

综述

# 金属有机骨架固载离子液体复合材料研究进展

李佼妍<sup>1</sup>, 尚应琦<sup>2</sup>, 张吉利<sup>1</sup>, 种思颖<sup>1\*</sup>, 张雅静<sup>1\*</sup>, 王康军<sup>1\*</sup>

(1. 沈阳化工大学 化学工程学院, 辽宁 沈阳 110142; 2. 沈阳橡胶研究设计院有限公司, 辽宁 沈阳 110021)

**摘要:** 离子液体是一种由阴离子和阳离子共同组成的有机熔融盐, 其挥发性低、热稳定性和化学稳定性好、电化学窗口宽、结构可调变, 近年来在诸多领域具有广泛的应用。但因其黏度大不便于输送和操作, 合成成本较高、回收利用率低等缺点, 离子液体发展受到了一定的限制。金属有机骨架 (MOFs) 材料是由金属阳离子/团簇和有机配体通过配位键自组装形成的具有分子内孔隙结构的有机-无机杂化材料。以 MOFs 为载体固载离子液体, 不仅可以保留离子液体的优势, 还可以赋予离子液体很多新的特性。该文从 MOFs 固载离子液体的理论计算和实验应用研究出发, 综述了 MOFs 固载离子液体的起源和固载方式, 分析了 MOFs 和离子液体之间的兼容性、固载形式和相互作用, 并对 MOFs 固载离子液体的瓶颈问题进行了分析, 对未来发展方向进行了展望。

**关键词:** 离子液体; 金属有机骨架; 固载; 催化; 固载型催化剂

中图分类号: TQ032.41; O641.4 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2023) 10-2180-09

## Research progress on metal-organic frameworks immobilized ionic liquid composites

LI Jiaoyan<sup>1</sup>, SHANG Yingqi<sup>2</sup>, ZHANG Jili<sup>1</sup>, CHONG Siying<sup>1\*</sup>,  
ZHANG Yajing<sup>1\*</sup>, WANG Kangjun<sup>1\*</sup>

(1. College of Chemical Engineering, Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, Liaoning, China;  
2. Shenyang Rubber Research & Design Institute Co., Ltd., Shenyang 110021, Liaoning, China)

**Abstract:** Ionic liquids, organic molten salts composed of both anions and cations, have been widely used in many fields in recent years due to their low volatility, good thermal and chemical stability, wide electrochemical window, and adjustable structure. However, the development of ionic liquids has been limited owing to their high synthetic cost, high viscosity, inconvenient transport and operation, and low recyclability. Metal-organic frameworks (MOFs) are organic-inorganic hybrid materials with intramolecular pore structures formed by the self-assembly of metal ions or clusters and organic ligands through coordination bonds. Composites formed by immobilization of ionic liquids on MOFs carriers can overcome the disadvantages of ionic liquids and endow the ionic liquids with many new properties as well. Herein, on the basis of computational research and experimental application progress of MOFs immobilized ionic liquids, the origin and immobilization methods were summarized, and the compatibility, immobilization forms and interactions between MOFs and ionic liquids were analyzed. Finally, the bottlenecks and the future development directions of MOFs immobilized ionic liquids were discussed.

**Key words:** ionic liquids; metal-organic frameworks; immobilization; catalysis; supported catalysts

离子液体是一种由阴离子和阳离子共同组成的有机熔融盐, 室温下呈液态, 也称为室温离子液体<sup>[1]</sup>。离子液体作为一种新型的极性溶剂, 几乎没有蒸汽

压, 对环境较友好, 且不可燃、不易挥发、具有良好的化学稳定性和热稳定性, 被称之为“绿色”化学溶剂, 可用来代替传统的易挥发有毒溶剂<sup>[2]</sup>。此

收稿日期: 2023-02-08; 定用日期: 2023-04-10; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230079

基金项目: 辽宁省教育厅青年项目 (LJKQZ2022266); 辽宁省自然科学基金项目 (2021-NLTS-12-01); 辽宁省高等学校创新人才支持计划项目 (辽教函[2020]389 号); 辽宁省兴辽英才计划项目 (XLYC1907029); 沈阳市中青年科技创新人才支持计划项目 (RC210365)

作者简介: 李佼妍 (1997—), 女, 硕士生, E-mail: 1534920063@qq.com。联系人: 种思颖 (1989—), 女, 讲师, E-mail: chongsiying@syuct.edu.cn; 张雅静 (1979—), 女, 教授, E-mail: zhangyajing@syuct.edu.cn; 王康军 (1979—), 男, 教授, E-mail: wangkj\_dut@syuct.edu.cn。

外, 离子液体具有较高的灵活性, 可通过改变其阴阳离子的组成实现对其功能和物理化学性质的调变, 常用作高活性催化剂。目前, 离子液体已广泛应用于水处理<sup>[3]</sup>、萃取分离<sup>[4]</sup>、生物材料<sup>[5-6]</sup>、气体吸附<sup>[7]</sup>、电化学<sup>[8]</sup>和催化合成<sup>[9-10]</sup>等领域。但由于离子液体黏度大、扩散系数低, 不便于输送和操作, 且合成成本高, 回收利用率低, 无法长效循环利用。因此, 如何充分发挥均相离子液体的多功能性和高活性, 同时实现其分离和循环利用是亟待解决的关键问题。

针对这些问题, 最有效的解决方法是将离子液体固载在具有高机械强度和比表面积的固体材料上。离子液体的固载化不仅可以保持原有均相催化剂的催化活性, 同时解决了催化剂分离回收的问题, 使其具有高活性、易分离、可重复利用等优势。目前, 可用于固载离子液体的载体材料主要包括无机多孔材料和有机多孔材料两大类, 其组成及键合方式决定了各自具有相应的优点和缺点。无机多孔材料, 如碳纳米管等具有较高的比表面积和吸附能力, 但无有序的孔道结构<sup>[11-12]</sup>; 微孔-介孔分子筛虽拥有有序的孔道结构, 但其一般是由 Si、Al 和 O 族元素组成, 很少能衍生到其他元素, 使其结构种类和孔道尺寸的多样性受到限制<sup>[13-14]</sup>; 有机多孔材料比表面积、孔容和孔径大, 骨架柔性较好, 更重要的是其结构可调变, 可在原子或分子水平上进行很好的设计和预测<sup>[15-17]</sup>, 因此, 更适合作为载体材料。

金属有机骨架 (MOFs) 材料是一类具有永久分子内孔隙结构的多孔晶体材料<sup>[18]</sup>, 是由金属阳离子/团簇与有机配体通过配位作用自组装构建而成。MOFs 与传统的固体材料相比, 具有独特的孔结构、极大的比表面积、超高的孔隙率和可以灵活调变的有机配体-金属离子结构, 这些特点都使 MOFs 在气体吸附及储存<sup>[19-20]</sup>、光、电、磁效应<sup>[21-22]</sup>、分离<sup>[23]</sup>及催化<sup>[24]</sup>等领域具有非常广泛的应用。

离子液体制备成本高, 无法在工业中大量使用。且由于其较高的黏度和极低的蒸汽压使之在催化反应时不利于传质、扩散等过程。此外, 离子液体的不挥发特性使之在反应结束后难以分离去除, 分离回收性能受到很大限制。因此, 需要寻求一类多孔材料载体, 支撑并赋予其易于分离和长效利用等优势, 而 MOFs 独特的结构和特性使其非常适合作为固载离子液体的载体材料。在此契机下, 将离子液体和 MOFs 相结合, 不仅可以扬长避短, 还可以产生以下几个新优势: (1) 加入离子液体可进一步丰富 MOFs 的功能性和多样性, 极大拓宽了 MOFs 的应用范围; (2) 离子液体的多相化可以解决其在反

应过程中分离、纯化、回收和循环利用等实际问题, 还有可能减少离子液体用量, 节省成本; (3) MOFs 和离子液体中有机基团具有相似化学性质, 如芳香性、柔性框架以及静电场的存在, 有助于构建 MOFs 和离子液体之间的良好相互作用。MOFs 固载离子液体的概念逐渐引起学者们的关注, 并在此基础上研究了气体吸附与分离<sup>[25]</sup>、杂化膜<sup>[26]</sup>、层析<sup>[27]</sup>、液相选择性吸附硫化物<sup>[28]</sup>、离子传导<sup>[29]</sup>、多相催化<sup>[30]</sup>等功能材料的合成及应用。

## 1 MOFs 固载离子液体理论计算研究

MOFs 固载离子液体复合材料最初是由新加坡国立大学的姜建文等基于分子模拟和理论计算提出的<sup>[31-33]</sup>。近年来, 许多科研团队相继报道了有关 MOFs 固载离子液体复合材料的理论计算研究结果, 主要涉及到 MOFs 纳米笼内离子液体的微观性质、位置结构、分散动力学以及载体和活性中心主客体间的相互作用。

MOFs 是一类具有周期性孔道结构的有机多孔材料, 其微观结构中具有较大的纳米空腔。离子液体是一种熔融盐, 由阴离子和阳离子共同组成。因此, 探究离子液体在 MOFs 纳米笼内的位置非常有意义。2011 年, 姜建文课题组<sup>[31]</sup>采用 Gaussian03 研究了金属有机框架 IRMOF-1 固载 1-正丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 ([BMIM][PF<sub>6</sub>]) 离子液体复合材料的二氧化碳 (CO<sub>2</sub>) 捕集性能。通过计算径向分布函数  $g(r)$  (粒子密度作为距参考原子的距离的函数变化) 表明, 离子液体 [BMIM][PF<sub>6</sub>] 由于限域效应在纳米笼内有序排列。

在上述研究基础上, 该团队进一步探究了阳离子 ([BMIM]<sup>+</sup>) 相同, 但阴离子 [四氟硼酸盐 [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>、六氟磷酸盐 [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>、硫氰酸盐 [SCN]<sup>-</sup> 和双(三氟甲基磺酰基)亚胺 [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>] 不同的 4 组离子液体与 MOFs 之间的相互作用<sup>[32]</sup>。结果发现, 分子体积较小的阴离子 [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup>、[BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 和 [SCN]<sup>-</sup> 多存在于金属团簇附近, 特别是准球形阴离子 [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> 和 [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 几乎全部存在于金属簇周围。而分子体积较大的 [BMIM]<sup>+</sup> 阳离子和 [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> 阴离子则更倾向位于 MOF 的苯环附近。此外, 该团队还通过原子模拟研究了两种具有相同拓扑结构和相似孔径的疏水 ZIF-71 和亲水 Na-rho-ZMOF 固载离子液体 ([BMIM][SCN])<sup>[33]</sup> 膜材料捕获 CO<sub>2</sub> 的情况。计算结果显示, [SCN]<sup>-</sup> 阴离子倾向于位于 ZIF-71 的金属团簇和 Na-rho-ZMOF 的 Na<sup>+</sup> 附近, 而分子体积较大的链状 [BMIM]<sup>+</sup> 阳离子则存在于 MOF 的纳米笼内。

仲崇立课题组<sup>[34]</sup>也对 MOFs 固载具不同阴离子

的离子液体的复合材料进行了研究。通过铜基金属有机骨架材料 (Cu-TDPAT) 固载 4 组阳离子 ([BMIM]<sup>+</sup>) 相同, 阴离子不同 ([Cl]<sup>-</sup>、[Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>、[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> 和 [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup>) 的离子液体展开理论研究。结果发现, 阴离子优先分布在 MOFs 的金属位置附近。此外, 阴离子与金属位点之间的距离与阴离子的大小存在密切联系, 尺寸较小的阴离子, 尤其是准球形结构的阴离子与金属位点的距离更近, 其距离从小到大顺序为 [Cl]<sup>-</sup> < [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> < [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> < [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>。此外, 通过对 MOFs 固载离子复合材料结构的分子模拟观察发现, 较大尺寸的离子液体如 [BMIM][Tf<sub>2</sub>N]、[BMIM][PF<sub>6</sub>] 和 [BMIM][BF<sub>4</sub>] 均存在于 MOFs 骨架的交点区域, 而较小尺寸的离子液体 [BMIM][Cl] 则主要分布在 MOFs 的纳米笼内。

离子液体由阴离子和阳离子共同组成, 具有多个可与 MOFs 材料相互作用的位点或官能团, 这使得离子液体作为客体分子在 MOFs 材料中发挥着重要的作用。此外, MOFs 材料中也存在着诸多可与离子液体相互作用的位点或基团, 这使得 MOFs 作为载体材料与离子液体间存在更复杂且多样的相互作用, 如库仑力 (静电吸引力或斥力)、极化、范德华相互作用、 $\pi$ - $\pi$  相互作用和氢键作用。因此, 阐明 MOFs 和离子液体之间的相互作用有助于稳定和优化固载化材料的性能。

KIM 课题组<sup>[35]</sup>对 HKUST-1 (Cu-BTC) 固载离子液体 1-乙基-3-甲基咪唑硫酸乙酯 ([EMIM][ETS]) 复合材料进行了密度泛函理论 (DFT) 计算和实验研究。结果发现, 离子液体与 MOF 中的 Cu<sup>2+</sup> 间的相互作用会引起 MOF 结构对称性的变化。此外, 在 MOF 的笼内形成了两种不同类型的离子对: 一类离子对表现为离子液体离子间的相互作用的增强, 这是由于阴离子与阳离子间氢键作用所致; 另一类离子对表现为离子液体中离子之间相互作用的减弱, 这是由于离子液体的咪唑环可以直接与 MOF 或相应的阴离子相互作用所致。由 DFT 计算结果可以推测, MOF 与离子液体分子间相互作用的原因是电子密度的转移和电荷的重新分配。

仲崇立课题组<sup>[36]</sup>通过分子动力学模拟 (MD) 研究了离子液体在 MOFs 和共价有机框架 (COFs) 中的分散行为。选取一系列具有不同孔隙结构和化学性质的 MOFs [CYCU-3、MOF-74(Mg)、IRMOF-1、ZIF-8 和 UiO-66] 和 COFs (COF-AA-H、TpPa-2、NiPc-BTDA-COF、COF-6、CTF-1、COF-108、COF-202、COF-300) 作为支撑, 分别固载离子液体 [BMIM][SCN]。采用配位数表征离子液体在 MOFs 和 COFs 孔隙中的聚集程度。计算结果表明, 离子液体分子更倾向于在二维 (2D) COFs (TpPa-2、

CTF-1) 和一维 (1D) MOFs [MOF-74(Mg)] 中聚集, 更有利于在具有三维 (3D) 孔隙结构的 MOFs (ZIF-8、UiO-66、IRMOF-1) 或 COFs (COF-108、COF-202 和 COF-300) 材料中分散。此外, 与无金属团簇和纯有机框架的 COFs 相比, MOFs 孔隙与离子液体间存在更强的库仑相互作用, 这有助于离子液体在 MOFs 中的分散。

## 2 MOFs 固载离子液体实验应用研究

2002 年, MEHNERT 等首次提出 MOFs 固载离子液体的概念并将其应用于催化反应中<sup>[37]</sup>。最初的固载化概念并没有明确区分固载化形式, 只是概括性地表示了离子液体多相化的方式。随着研究的逐渐深入, 将 MOFs 固载离子液体的形式分为 4 种形式。“浸渍型”固载主要是指 MOFs 与离子液体之间没有化学键, 但具有稳定离子液体的分子间作用力, 如静电作用、范德华作用、 $\pi$ - $\pi$  作用和氢键作用, 这类固载方式主要是通过浸渍法以及离子热合成法固载离子液体<sup>[38-39]</sup>。“锚定型”固载主要指 MOFs 与离子液体之间通过 MOFs 金属中心不饱和位点 (CUS) 与离子液体中富电子基团以配位键的形式稳定桥连, 这类固载方式主要依赖富电子基团 CUS 固载离子液体。“接枝型”固载主要指 MOFs 与离子液体之间通过有机配体骨架与离子液体发生化学反应, 以化学键的形式接枝离子液体。“封装型”固载, 主要指 MOFs 与离子液体之间通过 MOFs 窗口和空腔, 将离子液体限制或封装至 MOFs 纳米笼内, 使之稳定存在。

### 2.1 MOFs 浸渍法固载离子液体

利用传统固体材料, 如二氧化硅、碳材料和高分子聚合物为载体, 通过浸渍法实现离子液体的多相化研究较多。但通过浸渍法用 MOFs 材料固载离子液体的研究较少, 常用 MOFs 载体为介孔 MOFs。

唐博合金课题组<sup>[40]</sup>以 UiO-66 为载体, 通过浸渍法固载不同质量的 1-甲基咪唑-3-丙基磺酸氢硫酸盐, 用于催化氧化脱硫反应, 获得了大于 94% 的脱硫效果。鲍宗必课题组<sup>[28]</sup>利用介孔 MIL-101 固载 1-丁基-3-甲基咪唑乙酸酯 ([Bmim][OAc]) 离子液体, 与母体 MIL-101 相比, 乙炔/乙烯的吸附选择性从 3.0 急剧增加至 30。HASSAN 等<sup>[41]</sup>以 MIL-101 为载体, 通过简单的浸渍法将 Brønsted 酸性离子液体 *N*-甲基-2-吡咯烷甲基磺酸盐 ([NMP]<sup>+</sup>CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) 固载在 MIL-101 中制备固载化催化剂。该催化剂在乙酸与戊醇等物质的量比酯化反应中取得了 82.4% 的最大收率, 且重复使用 6 次后没有较大的催化性能衰减。

虽然通过浸渍法实现了离子液体的固载化, 但

由于材料稳定性有待提高以及尚未阐明 MOFs 材料与离子液体之间的相互作用, 该固载化方式需要在后续工作中进一步完善。

## 2.2 MOFs 中金属阳离子/团簇锚定离子液体

MOFs 由无机金属离子和有机配体组成, 其中金属不饱和位点作为锚定位点呈均匀的周期性分布, 这使得被锚定的离子液体分子在 MOFs 骨架中均匀分散且分散性较高, 为催化反应提供了稳定的催化微环境和有利的传质扩散空间。

2013 年, 纪敏课题组<sup>[42]</sup>首次提出可通过配位键将离子液体固载在 MOFs 上。采用串联后合成修饰 (PSM) 的方式, 先利用三乙烯二胺对 MIL-101 进行改性, 然后通过 N—Cr 配位键的作用, 在 MIL-101 纳米笼内原位合成 Brønsted 酸性季铵盐离子液体 (TEDA-BAIL), 如图 1 所示。该催化剂可催化乙二醇和苯甲醛的缩醛反应, 产率为 88%, 且催化剂循环使用 6 次后活性没有明显下降。

WANG 等<sup>[43]</sup>先对 MIL-101 骨架进行硝基化, 再通过 Cl—Cr 间相互作用对 1-甲基-3-羧乙基咪唑氯盐进行固载化, 后期将其骨架上的硝基还原为氨基, 得到具有酸碱双功能的 MOF 催化剂。该催化剂骨架具有介孔和微孔贯通的多级孔道特点, 具有良好的分子扩散能力, 其酸碱中心分别起到促进环氧化物高效开环的作用, 增加了二氧化碳的吸附能力, 为催化反应的进行提供了有利条件。此后, 该课题组以磁性复合材料  $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{@HKUST-1}$  为载体, 通过氨基硼氟酸盐离子液体与 HKUST-1 的不饱和 Cu 金属中心通过 Cu—N 配位键引入 Lewis 碱中心  $[\text{BF}_4]^-$ , 同时保留部分不饱和 Cu 金属中心作为 Lewis 酸中心, 设计合成一种可简易磁回收的离子液体固载型催化剂<sup>[44]</sup>(图 2), 并将其用于催化合成环状碳酸酯。在 120 °C、 $\text{CO}_2$  压力为 1.3 MPa 条件下反应 2 h, 产率可达 94%。该催化剂具有较好的磁回收性能, 循环使用 5 个周期, 催化性能依然保持稳定。

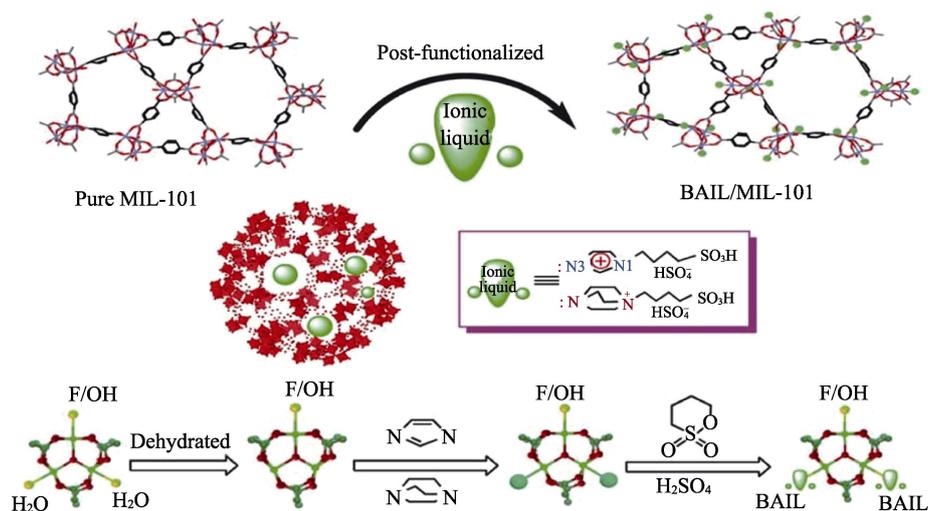


图 1 MIL-101 固载 TEDA-BAIL 制备示意图<sup>[42]</sup>

Fig. 1 Schematic diagram of MIL-101 immobilized TEDA-BAIL preparation<sup>[42]</sup>

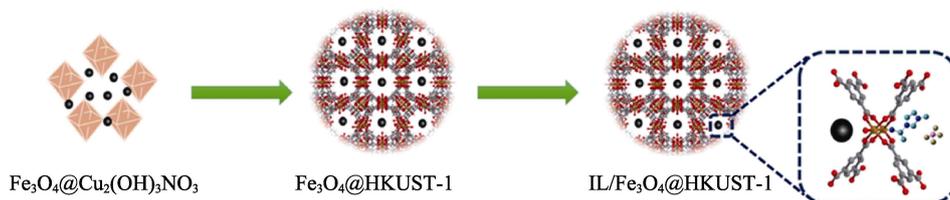


图 2 磁性 HKUST-1 固载氨基硼氟酸盐离子液体制备示意图<sup>[44]</sup>

Fig. 2 Schematic diagram of magnetic HKUST-1 immobilized amino-boron fluoride ionic liquid catalyst preparation<sup>[44]</sup>

LUO 等<sup>[45-46]</sup>利用 CuBTC 中的 Cu 位点, 通过 Cu—NH<sub>2</sub> 的配位键固定氨基功能化碱性离子液体 (1-胺乙基-3-甲基咪唑盐)。该催化剂可在室温下催化芳香醛与丙二腈的 Knoevenagel 缩合反应, 在反应 3.5 h 后对苯甲醛的转化率为 100%, 转换频率 (TOF) 为 10.7 h<sup>-1</sup>。此外, 该团队<sup>[47]</sup>还利用 CuBTC

中的 Cu 位点, 通过 Cu—O 配位键将 1-羧乙基-3-甲基咪唑氯盐离子液体固载在 CuBTC 上, 并借助离子液体固定 PdCl<sub>2</sub>, 制备双功能固载化催化剂。该催化剂在反应温度为 60 °C, 对环己烯氧化反应表现出最佳的催化性能, 其环己烯转化率为 24%, 环己烯酮的选择性达到 55%, 催化剂重复使用 3 次后活性几

乎不变。

在此之后,相继报道一系列关于 MOFs 固载离子液体的研究。2016 年,管国锋课题组<sup>[48]</sup>以 HKUST-1 为载体,利用其 CUS 桥接乙二硫醇功能化离子液体。其中,一个巯基用来桥接载体,另一个巯基与含乙烯离子液体反应制备 HKUST-1 固载离子液体催化剂。该催化剂在乙醇与油酸物质的量比为 12 : 1, 催化剂用量 15% (以油酸质量为基准), 反应时间 4 h, 反应温度 90 °C 条件下,油酸的转化率为 92.1%, 且催化剂循环使用 5 次后转化率无明显下降。

VOORT 课题组<sup>[49]</sup>以 MIL-101 为载体,利用其 Cr ( III ) 位点通过 Cr—NH<sub>2</sub> 配位键的作用固载双氨功能离子液体 1,3-二(2-氨基乙基)-3-甲基咪唑溴盐。其中,一个氨基用来桥接载体,另一个氨基用来固载磷钨酸,所制催化剂如图 3 所示。该催化剂在苯甲醇的氧化反应中表现出较好的催化活性,反应时间 6 h, 反应温度 90 °C 条件下,形成的苯甲醛选择性 >99%, 且催化剂可重复使用至少 5 个周期。

上述研究均利用金属有机骨架材料中的金属不饱和位点,以此作为锚定中心形成化学键,稳定离子液体的存在<sup>[50-51]</sup>。事实上,只有少数 MOFs 材料具有金属配位不饱和位点,而且结合方式也仅限于具有配位能力的富电子基团,如氨基、硫醇或羧基,因此,该固载方式依然具有较大的局限性。

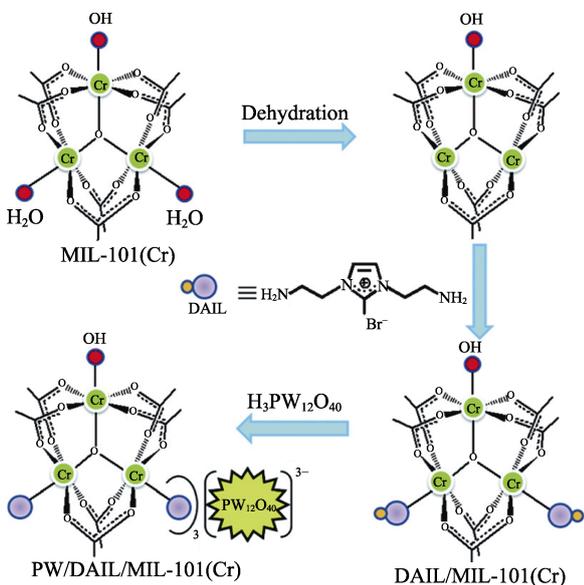


图 3 MIL-101 固载双氨功能离子液体制备示意图<sup>[49]</sup>

Fig. 3 Schematic diagram of MIL-101 immobilized double ammonia functional ionic liquid preparation<sup>[49]</sup>

### 2.3 MOFs 中有机配体接枝离子液体

MOFs 材料中除可利用的金属阳离子外,有机配体骨架形式多样,因此,可利用有机配体骨架的多样性,通过“骨架后合成修饰”和“配体预修饰”

两种途径,以化学反应的方式,将离子液体接枝在 MOFs 有机骨架上,使 MOFs 材料获得所需的催化活性中心。MOFs 材料中有机骨架分布均匀且结构稳定,通过化学反应接枝的离子液体稳定不易流失,可为催化反应提供稳定的催化活性中心。

2018 年,种思颖课题组<sup>[52]</sup>以 MIL-101-NH<sub>2</sub> 为载体,通过“后修饰”法将离子液体 1-甲基-3-丁基咪唑溴盐 (BmimBr) 固载于 MIL-101-NH<sub>2</sub> 纳米笼内,设计合成一种以 1-甲基-3-丁基咪唑溴盐离子液体为活性中心的离子液体固载化催化剂 IL ( Br<sup>-</sup>-NH<sub>2</sub>-MIL-101 ), 并用其催化二氧化碳和环氧丙烷合成碳酸丙烯酯的环加成反应。同时,还开发了 MIL-101-NH<sub>2</sub> 为载体,利用其骨架上的一NH<sub>2</sub> 基团与 N,N-二羰基咪唑 ( CDI ) 发生缩合反应,通过接枝方式引入离子液体 1-甲基-3-丁基咪唑乙酸盐 ( BmimOAc ) 的固载化催化剂 IL ( OAc<sup>-</sup>-NH<sub>2</sub>-MIL-101 ), 并用其催化环状碳酸酯和苯胺反应生成芳基咪唑烷酮,如图 4 所示。两种催化剂均具有反应条件温和、稳定性好、后处理简单、可循环利用的优点。

随后,该课题组<sup>[53]</sup>以 MIL-101-NH<sub>2</sub> 为载体,利用其骨架上的一NH<sub>2</sub> 基团通过“后修饰”的方法构建 1-甲基-3-丁基咪唑溴盐 ( BmimBr ) 离子液体组分,同时利用配位不饱和位点 Cr ( III ) 固载 N,N-二甲基乙二胺 ( DMEDA ) 碱性位点,合成了具有双催化活性中心的固载化催化剂 ( DMEDA/IL-MIL-101-NH<sub>2</sub> ), 如图 5 所示。并用其催化二氧化碳、环氧丙烷和芳香胺三组分一锅法合成芳基咪唑烷酮。催化剂稳定性良好,重复使用 5 次后反应活性没有明显下降。催化剂载体上的一NH<sub>2</sub> 基团对二氧化碳具有较强的吸附能力,可以降低反应压力,提高反应效率。

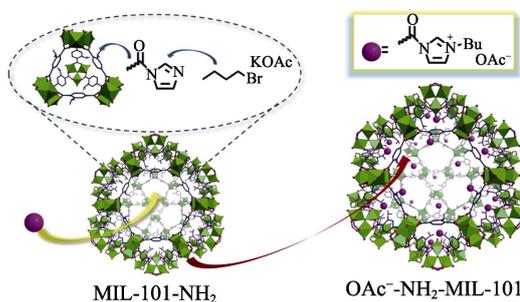


图 4 MIL-101-NH<sub>2</sub> 固载 BmimOAc 离子液体的制备示意图<sup>[52]</sup>

Fig. 4 Schematic diagram of MIL-101-NH<sub>2</sub> immobilized BmimOAc ionic liquid catalyst preparation<sup>[52]</sup>

与“骨架后合成修饰”有所不同,“配体预修饰”主要是先对 MOFs 的有机配体进行功能化修饰,后进行 MOFs 金属有机骨架的合成。2017 年,董育斌课题组<sup>[54]</sup>通过“配体预修饰”的方式,先利用咪唑

离子液体与有机配体通过化学反应固定离子液体, 后进行金属有机骨架结构的合成, 制备出固载化催化剂 UiO-67-IL, 如图 6 所示。引入咪唑基团使该催化剂具有较强的二氧化碳吸附能力, 可在没有其他助催化剂的条件下, 常压催化二氧化碳与环氧化合物的环加成反应, 收率为 96%~99%, 循环使用 5 次后催化活性略有下降。

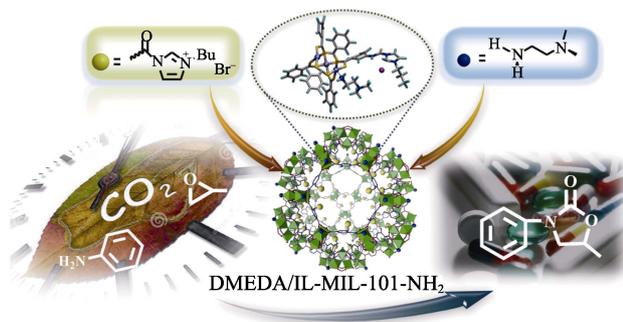


图 5 MIL-101-NH<sub>2</sub> 固载离子液体和有机碱双功能催化剂示意图<sup>[53]</sup>

Fig. 5 Schematic diagram of MIL-101-NH<sub>2</sub> immobilized ionic liquid and organic base bifunctional catalyst preparation<sup>[53]</sup>

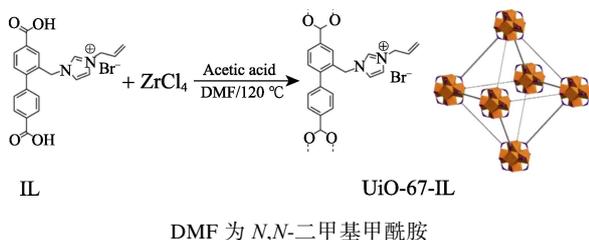


图 6 “配体预修饰”法 UiO-67 固载离子液体制备示意图<sup>[54]</sup>

Fig. 6 Schematic diagram of preparation of UiO-67 immobilized ionic liquid catalyst by “ligand pre-modification” method<sup>[54]</sup>

因为有机配体通过化学反应更容易定向锚定客体分子或者官能团, 固载稳定性良好, 近年来, 利用 MOFs 有机配体通过化学键固载离子液体的报道逐渐增多, 展示出更广泛的发展前景。但此类固载方式多以牺牲载体骨架的稳定性为代价, 仍有待改进和提高。

#### 2.4 MOFs 纳米笼封装离子液体

MOFs 除了可供利用金属离子和有机配体骨架外, 其独特的物理化学性质, 如超高孔隙率、超大比表面积、开放且可利用的纳米空腔使其可以“限制器”或“反应器”封装或包覆客体分子。近年来, 在 MOFs 中封装功能小分子已有很多报道<sup>[55]</sup>, 但离子液体的封装还处于发展阶段。很多情况下, 难以定义离子液体真正的封装和浸渍间的区别, 但可以确定的是, MOFs 材料的纳米空腔既可作为催化剂的载体, 又可为催化反应提供微环境, 促进催化反

应的发生。

MOFs 材料和离子液体的分子尺寸和几何构型是决定封装效率和稳定性的重要参数。传统的浸渍方法无法完全稳定离子液体于 MOFs 纳米笼内, 多会出现离子液体流失而不能实现真正的封装。在此情况下, 利用“瓶中造船”的合成方式, 可以真正实现将离子液体封装在 MOFs 纳米笼内。因为离子液体的前驱体尺寸较小可自由扩散至 MOFs 纳米笼内, 在笼内通过合成或自组装, 形成大于 MOFs 窗口尺寸的离子液体分子。由于空间限域效应, 合成的离子液体分子无法扩散至笼外, 被限域封装在载体 MOFs 纳米笼中。JHUNG 课题组<sup>[56]</sup>以 MIL-101 作为载体, 将 *N*-甲基咪唑和 1-溴丁烷作为反应的前驱物, 通过“瓶中造船”的方式在 MIL-101 纳米笼中原位合成 BmimBr 离子液体组分, 如图 7 所示。该法制备的 IL@MIL-101 可实现在液体燃料中稳定吸附苯并噻吩, IL@MIL-101 对苯并噻吩的吸附量与纯 MIL-101 相比增加了 37%。

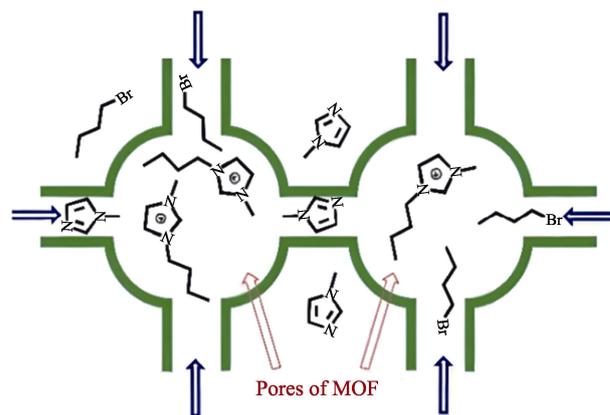


图 7 MIL-101 封装 BmimBr 离子液体示意图<sup>[56]</sup>

Fig. 7 Schematic diagram of MIL-101 encapsulated BmimBr ionic liquid catalyst<sup>[56]</sup>

江海龙课题组<sup>[57]</sup>通过原位聚合法将咪唑基聚离子液体 (简称 polyILs) 限制在 MIL-101 纳米笼内, 得到了含有 Lewis 酸碱活性位点的双功能催化剂, 如图 8 所示。该催化剂具有较好的 CO<sub>2</sub> 捕获能力和良好的重复使用性, 在 10 次 CO<sub>2</sub> 环加成反应后依然可以保持 90% 的收率。姜忠义课题组<sup>[58]</sup>也报道了在 MIL-101 纳米笼内自组装合成聚离子液体的复合材料, 该复合材料展示出良好的导电性能。研究表明, 聚离子液体可以稳定且均匀地被限制在 MIL-101 晶格内纳米笼中, 不易流失。

近期, 王键吉课题组<sup>[59]</sup>在 MIL-101 纳米笼内原位合成羧基功能聚合离子液体, 并用其高效吸附水中的金属离子。结果表明, 该复合材料可有效吸附稀土金属离子 (La<sup>3+</sup>、Sm<sup>3+</sup>和 Nd<sup>3+</sup>) 和重金属离子

( $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Cd}^{2+}$ )。

不难发现, MOFs 封装离子液体多建立在分子尺寸限域效应的基础上, 大多数有机配体在极端离子条件下是不稳定的, 这使得封装技术存在一定局限性。因此, 现阶段只有少数通过封装实现的 MOFs 固载离子液体的案例。总的来说, 在 MOFs 中原位封装离子液体的固载化方式仍处于研究的初级阶段, 需要在实验策略上取得现实的突破。

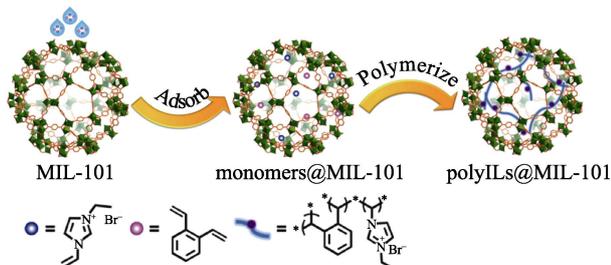


图 8 MIL-101 封装咪唑基聚离子液体示意图<sup>[57]</sup>

Fig. 8 Schematic diagram of MIL-101 encapsulated imidazole polyionic liquid catalyst<sup>[57]</sup>

### 3 MOFs 固载离子液体存在的问题

MOFs 和离子液体各自的优势为 MOFs 固载离子液体提供了契机和希望。结合目前的应用, MOFs 为离子液体的多相化提供了优质的平台, 帮助离子液体解决了分离、纯化和回收等诸多问题; 同时, 离子液体也为 MOFs 结构和功能的多样性提供了新鲜的血液。但 MOFs 和离子液体各自的弱点也使得 MOFs 在固载离子液体的过程中存在许多局限性和挑战。

迄今已经报道了大量的 MOFs 和离子液体单体, 但只有少数几种 MOFs 可作为载体用来固载离子液体。其主要原因有两点: (1) MOFs 能否作为稳定支撑离子液体的载体是二者能否结合的前提和基础。目前结构稳定、可用作载体材料的 MOFs 结构只有 MIL-101、MIL-100、UiO-66、ZIF-8 和 HKUST-15 种, 载体范围有待拓宽和提高; (2) 离子液体与 MOFs 间能否建立起固载化桥梁, 也就是 MOFs 与离子液体之间的契合度是二者能否结合的关键。离子液体固有的物理化学性质, 包括极性、电负性、酸性、碱性、分子体积和大小, 以及在不同溶剂中的化学行为, 对其能否被固载化具有较大的影响。

MOFs 固载离子液体的方式各有其独特的优势, 但也存在以下劣势和不足: (1) 利用 MOFs 材料中有机配体或官能团, 对其进行后合成修饰, 通过化学反应接枝引入离子液体活性中心。该方式通过化学反应直接固载离子液体, 离子液体固载稳定性高, 但极易造成载体骨架结构的损坏和坍塌, 且活性组分均一性不易控制; (2) 利用 MOFs 材料中

配位不饱和位点, 以配位键的形式锚定离子液体。该方式虽然较好地保持了载体骨架和形貌, 但催化剂稳定性较差, 活性组分易流失。此外, 只有少数 MOFs 材料含有金属配位不饱和位点, 且不饱和位点需要和离子液体的富电子基团存在相互作用, 这使得该固载方式具有一定的局限性; (3) 通过 MOFs 材料纳米空腔限域离子液体, 或者通过分子间作用力固定离子液体。上述两种固载化方式均能较好地保持载体的骨架和形貌, 且此两种方式更适合于研究载体材料与客体分子间相互作用。其中, 通过分子间作用力固定离子液体不可避免产生的问题就是离子液体的流失, 这是其应用过程中的一大瓶颈。与此相比, 孔径限域离子液体的稳定性可以得到保证, 但在此过程中, 需要精确控制孔径和离子液体的分子尺寸, 需要理论模拟计算的支持。

MOFs 与离子液体相互作用包括强化学结合(配位键、共价键和离子键)和弱化学相互作用( $\pi$ - $\pi$ 相互作用和氢键), 以及分子间作用力(库仑力和范德华相互作用力), 是一个较复杂的体系。当 MOFs 与离子液体通过化学键进行桥连时, 通过光谱表征可以阐明相互作用机制。当 MOFs 与离子液体通过共价键的形式相连时, 可以通过 FTIR 和 NMR 来证明, 而配位键的存在常通过 X 射线光电子能谱(XPS)和 X 射线电子吸收能谱(XAS)来表征。但 MOFs 与离子液体分子间的相互作用仍缺乏直接的实验证据, 大多数表征停留在辅助证明阶段。所以, 为了揭示 MOFs 与离子液体相互作用机制, 后期的研究工作需要将实验研究和理论计算结合起来。

### 4 结束语与展望

MOFs 固载离子液体复合材料已经受到了人们的广泛关注, 其研究在近十年内迅速发展。MOFs 固载离子液体复合材料既保留了离子液体的诸多特异性优点, 又改善了由于其黏度大而引起的传质阻力问题, 实现了均相过程的多相化。同时, 有效降低了离子液体用量, 并赋予离子液体易分离回收、可长效利用等优势, 在催化、吸附、分离等领域均展现出良好的应用前景。但 MOFs 固载离子液体复合材料的研究还处于起步阶段, 仍有诸多问题亟待解决, 如固载稳定性、固载化机理、分子间作用机制等, 均需要深入研究 MOFs 载体材料与离子液体之间的相互作用以提高二者之间的协同作用能力。开发出稳定性好且功能性强的 MOFs 固载离子液体复合材料, 仍待探索和研究。随着研究人员的日益关注, 这一领域将会迎来更蓬勃的发展。

## 参考文献:

- [1] JAVAHENIAN M, SAGHANEZHAD S J. Synthesis, characterization and applications of dicationic ionic liquids in organic synthesis[J]. *Mini-Reviews in Organic Chemistry*, 2020, 17(4): 450-464.
- [2] CLARK K D, TRUJILLO-RODRIGUEZ M J, ANDERSON J L. Advances in the analysis of biological samples using ionic liquids[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2018, 410: 4567-4573.
- [3] FALLAH Z, ZARA E N, KHAN M A, *et al.* Ionic liquid-based antimicrobial materials for water treatment, air filtration, food packaging and anticorrosion coatings[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2021, 294: 102454.
- [4] ZHANG X F (张喜峰), LUO G H (罗光宏), ZHANG G N (张国娜), *et al.* Separation of ursolic acid from cyncalicular by ionic liquid/salt aqueous phase extraction[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2014, 31(9): 1080-1084.
- [5] TU S H (涂盛辉), ZHANG Z W (张志文), ZHANG C (张超), *et al.* Synergistic extraction of Nd(III) with quaternary ammonium ionic liquid and neutral phosphorus oxygen extractor[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2020, 37(7): 1469-1477.
- [6] SILVA S S, GOMES J M, REIS R L, *et al.* Green solvents combined with bioactive compounds as delivery systems: Present status and future trends[J]. *ACS Applied Bio Materials*, 2021, 4(5): 4000-4013.
- [7] SHANG D, LIU X, BAI L, *et al.* Ionic liquids in gas separation processing[J]. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2017, 5: 74-81.
- [8] CHOTKOWSKI M, POLOMSKI D, CZERWINSKI K. Potential application of ionic liquids for electrodeposition of the material targets for production of diagnostic radioisotopes[J]. *Materials*, 2020, 13(22): 5069.
- [9] SUZUKI S, TAKAHASHI K. Ionic liquids as organocatalysts and solvents for lignocellulose reactions[J]. *The Chemical Record*, 2023: e202200264.
- [10] JIA P F (贾鹏飞), WANG J (王娟), CHANG Y F (常永芳), *et al.* Synthesis of ethyl chloroacetate catalyzed by acid ionic liquid  $[N_4H_4(CH_2)_6]_4HSO_4$ [J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(4): 608-611.
- [11] KAUSAR A. Advances in polymer-anchored carbon nanotube foam: A review[J]. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, 2019, 58(18): 1965-1978.
- [12] LAVAGNA L, NISTICÒ R, MUSSO S, *et al.* Functionalization as a way to enhance dispersion of carbon nanotubes in matrices: A review[J]. *Materials Today Chemistry*, 2021, 20: 100477.
- [13] KUSUMAWATI E N, SASAKI T. Metal nanoparticles syntheses on ionic liquids functionalized mesoporous silica SBA-15[J]. *The Chemical Record*, 2019, 19(9): 2058-2068.
- [14] WOLNY A, CHROBOK A. Silica-based supported ionic liquid-like phases as heterogeneous catalysts[J]. *Molecules*, 2022, 27(18): 5900.
- [15] KUNDE T, PAUSCH T, SCHMIDT B M. Porous organic compounds-small pores on the rise[J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2021, 2021(43): 5844-5856.
- [16] LITTLE M A, COOPER A I. The chemistry of porous organic molecular materials[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(41): 1909842.
- [17] CHEN Z, LI X, YANG C, *et al.* Hybrid porous crystalline materials from metal organic frameworks and covalent organic frameworks[J]. *Advanced Science*, 2021, 8(20): 2101883.
- [18] GANGU K K, MADDILA S, JONNALAGADDA S B. The pioneering role of metal-organic framework-5 in ever-growing contemporary applications-A review[J]. *RSC Advances*, 2022, 12(22): 14282-14298.
- [19] PETIT C. Present and future of MOF research in the field of adsorption and molecular separation[J]. *Current Opinion in Chemical Engineering*, 2018, 20: 132-142.
- [20] ZULKIFLI Z I, LIM K L, TEH L P. Metal-organic frameworks (MOFs) and their applications in CO<sub>2</sub> adsorption and conversion[J]. *ChemistrySelect*, 2022, 7(22): e202200572.
- [21] NIK ZAIMAN N F H, SHAARI N, HARUN N A M. Developing metal-organic framework-based composite for innovative fuel cell application: An overview[J]. *International Journal of Energy Research*, 2022, 46(2): 471-504.
- [22] ZHU H L, HUANG J R, LIAO P Q, *et al.* Rational design of metal-organic frameworks for electroreduction of CO<sub>2</sub> to hydrocarbons and carbon oxygenates[J]. *ACS Central Science*, 2022, 8(11): 1506-1517.
- [23] DENG Y, WU Y, CHEN G, *et al.* Metal-organic framework membranes: Recent development in the synthesis strategies and their application in oil-water separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 405: 127004.
- [24] QIN Y, LI Z, DUAN Y, *et al.* Nanostructural engineering of metal-organic frameworks: Construction strategies and catalytic applications[J]. *Matter*, 2022, 5(10): 3260-3310.
- [25] ZENG S, ZHANG X, BAI L, *et al.* Ionic-liquid-based CO<sub>2</sub> capture systems: Structure, interaction and process[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(14): 9625-9673.
- [26] SUN J K, LIN H J, ZHANG W Y, *et al.* A tale of two membranes: From poly(ionic liquid) to metal-organic framework hybrid nanoporous membranes *via* pseudomorphic replacement[J]. *Materials Horizons*, 2017, 4(4): 681-687.
- [27] DAI Q, MA J, MA S, *et al.* Cationic ionic liquids organic ligands based metal-organic frameworks for fabrication of core-shell microspheres for hydrophilic interaction liquid chromatography[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(33): 21632-21639.
- [28] WANG J, XIE D, ZHANG Z, *et al.* Efficient adsorption separation of acetylene and ethylene *via* supported ionic liquid on metal-organic framework[J]. *AIChE Journal*, 2017, 63(6): 2165-2175.
- [29] CHEN L H, WU B B, ZHAO H X, *et al.* High temperature ionic conduction mediated by ionic liquid incorporated within the metal-organic framework UiO-67 (Zr)[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2017, 81: 1-4.
- [30] ABEDNATANZI S, ABBASI A, MASTERI-FARAHANI M. Immobilization of catalytically active polyoxotungstate into ionic liquid-modified MIL-100 (Fe): A recyclable catalyst for selective oxidation of benzyl alcohol[J]. *Catalysis Communications*, 2017, 96: 6-10.
- [31] CHEN Y, HU Z, GUPTA K M, *et al.* Ionic liquid/metal-organic framework composite for CO<sub>2</sub> capture: A computational investigation [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(44): 21736-21742.
- [32] GUPTA K M, CHEN Y, HU Z, *et al.* Metal-organic framework supported ionic liquid membranes for CO<sub>2</sub> capture: Anion effects[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(16): 5785-5794.
- [33] GUPTA K M, CHEN Y, JIANG J. Ionic liquid membranes supported by hydrophobic and hydrophilic metal-organic frameworks for CO<sub>2</sub> capture[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(11): 5792-5799.
- [34] LI Z, XIAO Y, XUE W, *et al.* Ionic liquid/metal-organic framework composites for H<sub>2</sub>S removal from natural gas: A computational exploration[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(7): 3674-3683.
- [35] 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.
- [36] XUE W, LI Z, HUANG H, *et al.* Effects of ionic liquid dispersion in metal-organic frameworks and covalent organic frameworks on CO<sub>2</sub> capture: A computational study[J]. *Chemical Engineering Science*, 2016, 140: 1-9.
- [37] MEHNERT C P, COOK R A, DISPENZIÈRE N C, *et al.* Supported ionic liquid catalysis-A new concept for homogeneous hydroformylation catalysis[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(44): 12932-12933.
- [38] SUN J K, ANTONIETTI M, YUAN J. Nanoporous ionic organic networks: From synthesis to materials applications[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45(23): 6627-6656.
- [39] PARNHAM E R, MONRRIS R E. Ionothermal synthesis of zeolites,

- metal-organic frameworks, and inorganic-organic hybrids[J]. Accounts of Chemical Research, 2007, 40(10): 1005-1013.
- [40] WU J, GAO Y, ZHANG W, *et al.* Deep desulfurization by oxidation using an active ionic liquid-supported Zr metal-organic framework as catalyst[J]. Applied Organometallic Chemistry, 2015, 29(2): 96-100.
- [41] HASSAN H M A, BETIHA M A, MOHAMED S K, *et al.* Stable and recyclable MIL-101 (Cr)-ionic liquid based hybrid nanomaterials as heterogeneous catalyst[J]. Journal of Molecular Liquids, 2017, 236: 385-394.
- [42] LUO Q, JI M, LU M, *et al.* Organic electron-rich *N*-heterocyclic compound as a chemical bridge: Building a Brønsted acidic ionic liquid confined in MIL-101 nanocages[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(22): 6530-6534.
- [43] WANG T T, SONG X, LUO Q, *et al.* Acid-base bifunctional catalyst: Carboxyl ionic liquid immobilized on MIL-101-NH<sub>2</sub> for rapid synthesis of propylene carbonate from CO<sub>2</sub> and propylene oxide under facile solvent-free conditions[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2018, 267: 84-92.
- [44] WANG T T, SONG X, XU H, *et al.* Recyclable and magnetically functionalized metal-organic framework catalyst: IL/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ HKUST-1 for the cycloaddition reaction of CO<sub>2</sub> with epoxides[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2021, 13(19): 22836-22844.
- [45] LUO Q X, SONG X, JI M, *et al.* Molecular size- and shape-selective Knoevenagel condensation over microporous Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> immobilized amino-functionalized basic ionic liquid catalyst[J]. Applied Catalysis A: General, 2014, 478: 81-90.
- [46] LUO Q X, AN B, JI M, *et al.* Metal-organic frameworks HKUST-1 as porous matrix for encapsulation of basic ionic liquid catalyst: Effect of chemical behaviour of ionic liquid in solvent[J]. Journal of Porous Materials, 2015, 22: 247-259.
- [47] LUO Q X, JI M, PARK S E, *et al.* PdCl<sub>2</sub> immobilized on metal-organic framework CuBTC with the aid of ionic liquids: Enhanced catalytic performance in selective oxidation of cyclohexene[J]. RSC Advances, 2016, 6(39): 33048-33054.
- [48] CHEN C, WU Z, QUE Y, *et al.* Immobilization of a thiol-functionalized ionic liquid onto HKUST-1 through thiol compounds as the chemical bridge[J]. RSC Advances, 2016, 6(59): 54119-54128.
- [49] ABEDNATANZI S, LEUS K, DERAKHSHANDEH P G, *et al.* POM@ IL-MOFs-inclusion of POMs in ionic liquid modified MOFs to produce recyclable oxidation catalysts[J]. Catalysis Science & Technology, 2017, 7(7): 1478-1487.
- [50] HWANG Y K, HONG D Y, CHANG J S, *et al.* Amine grafting on coordinatively unsaturated metal centers of MOFs: Consequences for catalysis and metal encapsulation[J]. Angewandte Chemie, 2008, 120(22): 4212-4216.
- [51] HONG D Y, HWANG Y K, SERRE C, *et al.* Porous chromium terephthalate MIL-101 with coordinatively unsaturated sites: Surface functionalization, encapsulation, sorption and catalysis[J]. Advanced Functional Materials, 2009, 19(10): 1537-1552.
- [52] CHONG S Y, WANG T T, CHENG L C, *et al.* Metal-organic framework MIL-101-NH<sub>2</sub>-Supported acetate-based butylimidazolium ionic liquid as a highly efficient heterogeneous catalyst for the synthesis of 3-aryl-2-oxazolidinones[J]. Langmuir, 2018, 35(2): 495-503.
- [53] CHONG S Y, WANG T, ZHONG H, *et al.* A bifunctional and recyclable catalyst: Amine and ionic liquid grafting on MOFs for the one-pot synthesis of *N*-aryl oxazolidin-2-ones[J]. Green Energy & Environment, 2020, 5(2): 154-165.
- [54] DING L G, YAO B J, JIANG W L, *et al.* Bifunctional imidazolium-based ionic liquid decorated UiO-67 type MOF for selective CO<sub>2</sub> adsorption and catalytic property for CO<sub>2</sub> cycloaddition with epoxides[J]. Inorganic Chemistry, 2017, 56(4): 2337-2344.
- [55] LIU J, GOETJEN T A, WANG Q, *et al.* MOF-enabled confinement and related effects for chemical catalyst presentation and utilization[J]. Chemical Society Reviews, 2022, 51(3): 1045-1097.
- [56] KHAN N A, HASAN Z, JHUNG S H. Ionic liquid@ MIL-101 prepared *via* the ship-in-bottle technique: Remarkable adsorbents for the removal of benzothiophene from liquid fuel[J]. Chemical Communications, 2016, 52(12): 2561-2564.
- [57] DING M, JIANG H L. Incorporation of imidazolium-based poly(ionic liquid)s into a metal-organic framework for CO<sub>2</sub> capture and conversion[J]. ACS Catalysis, 2018, 8(4): 3194-3201.
- [58] LI Z, WANG W, CHEN Y, *et al.* Constructing efficient ion nanochannels in alkaline anion exchange membranes by the *in-situ* assembly of a poly(ionic liquid) in metal-organic frameworks[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2016, 4(6): 2340-2348.
- [59] PEI Y, ZHANG Y, MA J, *et al.* Carboxyl functional poly(ionic liquid)s confined in metal-organic frameworks with enhanced adsorption of metal ions from water[J]. Separation and Purification Technology, 2022, 299: 121790.

(上接第 2179 页)

- [63] YAO R, HERRERA J E, CHEN L H, *et al.* Generalized mechanistic framework for ethane dehydrogenation and oxidative dehydrogenation on molybdenum oxide catalysts[J]. ACS Catalysis, 2020, 10(12): 6952-6968.
- [64] XU L Y, LIU J X, YANG H, *et al.* Regeneration behaviors of Fe/Si-2 and Fe-Mn/Si-2 catalysts for C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> dehydrogenation with CO<sub>2</sub> to C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>[J]. Catalysis Letters, 1999, 62: 185-189.
- [65] SONG G Z (宋庚哲). Selective oxidative dehydrogenation of ethane over transition metal oxide catalysts (Mo, Zn) in CO<sub>2</sub> atmosphere[D]. Xi'an: Northwest University (西北大学), 2022.
- [66] NAJARI S, SAEIDI S, CONCEPCION P, *et al.* Oxidative dehydrogenation of ethane: Catalytic and mechanistic aspects and future trends[J]. Chemical Society Reviews, 2021, 50(7): 4564-4605.
- [67] BUGROVA T A, DUTOV V V, SVETLICHNYI V A, *et al.* Oxidative dehydrogenation of ethane with CO<sub>2</sub> over CrO<sub>x</sub> catalysts supported on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> and Ce<sub>x</sub>Zr<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>[J]. Catalysis Today, 2019, 333: 71-80.
- [68] SKOUFA Z, HERACLEOUS E, LEMONIDOU A A. On ethane ODH mechanism and nature of active sites over NiO-based catalysts *via* isotopic labeling and methanol sorption studies[J]. Journal of Catalysis, 2015, 322: 118-129.
- [69] HERACLEOUS E, LEMONIDOU A. Ni-Me-O mixed metal oxides for the effective oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene-Effect of promoting metal Me[J]. Journal of Catalysis, 2010, 270(1): 67-75.
- [70] LI Y C, LI L Y, LUO S Z, *et al.* The role of K in tuning oxidative dehydrogenation of ethane with CO<sub>2</sub> to be selective toward ethylene[J]. Advanced Composites and Hybrid Materials, 2021, 4(3): 793-805.
- [71] MARQUART W, RASEALE S, CLAEYS M, *et al.* Promoted Mo<sub>x</sub>C<sub>y</sub>-based catalysts for the CO<sub>2</sub> oxidative dehydrogenation of ethane[J]. ChemCatChem, 2022, 14(13): e202200267.
- [72] DAI Y H, GAO X, WANG Q J, *et al.* Recent progress in heterogeneous metal and metal oxide catalysts for direct dehydrogenation of ethane and propane[J]. Chemical Society Reviews, 2021, 50(9): 5590-5630.
- [73] DENG Z B, GE X, ZHANG W T, *et al.* Oxidative dehydrogenation of ethane with carbon dioxide over silica molecular sieves supported chromium oxides: Pore size effect[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2021, 34: 77-86.