[J]. *CrystEngComm*, 2017, **19**(46): 6950–6963.
- [95] Lohse M S, Bein T. Covalent organic frameworks: structures, synthesis, and applications[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, **28**(33): 1705553.
- [96] Guan P, Qiu J, Zhao Y, et al. A novel crystalline azine-linked three-dimensional covalent organic framework for CO₂ capture and conversion[J]. *Chem. Commun.*, 2019, **55**: 12459–12462.
- [97] Zhang W, Gao E, Li Y, et al. CO₂ capture with polyamine-based protic ionic liquid functionalized mesoporous silica[J]. *J. CO₂ Util.*, 2019, **34**: 606–615.
- [98] Uehara Y, Karami D, Mahinpey N. CO₂ adsorption using amino acid ionic liquid-impregnated mesoporous silica sorbents with

- different textural properties[J]. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2019, **278**: 378–386.
- [99] Cheng J, Li Y, Hu L, et al. CO₂ adsorption performance of ionic liquid [P₆₆₆₁₄] [2-Op] loaded onto molecular sieve MCM-41 compared to pure ionic liquid in biohythane/pure CO₂ atmospheres[J]. *Energy Fuels*, 2016, **30**(4): 3251–3256.
- [100] 李艳南, 程军, 刘建忠, 等. 分子筛 SBA-15 负载离子液体 [P₆₆₆₁₄][Triz] 脱除氢烷气中 CO₂[J]. *化工学报*, 2018, **69**(6): 2526–2532.
- Li Y N, Cheng J, Liu J Z, et al. CO₂ removal from biohythane by absorption in ionic liquid [P₆₆₆₁₄][Triz] loaded on molecular sieve SBA-15[J]. *CIESC Journal*, 2018, **69**(6): 2526–2532.
- [101] Cheng J, Li Y, Hu L, et al. CO₂ absorption and diffusion in ionic liquid [P₆₆₆₁₄] [Triz] modified molecular sieves SBA-15 with various pore lengths[J]. *Fuel Process. Technol.*, 2018, **172**: 216–224.
- [102] Hiremath V, Jadhav A H, Lee H, et al. Highly reversible CO₂ capture using amino acid functionalized ionic liquids immobilized on mesoporous silica[J]. *Chem. Eng. J.*, 2016, **287**: 602–617.
- [103] Chen C, Feng N, Guo Q, et al. Surface engineering of a chromium metal-organic framework with bifunctional ionic liquids for selective CO₂ adsorption: synergistic effect between multiple active sites[J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 2018, **521**: 91–101.
- [104] Mohamedali M, Henni A, Ibrahim H. Markedly improved CO₂ uptake using imidazolium-based ionic liquids confined into HKUST-1 frameworks[J]. *Microporous Mesoporous Mater.*, 2019, **284**: 98–110.
- [105] Maurya M, Singh J K. Effect of ionic liquid impregnation in highly water-stable metal-organic frameworks, covalent organic frameworks, and carbon-based adsorbents for post-combustion flue gas treatment[J]. *Energy Fuels*, 2019, **33**(4): 3421–3428.
- [106] Xia X, Hu G, Li W, et al. Understanding reduced CO₂ uptake of ionic liquid/metal-organic framework (IL/MOF) composites[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, **2**(9): 6022–6029.
- [107] Xue C, Feng L, Zhang Q, et al. High and fast carbon dioxide capture of hydroxypyridine-based ionogel depending on pore structure of mesoporous silica vesicle in the simulated flue gas[J]. *Int. J. Greenhouse Gas Control*, 2019, **84**: 111–120.
- [108] Moya C, Alonso-Morales N, Gilarranz M A, et al. Encapsulated ionic liquids for CO₂ capture: using 1-butyl-methylimidazolium acetate for quick and reversible CO₂ chemical absorption[J]. *ChemPhysChem*, 2016, **17**(23): 3891–3899.
- [109] Santiago R, Lemus J, Moya C, et al. Encapsulated ionic liquids to enable the practical application of amino acid-based ionic liquids in CO₂ capture[J]. *ACS Sustainable Chem. Eng.*, 2018, **6**(11): 14178–14187.
- [110] Moya C, Alonso-Morales N, de Riva J, et al. Encapsulation of ionic liquids with an aprotic heterocyclic anion (AHA-IL) for CO₂ capture: preserving the favorable thermodynamics and enhancing the kinetics of absorption[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2018, **122**(9): 2616–2626.