

综述

多孔液体在 CO₂ 捕集与利用领域的研究进展

汪静雯¹, 王德超^{1*}, 辛洋洋², 鞠晓茜¹, 蒙蜀黔¹, 都峙焯¹,
李嘉迪¹, 郑亚萍², 杨志远^{1,3*}

(1. 西安科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710054; 2. 西北工业大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710029; 3. 国土资源部煤炭资源勘查与综合利用重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要: 为助力中国早日实现“双碳”目标, 深入落实化工领域绿色低碳可持续发展的重要举措, 吸附/吸收耦合有望成为气体分离的绿色变革性分离技术, 其关键是高性能吸附(收)材料的开发。多孔液体作为一类具有永久孔隙的液体材料, 兼具了液体吸收剂的易于管道输送、传质传热效果好等优点和固体吸附剂的高比表面积、高孔隙率等优点, 有望成为新一代 CO₂ 捕集的绿色变革性介质。该文首先简单介绍了多孔液体发展历程; 然后, 重点对多孔液体在 CO₂ 的吸附/吸收、膜分离、催化转化等领域的应用进行了论述, 并对多孔液体性能和优缺点进行了分析归纳。最后, 对多孔液体目前面临的挑战和未来发展趋势进行了展望。

关键词: 多孔液体; 多孔材料; CO₂ 捕集; CO₂ 利用; 膜分离

中图分类号: O6-1; TQ424 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 01-0001-12

Research progress on porous liquids for CO₂ capture and utilization

WANG Jingwen¹, WANG Dechao^{1*}, XIN Yangyang², JU Xiaoqian¹, MENG Shuqian¹,
DU Zhiye¹, LI Jiadi¹, ZHENG Yaping², YANG Zhiyuan^{1,3*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, Shaanxi, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710029, Shaanxi, China; 3. Key Laboratory of Coal Resources Exploration and Comprehensive Utilization of Land and Resources, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: In order to achieve the national "dual carbon goal" as soon as possible and implement the important measures of green, low-carbon and sustainable development in the chemical industry, adsorption/absorption coupling is expected to become a green and revolutionary separation technology for gas separation, and the key is to develop high-performance adsorption materials. Porous liquids, a kind of liquid material with permanent pores, combine the advantages of liquid absorbents (such as easy pipeline transportation, efficient mass and heat transfer) with those of solid adsorbents (such as high specific surface area and porosity), and are expected to be a new generation of green, transformative media for CO₂ capture. In this review, the development of porous liquids was briefly introduced. The applications of porous liquids in CO₂ adsorption/absorption, membrane separation, and catalytic conversion were then discussed in detail, followed by summarization on the performances, advantages and disadvantages of porous liquids. Finally, the current challenges and future development trends of porous liquids were prospected.

Key words: porous liquids; porous materials; CO₂ capture; CO₂ utilization; membrane separation

为实现“双碳”目标, 落实党的二十大报告提出的“深入推进能源革命, 加快规划建设新型能源

体系”方略, 积极响应并贯彻中国能源化工领域“创新、协调、绿色、开放、共享”的可持续发展理念,

收稿日期: 2023-01-09; 定用日期: 2023-04-19; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230021

基金项目: 国家自然科学基金项目(41772166); 陕西省重点研发计划项目(2017ZDCXL-GY-10-01-02, 2018GY-076); 陕西省自然科学基金重点项目(2021JZ-09); 陕西省自然科学基金-青年项目(2023-JC-QN-0146)

作者简介: 汪静雯(2001—), 女, 硕士生, E-mail: 1418770427@qq.com。联系人: 王德超(1990—), 男, 博士, 讲师, E-mail: wangdechao@mail.nwpu.edu.cn; 杨志远(1968—), 男, 教授, 博士生导师, E-mail: zhiyuanyang@126.com。

加快推进并实施碳捕获、利用与封存 (CCUS) 技术是实现可持续发展的必由道路之一。CCUS 技术一定程度上依赖于高效捕集材料的开发与设计。常用的 CO_2 捕集材料中, 多孔固体材料如金属有机骨架材料 (MOFs)、共价有机多孔材料 (COFs) 和多孔有机聚合物 (POPs) 等^[1-3], 它们具有高孔隙率、孔径可调、性能可控等优点, 且吸附分离过程没有溶剂参与, 能够避免设备腐蚀, 减少环境污染^[4-5]。但是由于具有物理老化、连续操作困难等缺点, 无法满足实际工业应用需求, 这极大地限制了多孔固体材料在 CO_2 捕集领域的应用。相比而言, 液体材料具有优异的流动性, 如胺类液体吸收剂具有反应稳定、易输送、传质、传热效果好等优点, 是目前工业上常用的 CO_2 捕集材料, 但胺类溶液的挥发性气体容易造成二次污染, 面临着设备易腐蚀、再生能耗高等问题^[6]。因此, 结合了液体的流动性和多孔固体的高孔隙率等显著优势的多孔液体 (PLs) 应运而生。

多孔液体是一类兼具多孔固体的永久孔隙率和液体流动性等特性的新型“固-液”材料。如图 1 所示, 从 20 世纪 80 年代, PEDERSEN^[7] 陆续提出冠醚、杯芳烃等有机分子是含有孔隙率的纯流体。它们作为多孔液体早期雏形为后续发展奠定了一定的研究基础, 但由于表征手段的原因, 当时无法证明

其存在永久孔隙率。2007 年, O'REILLY 等^[8] 首次证实提出“多孔液体”的概念, 并根据多孔孔隙的来源将多孔液体分为三类^[9-14]: 第一类多孔液体是由具有空腔的分子实体组成的纯液体, 既是液体, 又永久多孔, 无需借助额外的溶剂, 本身就可以实现流动性; 第二类多孔液体是将多孔刚性客体溶解到空间位阻溶剂中形成的分子型多孔液体; 第三类多孔液体是将含有微孔的框架材料分散到空间位阻溶剂中形成的稳定悬浮液。此后, 人们对多孔液体的结构、性质和应用进行了大量的研究和进一步认识^[15-19]。目前, BENNETT 等^[20] 扩展了多孔液体的种类——第四类多孔液体。第四类是具有内在孔隙率的微孔扩展框架在高温或 (和) 高压下熔融并以液态形式存在的多孔液体。

近年来, 国内外研究者已经利用现有的多孔液体材料 (或称浆液) 通过吸附-吸收耦合工艺的创新设计 (如平衡级模型模拟、全流程模拟与优化等) 和多孔液体新材料/结构的创制与调控两个方面开展了深入研究^[21]。大量理论及实验结果证实了多孔液体在气体捕集与分离领域广阔的应用前景, 近期也陆续报道了气体原位捕集耦合催化转化应用^[22]。这主要归因于多孔液体的永久性孔隙可用于气体高效吸附和存储, 同时多孔空腔与位阻溶剂上可引入活性位点以协同提升催化性能。

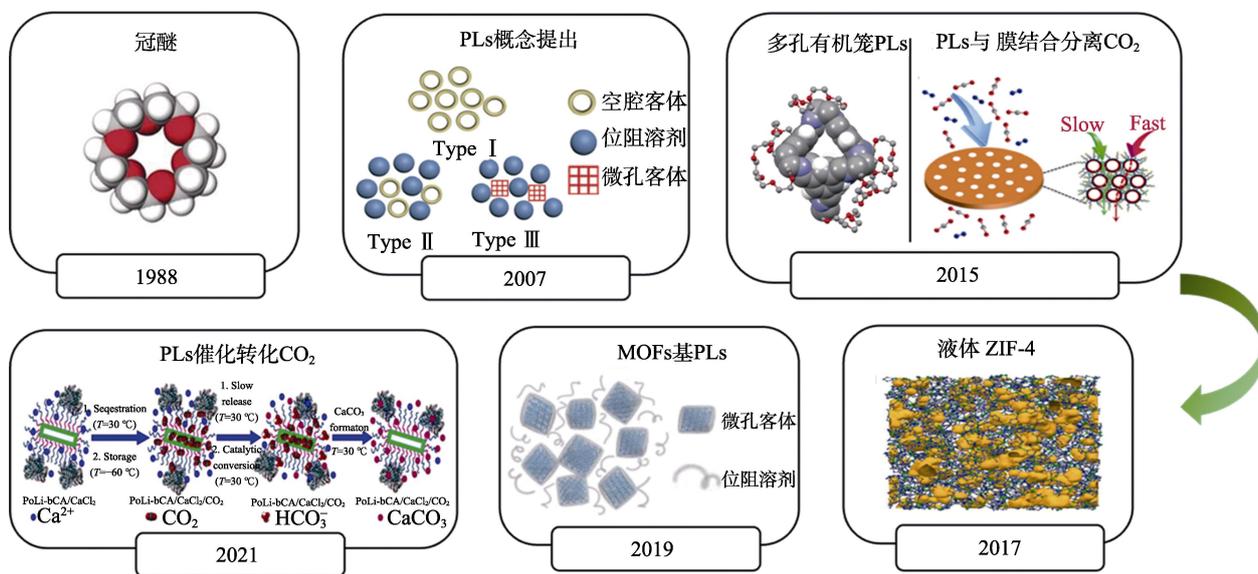


图 1 PLs 部分发展历程^[22-27]

Fig. 1 Development history of PLs^[22-27]

虽然多孔液体在气体吸附、催化、光电材料等领域有着巨大的应用潜力, 然而, 目前大多数综述重点研究了多孔液体的合成, 而关于其 CO_2 气体捕集与利用领域的综述尚有欠缺。因此, 本文从 CO_2 气体捕集、分离和利用的角度出发, 综合分析多孔

液体直接作为捕集剂对 CO_2 吸附/吸收、 CO_2 催化转化、多孔液体与膜结合对 CO_2 的选择性分离的研究, 总结了多孔液体的性能以及优缺点, 提出多孔液体在 CO_2 捕集利用方面的未来发展趋势, 期望能够为多孔液体对于其他种类气体的捕集或利用提供参考。

1 多孔液体直接作为 CO₂ 捕集剂

1.1 I 型多孔液体

I 型多孔液体是一类含有永久性空腔的纯液体材料, 分子内部需具备空腔结构, 不能相互渗透或坍塌, 分子自身不能随意占据空腔。目前已报道的 I 型多孔液体的多孔客体主要基于多孔有机笼 (POCs)、中空炭球 (HCS)、环糊精 (CDs) 等^[28]。

兼具优异室温流动性且高孔隙率是 I 型多孔液体制备的难点, 因此, 利用多孔客体 and 位阻溶剂之间的静电相互作用以构筑具有良好流动性的多孔液体尤为重要。2017 年, LI 等^[29]利用 HCS 和聚离子液体 (PILs) 之间 π -阳离子/ π -CH 的强静电相互作用, 首先将 PILs 阳离子结合到 HCS 表面, 制备 PILs@HCS, 再将聚(乙二醇)4-壬基苯基醚 3-磺丙基钾盐 (PEGS) 阴离子与 HCS 表面的 Br 进行离子交换以制备稳定的多孔炭液体 HCS-liquid (图 2a)。在 0.1 MPa, 25 °C 下, HCS-liquid 的 CO₂ 吸附量为 0.445% (以 HCS-liquid 的质量为基准, 下同), 远高于纯位阻溶剂 PEGS (CO₂ 吸附量 0.261%)。其他 I

型多孔液体直接作为 CO₂ 捕集剂的性能参数见表 1。在 HCS 和 PILs 之间构筑共轭效应的思路为后续基于表面惰性多孔材料的 PLs 设计与开发提供了新思路。

此外, 通过直接表面改性策略制备 I 型多孔液体鲜见报道。如图 2b 所示, 2020 年, ZHAO 等^[30]通过静电作用将有机硅烷 (OS) 修饰的带正电的改性 UiO-66 (UiO-66@OS) 和带负电的 PEGS 通过离子键结合制备出室温多孔液体 (UiO-66@OS@PEGS)。结果显示, CO₂ 吸附量约为 28 mg/g, 比纯 PEGS 高出 1.3 倍 (1 MPa, 25 °C)。2021 年, WANG 等^[31]提出多孔客体后合成改性 (PSM) 策略, 利用羟基化对苯二甲酸 (BDC-OH)、氯化锆 (ZrCl₄) 和溶剂 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 反应得到 UiO-66-OH, 再通过有机硅烷将低聚物聚醚胺位阻溶剂与 UiO-66-OH 通过离子键结合成 I 型 UiO-66 多孔液体 (图 2c)。在 1 MPa, 25 °C 下, UiO-66 多孔液体的 CO₂ 吸附量为 2.68 mmol/g, 而纯位阻溶剂的 CO₂ 吸附量仅有 1.40 mmol/g, 证明多孔客体中孔隙的存在可以提高多孔液体的 CO₂ 吸附能力。

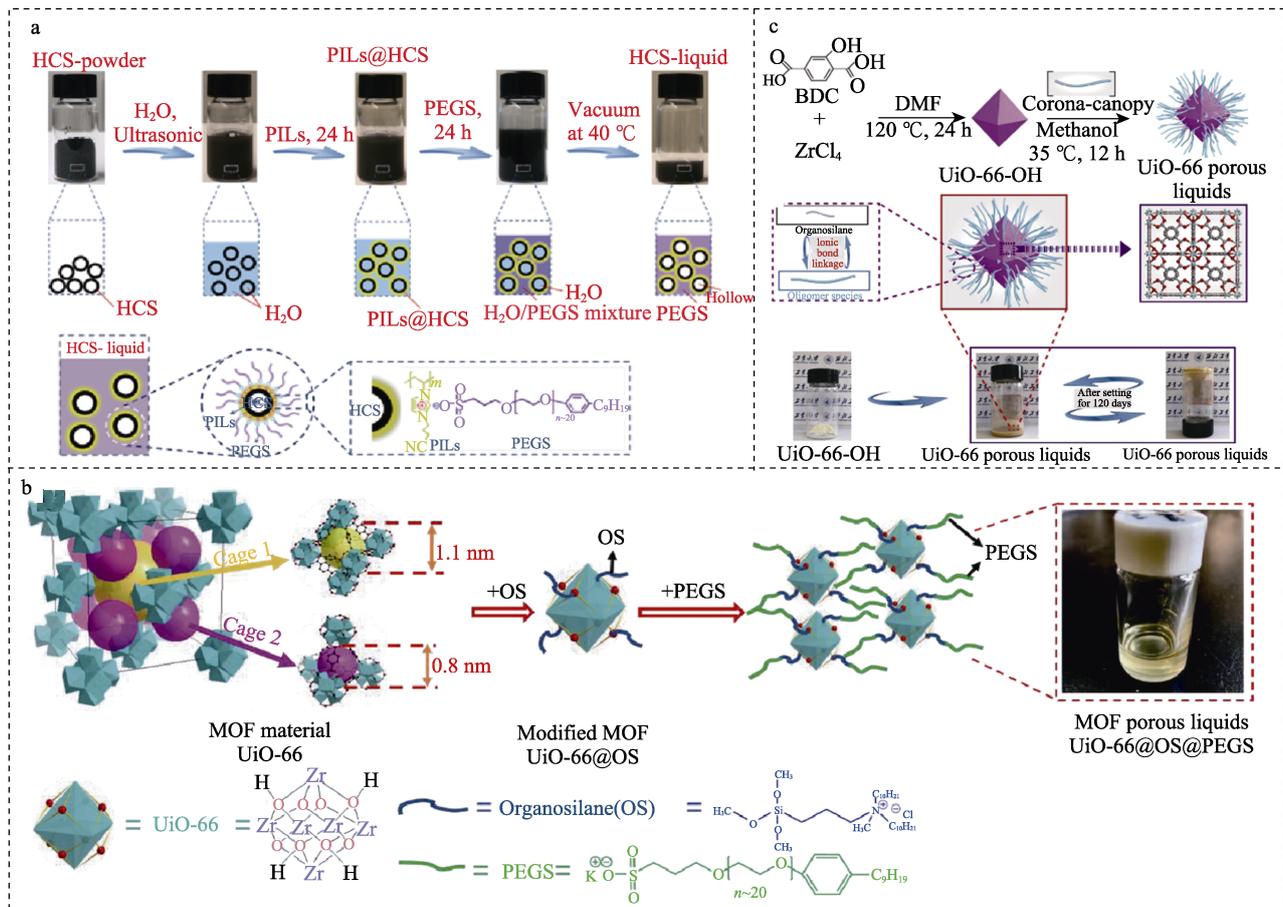


图 2 HCS 液体合成策略示意图 (a)^[29]; UiO-66@OS@PEGS 多孔液体的合成示意图 (b)^[30]; UiO-66 多孔液体的合成示意图 (c)^[31]

Fig. 2 Schematic diagram of synthesis strategy for HCS liquid (a)^[29]; Schematic diagram of synthesis strategy for UiO-66@OS@PEGS porous liquids (b)^[30]; Schematic diagram of synthesis for UiO-66 porous liquids (c)^[31]

此外, 基于 LIN 等^[32]利用纳米粒子表面化学工程构筑室温宏观流动性的纳米粒子无机-有机杂化材料 (NOHMs) 研究基础上, WANG 等^[33]将无溶剂纳米流体的构筑思想扩展到 I 型多孔液体的合成, 通过共价键表面工程策略将 MOFs 直接转变为多孔液体, 通过对多孔客体表面接枝的低聚物链的支链、相对分子质量等可调控, 实现了多孔液体对 CO₂/N₂ 的选择性调控。这种成本低、通用性好、可持续性高的合成方法对于后续制备多孔液体的发展开辟了新的途径。

总之, I 型多孔液体捕集 CO₂ 的研究中, 大多数采用多孔客体表面接枝高相对分子质量的聚合物链实现。该法具有一定的普适性, 然而, 相对分子质量的增加往往伴随着熔点、黏度的增加, 在一定程度上阻碍了 CO₂ 吸附和分离性能的提升, 限制了多孔液体在工业中进一步的应用。此外, I 型多孔液体对位阻溶剂的接枝位点或结构有一定要求, 如接枝的有机低聚物长链不能进入多孔客体的孔隙或腔洞, 且在常温下需保持均一、稳定的液态。因此, 如何

拓宽位阻溶剂合成来源以及定向调控有机长链结构制备低黏度、高性能 I 型多孔液体有待进一步研究。

1.2 II 型多孔液体

II 型多孔液体是将具有永久孔隙的多孔客体〔如 POCs 或金属有机多面体 (MOPs)〕溶解在位阻溶剂中形成的一种分子型多孔液体。此类多孔液体制备的关键点是要防止位阻溶剂进入多孔客体的内部空腔, 并且多孔客体在位阻溶剂中应具有良好的分散性。表 2 为 II 型多孔液体的性能参数。目前, 基于有机笼乱序或有机笼分子表面功能化策略构筑 II 型 POCs 多孔液体。2015 年, GIRI 等^[25]首次制备了以冠醚 (15-冠-5) 修饰的 POCs 多孔液体, 为了降低多孔液体的黏度, 后续又将冠醚功能化的笼替换为乱序笼, 这为构筑 II 型多孔液体打开了新的思路。虽然乱序笼策略可以增强 POCs 的溶解度, 进而提高多孔液体中自由空腔的比例。但是这种方法存在合成步骤复杂、产率较低、空腔尺寸易受溶剂和笼状主体化合物中官能团侧链的影响等问题, 在一定程度上限制了进一步应用。

表 1 I 型多孔液体的性能参数

Table 1 Performance parameters of type I porous liquids

样品名称	多孔客体	位阻溶剂	黏度/(mPa·s)	气体吸附性能 (CO ₂)	参考文献
PS-OS@SiNRs	SiNR	PS	黏稠	25 cm ³ /g (0.003 MPa, 0 °C)	[34]
450-P[VHIm]Br-PEGS	HCS	P[VHIm]Br	8900 (50 °C)	2.06 mmol/g (3 MPa, 25 °C)	[35]
18-C-6-PL	KACC	18-C-6	黏稠	0.429 mmol/g (1 MPa, 25 °C)	[36]

注: PS 代表聚合物表面活性剂; OS 代表有机硅烷; SiNR 代表中空二氧化硅纳米棒; P[VHIm]Br 代表聚(1-乙-烯基-3-庚基咪唑溴盐); KACC 代表阴离子型多孔有机笼。

表 2 II 型多孔液体的性能参数

Table 2 Performance parameters of type II porous liquids

样品名称	多孔客体	位阻溶剂	黏度/(mPa·s)	气体吸附性能	参考文献
UiO-66-Calix _{10%} -TPB	UiO-66	TPB	7.5803 (25 °C)	CO ₂ 吸附量 1.2 mmol/g (1 MPa, 25 °C)	[42]
ZIF-8 _{10%} -MIM	ZIF-8	MIM	3.78 (20 °C)	CO ₂ 吸附量 4.2 mmol/g (1 MPa, 25 °C)	[43]
ZIF-62 _{10%} -TPB	ZIF-62	TPB	6.29 (20 °C)	CO ₂ 吸附量 1.2 mmol/g (1 MPa, 25 °C)	[44]
PLs-5%	MOP-18	15-Crown-5	22.5 (40 °C)	CO ₂ 吸附量 6.9 mg/g (0.1 MPa, 40 °C)	[44]
CC3 ³ : 13 ³ -R PL	CC3 ³ : 13 ³ -R	HCP	4.36 (25 °C)	CH ₄ 吸附量(11.7 ± 0.7) μmol/g CO ₂ 吸附量(10.9 ± 0.8) μmol/g Xe 吸附量(16.5 ± 1.0) μmol/g N ₂ 吸附量(2.72 ± 0.38) μmol/g (0.05 MPa, 25 °C)	[45]
CC15-R PL	CC15-R	HCP	4.18 (25 °C)	CH ₄ 吸附量(13.3 ± 1.6) μmol/g CO ₂ 吸附量(7.0 ± 2.0) μmol/g Xe 吸附量(4.25 ± 0.39) μmol/g N ₂ 吸附量(3.61 ± 2.3) μmol/g (0.05 MPa, 25 °C)	

注: TPB 代表 1,3,5-三异丙基苯; MIM 代表 1-甲基咪唑; HCP 代表六氯丙烯; CC3³: 13³-R 和 CC15-R 代表两种乱序多孔有机分子笼。

2019 年, KEARSEY 等^[37]报道了一种通过高通量实验和计算的结合来设计和优化 II 型多孔液体的方法。将乱序有机笼 3³: 13³ 混合物溶于六氯丙烯

(HCP)、2,4-二氯苄氯 (DCBC)、4-三氟甲氧基苯甲醇 (TBA)、水杨酸甲酯 (MS)、2,4-二氯甲苯 (DCT)、2-羟基苯乙酮 (HAP) 6 种溶剂中, 获得

具有较高溶解度与孔隙率的 II 型多孔液体组合 (图 3a、b)。其中, 最易溶解的材料孔隙度是前述乱序笼多孔液体^[25]的 3 倍。然而, 该法容易发生分子

笼的自填充, 导致气体吸附量与笼的浓度呈非线性关系, 并且使用的有机溶剂具有挥发性、毒性以及热稳定性较差, 不利于工业化应用。

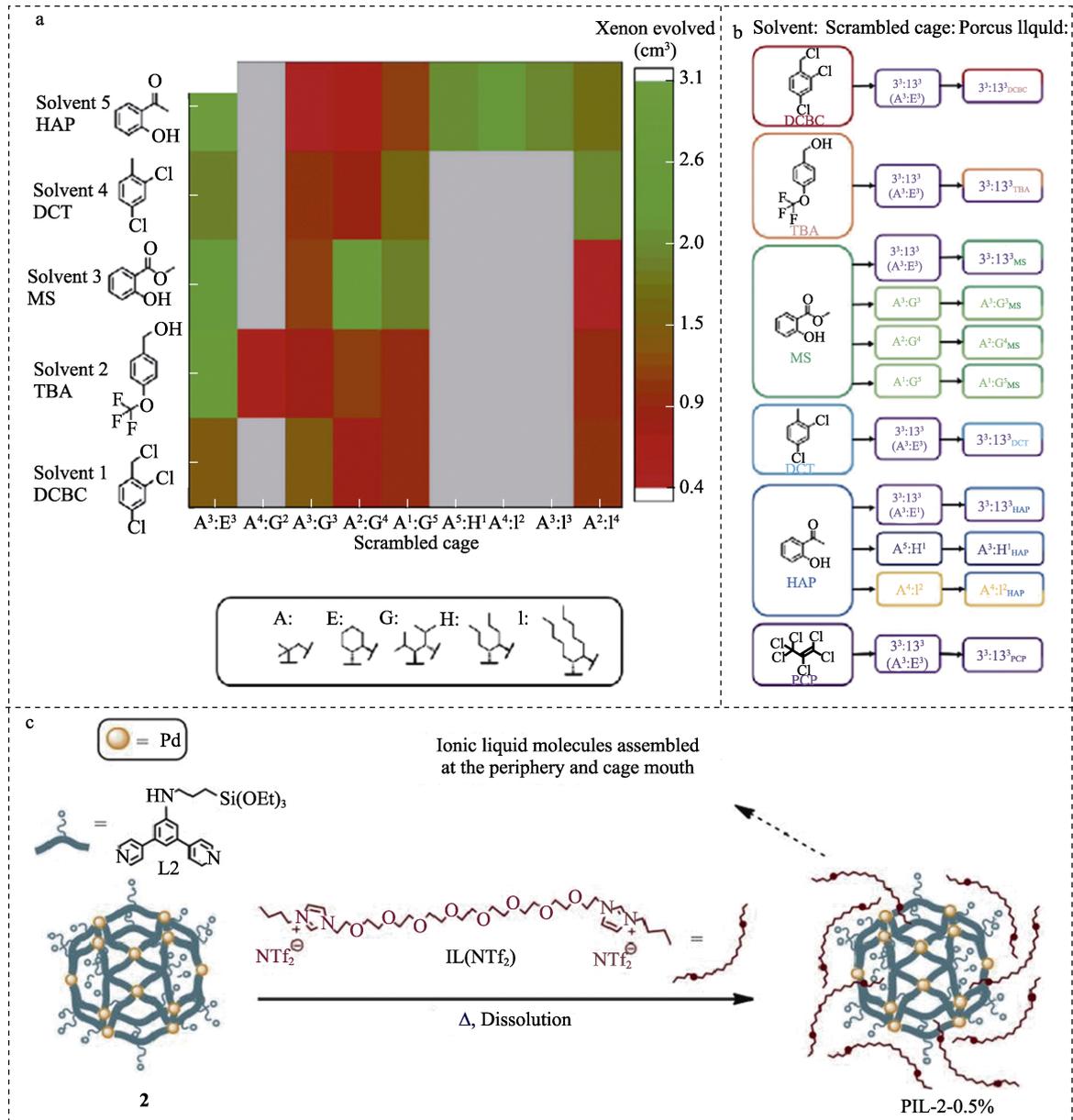


图 3 孔隙度筛选结果图 (a); 乱序笼和溶剂合成的多孔液体示意图: 如在 DCBC 中的乱序笼 3³:13³(A³:E³)被称为 3³:13³_{DCBC} (b)^[37]; 多孔离子液体 PIL-2-0.5%的合成示意图 (c)^[39]

Fig. 3 Porosity screening result map (a); Schematic diagram of synthesis of porous liquids from scrambled cage and solvents, for example, the scrambled cage 3³:13³(A³:E³) in 2,4-dichlorobenzyl chloride (DCBC) referred to as 3³:13³_{DCBC} (b)^[37]; Schematic diagram of synthesis of porous ionic liquids PIL-2-0.5% (c)^[39]

MOPs 扩宽了以往基于 POCs 的 II 型多孔液体中多孔客体的来源。MOPs 空腔结构的灵活调控、精准分子辨识能力以及丰富的化学裁剪特性, 成为合成 II 型多孔液体的良好候选者之一^[38]。2022 年, DINKER 等^[39]使用 MOPs Pd₁₂(L₂)₂₄ 和大体积 IL(NTf₂) 合成 II 型多孔离子液体 PIL-2-0.5% [“2”表示 Pd₁₂(L₂)₂₄, “0.5%”表示 MOPs 在 IL(NTf₂)中的溶解

度], 与 POCs 多孔液体相比, 其表现出更好的热稳定性和高孔隙率 (图 3c), 在 25 °C, 1 MPa 下, CO₂ 的吸附量为 0.892 mmol/g, 远高于纯位阻溶剂 (0.375 mmol/g)。MOPs 和大位阻溶剂 (如 IL) 的多样性与可模块化设计扩展了 II 型多孔液体的合成原料来源及功能定向调控, 为多孔液体在气体储存和分离领域的应用带来新的希望。

此外, DINKER 等^[40]报道了将光响应性金属有机多面体 (PMOP, 由含偶氮苯的羧酸盐和铜构成) 溶解在聚乙二醇功能化的 IL 中的 II 型光响应性多孔离子液体 (PPIL)。PPILs 的吸附能力在光照下是可控的, 对 CO₂ 的吸附比纯 IL 高 30%。这种高热稳定性、长耐久性和光响应性的功能性 PLs 对开发光调节吸附法代替变压变温吸附法具有一定的参考意义。

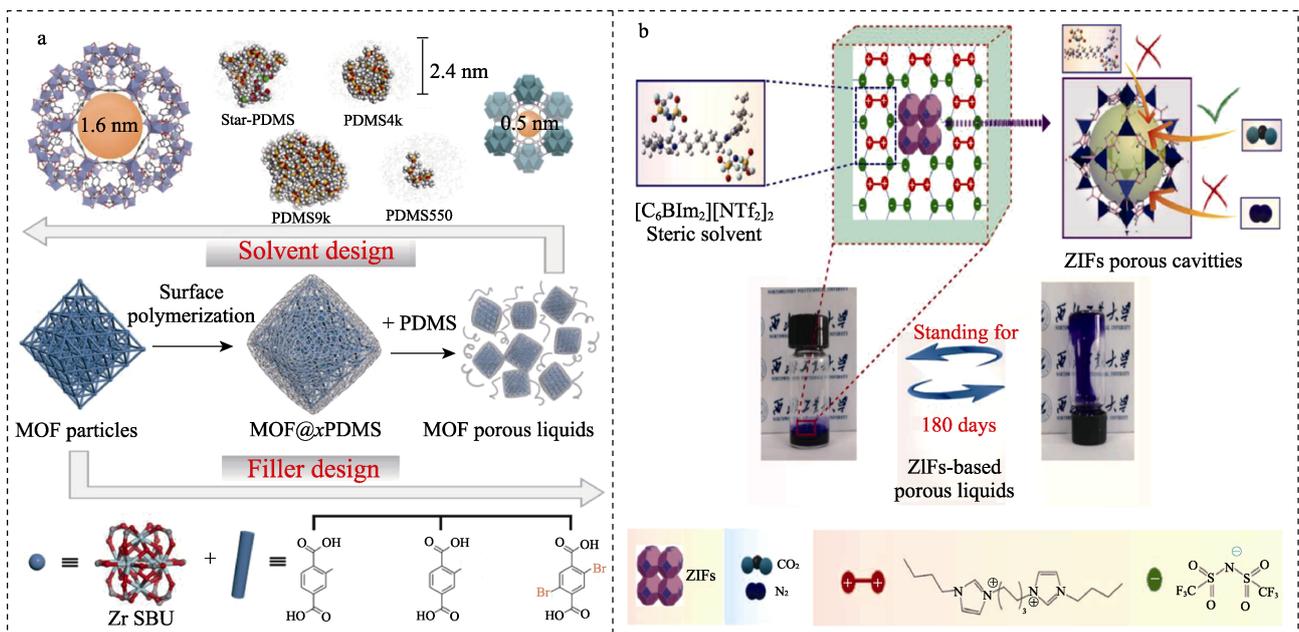
总之, 相较于 I 型多孔液体, II 型多孔液体的 CO₂ 吸附能力更加优异, 如 GREENAWAY 等^[41]发现, 基于乱序笼的多孔液体吸收 CO₂ 的能力是稳定且可逆的, CO₂ 吸收量相较于单独的溶剂增加了 3 倍。并且, II 型有机笼多孔液体突出的优势是可以通过设计笼的窗口尺寸来控制气体选择性。但是, 基于 POCs 的 II 型多孔液体的合成繁琐、位阻溶剂的相对毒性与挥发性是制约其大规模应用的主要限制。

1.3 III 型多孔液体

III 型多孔液体是将多孔客体分散在位阻溶剂中形成均一、稳定的悬浮液, 关键是保证多孔客体孔隙的存在。III 型多孔液体的多孔客体大多数为多孔框架材料 (如 MOFs、沸石等)。III 型多孔液体也是

目前研究最多的一类, 理论上其吸附能力通常是组成相 (多孔客体 and 位阻溶剂) 的加权平均值^[32]。其中, III 型多孔离子液体主要采用 MOFs 等框架材料作为多孔客体和大体积的离子液体作为位阻溶剂制备而成。这是因为离子液体的蒸气压可忽略不计、热稳定性高并且能够调节气体溶解度^[43]。相较于比表面积和孔体积限制的 II 型 POCs 多孔液体, III 型多孔离子液体能够改善低压下 CO₂ 吸附性能, 增强孔结构的调节能力^[46]。因此, 随着 III 型多孔液体发展, 通过设计阴/阳离子的组合可以实现 CO₂ 吸附容量和选择性之间的协同提升。

2019 年, HE 等^[27]提出一种表面引发可控自由基聚合技术, 将 MOFs 材料表面功能化后与不同相对分子质量的聚二甲基硅氧烷 (PDMS, 相对分子质量分别为 4000 和 9000) 或羟基封端的 PDMS (PDMS550) 混合制得 III 型 PLs (图 4a)。其中, PLs 的 CO₂ 最佳吸附量约为 31 cm³/g (0.1 MPa, 0 °C), 与纯位阻溶剂 PDMS 相比, 捕集能力增加了 13 倍, 并且在 -35 °C 时仍保持流动性。然而, 该法涉及到复杂的合成步骤, 在现实应用中有较大的限制。



a 中 xPDMS 指甲基丙烯酰氧丙基单封端聚二甲基硅氧烷(相对分子质量为 800~1000); SBU 指次级结构单元

图 4 III 型 PLs 合成示意图 (a)^[27]; 基于 ZIFs 的 PLs 合成示意图 (b)^[48]

Fig. 4 Schematic diagram of type III PLs synthesis (a)^[27]; Schematic diagram of ZIFs-based PLs (b)^[48]

沸石的高度微孔结构、较强的分子筛分能力等使其有望成为优异的多孔客体材料, 但由于沸石表面存在较少的接枝位点, 较难在多孔客体与位阻溶剂之间创造出足够的作用力构建 PLs, 所以沸石基多孔液体目前鲜有报道。因此, 需要使用合适的位阻溶剂在不填充沸石微孔结构的情况下, 又可以让

多孔客体稳定分散。为了解决这一问题, LI 等^[47]开发了一种高效、通用的氢化沸石策略, 通过支化离子液体的烷烃链与氢化沸石中的布朗斯特位点之间的氢键相互作用得到稳定分散的 III 型氢化沸石基 PLs。这种简便的合成策略通过利用阴离子 [例如: 三氟甲基硫酸根阴离子 (NTf₂)、四氟硼酸阴离子

(BF₄⁻)、乙基硫酸酯阴离子 (EtSO₄⁻) 等] 的可调性可以扩展到其他类型的氢化沸石基 PLs, 从而为沸石基 PLs 在能源和环境中等领域的应用提供了机会。

此外, 由于离子液体具有独特的物理化学性质, 如低黏度、高热稳定性、可重复使用等特性, 使其适合作为 CO₂ 捕集材料, 并且有望解决多孔液体高黏度、高熔点等问题。2021 年, LI 等^[48]将低黏度的对称双阳离子液体 [C₆BIIm₂][NTf₂]₂ 与沸石咪唑酯骨架 (ZIF-67) 结合合成了 ZIFs 基多孔液体 (图 4b)。其在 25 °C 下的黏度仅为 543.4 mPa·s, CO₂ 吸附能力随着 ZIF-67 负载量的增加而提高, 并且具有极低的 N₂ 吸附能力 (0.09 cm³/g, 0.1 MPa, 25 °C)。PLs 在 CO₂ 和 N₂ 之间的吸附能力差异有望成为气体捕获和分离的选择性溶剂。

LI 等^[49]基于 MOFs ZIF-8 与刺激响应型离子液

晶 [C₄ImC₃N₁₁₁][NTf₂]₂ 的静电自组装, 成功制备了具有“剪切-热”双刺激响应“固-液”可逆相变的“智能”多孔离子液体 (SRPILs)。通过调控 ZIF-8 和 [C₄ImC₃N₁₁₁][NTf₂]₂ 的质量比实现了 SRPILs 中间相液晶结构、相变温度、CO₂/C₂H₄ 吸附与分离性能的可控调控。

相较于 I 型、II 型多孔液体, III 型多孔液体的合成种类较多, 且黏度较低, 尤其是以 MOFs 为多孔空腔的 III 型多孔液体较为突出 (如制备简单、可高度模块化设计等), 已成为最具前景的吸附-吸收耦合分离材料, 但其性能与现有多孔晶体材料相比差距甚远, 主要表现为气体吸附量低、分离选择性弱和再生性能差。因此, 如何改善多孔液体的孔结构及孔道微环境是进一步提升性能的关键。表 3 是近年来制得的 III 型多孔液体的性能参数。

表 3 III 型多孔液体的性能参数

Table 3 Performance parameters of type III porous liquids

样品名称	多孔客体	位阻溶剂	黏度/(mPa·s)	气体吸附量	参考文献
[MEDBU][TFSI]-Z100	ZIF-8	[MEDBU][TFSI]	325 (25 ± 0.1 °C)	CO ₂ 吸附量是 0.862 mmol/g (1 MPa, 25 °C)	[50]
[MEDBU][TFSI]-Z150	ZIF-8	[MEDBU][TFSI]	340 (25 ± 0.1 °C)	CO ₂ 吸附量是 0.943 mmol/g (1 MPa, 25 °C)	
[MEDBU][TFSI]-Z200	ZIF-8	[MEDBU][TFSI]	350 (25 ± 0.1 °C)	CO ₂ 吸附量是 1.165 mmol/g (1 MPa, 25 °C)	
[TOAH][PTBBA]-Z100	ZIF-8	[TOAH][PTBBA]	272 (25 ± 0.1 °C)	CO ₂ 吸附量是 0.929 mmol/g (1 MPa, 25 °C)	
ZIF-8/[P _{6,6,6,14}][NTf ₂]	ZIF-8	[P _{6,6,6,14}][NTf ₂]	未知	CO ₂ 吸附量是 0.47 mmol/g (0.5 MPa, 30 °C)	[51]
P-UiO-66-PL-4	UiO-66	PDMS	28.97	CO ₂ 吸附量是 25 mL/g (1 MPa, 25 °C)	[52]
ZIF-8-g-BPEI-10			1710 (25 °C)	CO ₂ 吸附量是 0.98 mL/g (1 MPa, 25 °C)	[53]
ZIF-8-g-BPEI-20	ZIF-8	BPEI	7100 (25 °C)	CO ₂ 吸附量是 3.49 mL/g (1 MPa, 25 °C)	
ZIF-8-g-BPEI-30			1340 (25 °C)	CO ₂ 吸附量是 5.80 mL/g (1 MPa, 25 °C)	
ZSM-5-PL	ZSM-5	[DBU-PEG][NTf ₂]	未知	CO ₂ 吸附量是 0.46 mmol/g (1 MPa, 25 °C)	[54]
ZIF-8-PL	ZIF-8	[DBU-PEG][NTf ₂]	未知	CO ₂ 吸附量是 1.56 mmol/g (1 MPa, 25 °C)	
Silicalite-1-PL	Silicalite-1	[DBU-PEG][NTf ₂]	未知	CO ₂ 吸附量是 0.38 mmol/g (1 MPa, 25 °C)	
UiO-66-KH550-PDMS400	UiO-66-OH-KH550	PDMS400	1100 (25 °C)	CO ₂ 吸附量是 23 mL/g (1 MPa, 25 °C)	[55]
UiO-66-SID-PDMS400	UiO-66-OH-SID	PDMS400	1500 (25 °C)	CO ₂ 吸附量是 34 mL/g (1 MPa, 25 °C)	

注: [MEDBU][TFSI] 为 8-(2-甲氧乙基)-1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一烷-7-烯-8-鎓双(三氟甲烷)磺酰胺; [TOAH][PTBBA] 为 4-对叔丁基苯甲酸三辛铵; [P_{6,6,6,14}][NTf₂] 为三己基十四烷基磷双(三氟甲基磺酰基)亚胺; BPEI 为支化聚乙烯亚胺, 样品名中 10、20、30 分别表示负载量为 10%、20%、30%; Silicalite-1 为硅沸石; [DBU-PEG][NTf₂] 为 8,8'-(3,6-二氧杂辛烷-1,8-二基)双(1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一-7-烯-8-鎓)双(三氟甲磺酰基)亚胺; KH550 为 γ-氨丙基三乙氧基硅烷; SID 为地西氯铵。

1.4 IV 型多孔液体

IV 型多孔液体一般是指具有内在孔隙的熔融盐, 其能够在低于分解点的温度下熔融并保持液态, 最为典型的例子就是 MOFs 熔融盐, 在“固-液”转变的高温熔融过程中没有化学键的断裂与分解, 以保持化学构型不变。目前, 对于 IV 型多孔液体的研究尚不多见, 主要来自于英国剑桥大学 BENNETT 团队, 对于气体捕集的研究也处于起步阶段。

2015 年, BENNETT 等^[56]发现, ZIF-4 在加热时能够在分解前先熔化, 然后通过熔融淬冷法获得

MOFs 玻璃, MOFs 玻璃是以金属离子与有机配体通过配位键连接而成的无机-有机杂化玻璃, 这些化学键与结构特征都异于传统三大类玻璃。因此, MOFs 玻璃可以被划分为“第四类熔融淬冷玻璃”。ZIF-4 在加热过程中骨架首先坍塌成为低密度非晶相 (LDA), 接着快速转变为高密度非晶相 (HAD), 随后熔融成为高黏度的高密度液相 (HDL), 最后形成结晶致密的 ZIF-zni 新结构。2017 年, GAILLAC 等^[26]进一步将 ZIF-4 熔融制备了能够保留孔隙的 MOFs 多孔液体, MOFs 的熔融状态取决于熔化温度

(T_m) 和配体分解温度 (T_d) 之间的复杂平衡关系。ZIF-4 在 300 K 时孔隙率保持在 74%，1500 K 时孔隙率可达到 95%。并且通过模拟研究 ZIF-4 的高温行为发现，金属阳离子和有机阴离子之间的离子相互作用强度对 T_m 起着关键作用，较低的相互作用强度有利于熔融。熔融的 ZIF-4 为 IV 型多孔液体提供了典型的例子，为设计或鉴定其他具有可液相或玻璃相的 MOFs 开辟了道路，进一步为 IV 型多孔液体的研究奠定了基础。

2020 年，WANG 等^[57]通过原位合成法将 ZIF-62 MOFs 膜在多孔陶瓷氧化铝载体上进行熔融淬火处理，制备了 MOFs 玻璃膜。通过玻璃化的处理，MOFs 膜的分子筛分能力显著提高。MOFs 玻璃膜对 H_2/CH_4 、 CO_2/N_2 和 CO_2/CH_4 气体混合物的分离系数分别为 50.7、34.0 和 36.6，远远超过 ROBSON 上限^[58]。

总之，MOFs 玻璃体现的优异气体分离效果，使其成为 IV 型多孔液体极具潜力的候选材料。然而，

直接高温加热获得多孔液体的方式在工业应用中仍有很大局限性。表 4 是不同类型多孔液体的优缺点对比。

目前，关于多孔液体的研究主要集中于材料/结构的创新设计与制备，在气体吸附/吸收以及脱附/解吸 CO_2 的机理方面研究较少。基于各种多孔固体材料〔如 UiO-66、ZIF-8、ZIF-67、MIL-53(Al)、MIL-88(B)、中空炭球、中空 SiO_2 等〕的多孔液体，一方面通过在位阻溶剂上构建有利于增强 CO_2 吸附的化学/物理位点（如醚键或氨基基团）提升气体捕集性能；另一方面在多孔空腔中构建化学/物理吸附位点增强 CO_2 的吸附性能。此外，关于 CO_2 解吸机理更鲜有报道，目前主要利用抽真空降低压力的方式，通过气体吸附-脱附测试实现多孔液体的再生，并且也是限于实验室的气体物理吸附仪或磁悬浮天平高压气体吸附仪^[59]。因此，下一步应加大多孔液体强化气体吸附分离的机理研究。

表 4 不同类型的多孔液体的优缺点
Table 4 Advantages and disadvantages of different types of porous liquids

类型	优点	缺点
I 型	无需使用额外溶剂、合成方法具有普适性	难以形成均相液体、产率低、生产成本低
II 型	气体吸附性能优异、可控制分子笼窗口以控制气体选择性、可结合的气体客体更广泛	分子笼合成过程复杂、产率低、溶剂（如 HCP）易挥发、污染环境
III 型	黏度较低、种类多、多孔客体和位阻溶剂均具有可调性、可实现 CO_2 以及其他气体的吸附分离	由于多孔客体和位阻溶剂体积都较大，因此制备的多孔液体分散性差、易沉降
IV 型	在膜中体现出优异的气体分离性能	合成条件难以控制和平衡

2 多孔液体与膜结合捕集 CO_2

目前，由于全球变暖的原因， CO_2 捕获分离和封存技术加速发展。基于膜的 CO_2 捕获技术具有环保、能源成本低、热稳定性良好等优点，因而引起了人们的广泛关注^[60]。其中，混合基质膜（MMMs）有望解决传统聚合物膜在选择性和渗透性上的限制（即 Trade-off 效应）^[61]，是近年来的研究热点之一。然而，MMMs 中的纳米填料易团聚，使得 MMMs 的性能不能完全发挥，因此，寻找合适的填料具有一定挑战性。PLs 是一种具有永久性孔隙的新型多孔材料，PLs 作为填料与聚合物膜制备的 MMMs 在 CO_2 气体捕获方面具有巨大潜力。如 WANG 等^[62]向 Pebax（聚醚嵌段聚酰胺）基质中添加具有 CO_2 吸附能力的 PLs 作为填料制备 MMMs，与纯 Pebax 膜相比，MMMs 的 CO_2 渗透性和 CO_2/N_2 选择性都得到了显著提高。

2015 年，ZHANG 等^[24]提出两步法（图 5a）制备 I 型中空 SiO_2 多孔液体（HS-liquid），并将其应用于 CO_2/N_2 膜分离（图 5b）。PEGS 是一种对 CO_2

具有亲和力的低聚物，HS-liquid 支撑膜具有 PEGS 基聚合物冠状层结构可以进行气体分离，如图 5c 所示， CO_2 渗透率为 158 barrer〔1 barrer= $1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3$ （STP） $\cdot \text{cm}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg})$ 〕，远远高于 PEGS 的渗透率（75 barrer）。而 HS-liquid 和 PEGS、CS/Ni-liquid 和 CS-liquid 具有几乎相同的 CO_2/N_2 选择性，这证明空腔具有一定的气体分离作用。中空结构可以加速液体中的气体传输，而气体选择性取决于 PEGS 有机基团。因此，通过调节具有不同功能团的聚合物链，可以提高多孔液体对目标气体的渗透性和选择性，从而促进气体分离。

为了提高 MMMs 对 CO_2 的渗透性和选择性，解决高负载填料易聚集的问题。2021 年，LIU 等^[63]提出将中空 SiO_2 PLs 与 Pebax-1657 聚合物基质共混来制备 MMMs。所制备的最佳 MMMs 的 CO_2 渗透率达 229.5 barrer， CO_2/N_2 选择性高达 71.7（比纯 Pebax-1657 膜分别高出 241.9% 和 90.2%），超过了 2008 年 ROBESON 上限^[58]。GAO 等^[64]将聚多巴胺（PDA）改性的中空 SiO_2 多孔液体作为填料添加到 Pebax-1657 膜中，与纯 Pebax 相比，HS@PDA@

MMM 的 CO₂ 渗透性和 CO₂/N₂ 选择性分别增加了 186.6%、95.5%。HS@PDA@MMM 对 CO₂ 的分离能力的提升是由于 HS 中固有的多孔结构和 PEGS 的醚基, 构造了快速的渗透扩散通道, 以及由于路易斯酸性位点的存在, 其会优先溶解 CO₂, 以促进 CO₂/N₂ 的选择性分离。

除此之外, 考虑到 MOPs 和大位阻溶剂 (如离子液体) 的多样性, DENG 等^[44]将 MOP-18 与 15-Crown-5 合成的 PLs 封装到氧化石墨烯 (GO) 纳米狭

缝中, 形成 GO 支撑的多孔液体膜 (GO-SPLM)。GO-SPLM 具有良好的 CO₂ 气体选择性和渗透性, 其中, PLs 中 MOP-18 负载量 5% 的 GO/SPLM 记为 PLs-5%/GO。通过 PLs-5%/GO 膜的 H₂、CO₂ 和 N₂ 气体的渗透率分别提高了 3.0、4.0 和 2.7 倍。这是由于 MOP-18 单元笼的孔隙存在于 PLs-5% 中, 降低了气体扩散屏障, PLs-5%/GO 膜中气体分子的扩散势垒远低于仅封装 15-Crown-5 的 GO 支撑膜 (15-Crown-5/GO), 因此, PLs-5%/GO 膜具有更高的气体渗透性。

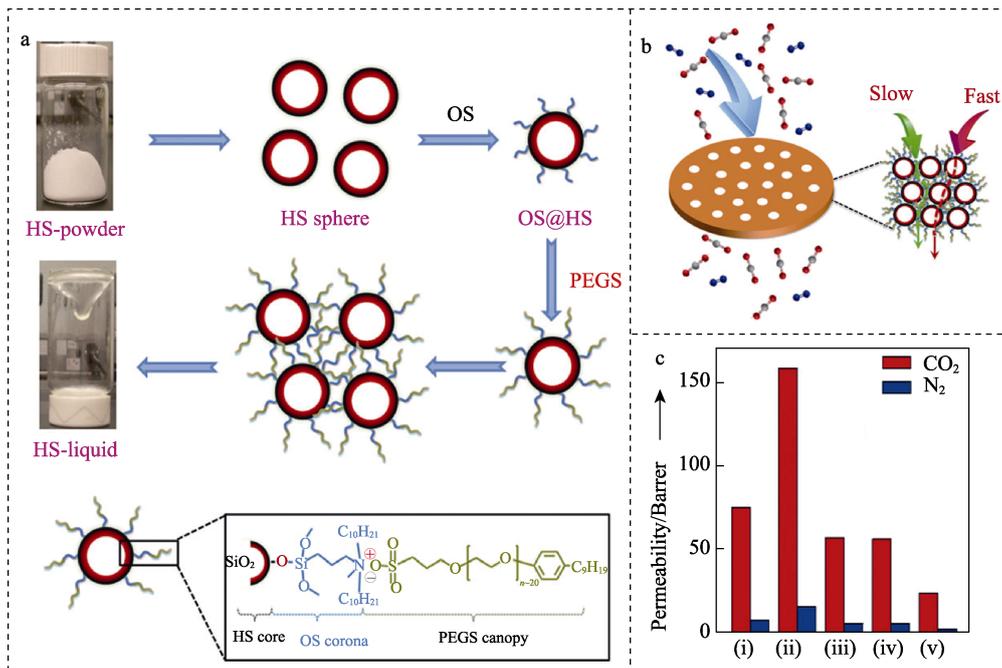


图 5 两步法合成 HS-liquid (a); HS-liquid 支撑膜的气体分离示意图 (b); PEGS (i), HS-liquid (ii), SS-liquid (iii), CS-liquid (iv) 与 CS/Ni-liquid (v) 的气体渗透率 (SS: 固体 SiO₂; CS: 核壳型 SiO₂; CS/Ni: 含镍型 SiO₂) (c)^[24]

Fig. 5 HS-liquid by two-step method (a); Schematic diagram of gas separation of HS-liquid supported membrane (b); Gas permeability of PEGS (i), HS-liquid (ii), SS-liquid (iii), CS-liquid (iv) and CS/Ni-liquid (v) (SS: solid SiO₂; CS: core-shell SiO₂; CS/Ni: SiO₂ with nickel) (c)^[24]

综上所述, MMMs 是一类极具发展潜力的膜结构形式, 较高的填料负载量、良好的界面相容性是获得优异的气体分离性能, 克服 Trade-off 效应的关键^[65]。多孔液体作为填料使 MMMs 获得了优异的 CO₂ 吸附分离性能; 此外, 多孔液体与聚合物膜具有良好的界面相容性且易于加工, 使形成的 MMMs 在 CO₂ 捕集、分离和清洁能源应用方面具有极大的潜力和应用市场。

3 CO₂ 原位捕集耦合转化应用

迄今为止, PLs 研究仍主要集中在气体吸附分离领域, 而通过原位捕集耦合转化的报道较少。可以将 PLs 用作封装催化剂的平台将金属纳米颗粒封装到多孔结构中以实现原位吸附耦合转化利用^[66]。环状碳酸盐是一类与工业相关的化合物, 在塑料、精细化学品、绿色溶剂、汽油添加剂和锂电池电解

质的生产中有诸多应用。2021 年, ZOU 等^[67]采取离子交换策略, 将咪唑啉功能化 Deim-UiO-66 框架与 PEGS 结合合成 Im-UiO-PL (图 6a)。在 Im-UiO-66 PL 中吸附高浓度 CO₂ (12.1 mmol) 转化为碳酸氯丙烯酯, 产率高达 79.6%, 而作为无吸附剂的对照组转化率仅有 19.1%。类似的, ZHOU 等^[68]通过一锅法将烷基卤化磷与 ZIF-8 结合的多孔离子液体 (PoIL, 由 [P_{6,6,6,14}][Cl] 和 ZIF-8 制备) 吸收 CO₂ 后, 将 CO₂ 与环氧化物催化反应形成环状碳酸酯。CO₂ 能够在多孔离子液体的催化下, 在 3 h 内达到约 100% 的转化率 (图 6b)。与传统的催化剂或纯 IL ([P_{6,6,6,14}][Cl]) 相比, 这是一条可持续发展和有效转化的绿色低压碳捕获途径, 其活性和选择性的显著增强依赖于液体中存在的孔隙, 这些孔隙能够作为 CO₂ 储存空间, 与 ZIF-8 结构中的路易斯酸性位点协同激活环氧化物, 并且, 多孔液体中离子液体

的引入能够协同优化催化效果。

目前，CO₂ 与环氧化物的环加成反应生成环状碳酸盐是最有前途和最有效的 CO₂ 固定方式之一，研究者利用多孔液体在 CO₂ 吸收方面的优势，使用 MOFs PLs 作为气体捕集和催化平台，有效促进反应速率和提高 CO₂ 转化率，同时将捕获的 CO₂ 催化转化为环状碳酸酯、碳酸氯丙烯酯等。这种新型的结合方式，为 CO₂ 转化为高附加值化学品和燃料做出了重要贡献，有望成为高效的有机催化剂和 CO₂ 存储介质。

PLs 实现 CO₂ 的高效催化转化作用的主要挑战是匹配设计合适的位阻溶剂，以确保催化组分和产物不会堵塞孔隙。BHATTACHARJEE 等^[22]提出了一种无溶剂的介孔复合材料基多孔液体，首次用于 CO₂ 的吸附-原位碳酸化过程。该 PL 可以存储 CO₂ (5.5 cm³/g, 0 °C 和 0.1 MPa)，并将生物共轭碳酸酐酶的催化活性与 SiO₂ 纳米棒的空心结合，将 CO₂ 催化转化为工业相关的碳酸钙 (图 6c)。这种在多

孔液体中通过装载酶以获得可利用目标产物的绿色、仿生、经济的路线成为 CO₂ 存储最有希望的方法之一，也为其结合 CO₂ 催化转化为高附加值化学品提供了重要的参考。

目前，关于多孔液体在 CO₂ 原位捕集耦合转化方面的研究较少，但可以从其他催化方法中得到启发构建高效的 PLs 催化剂。如 YANG 等^[69]报道了封装磷钼酸 (HPMo) 的多孔离子液体 HPMo@ZIF-8-PIL 催化剂，实现了燃料油的深度萃取脱硫 (REDS)。CHEN 等^[70]制备了具有稳定酸-碱双功能活性位点的多孔液体催化剂 (MCM-22-PL)。MCM-22-PL 在温和条件下反应迅速，能够循环利用，提高了催化效率，在催化方面开辟了新的领域。因此，借鉴多孔液体在其他催化领域的研究手段，可以提升在 CO₂ 原位捕集耦合转化方面的效果和扩大研究范围。通过将多孔液体中的物理和化学 CO₂ 吸收相结合，实现更有效和连续的碳捕获与利用的耦合。

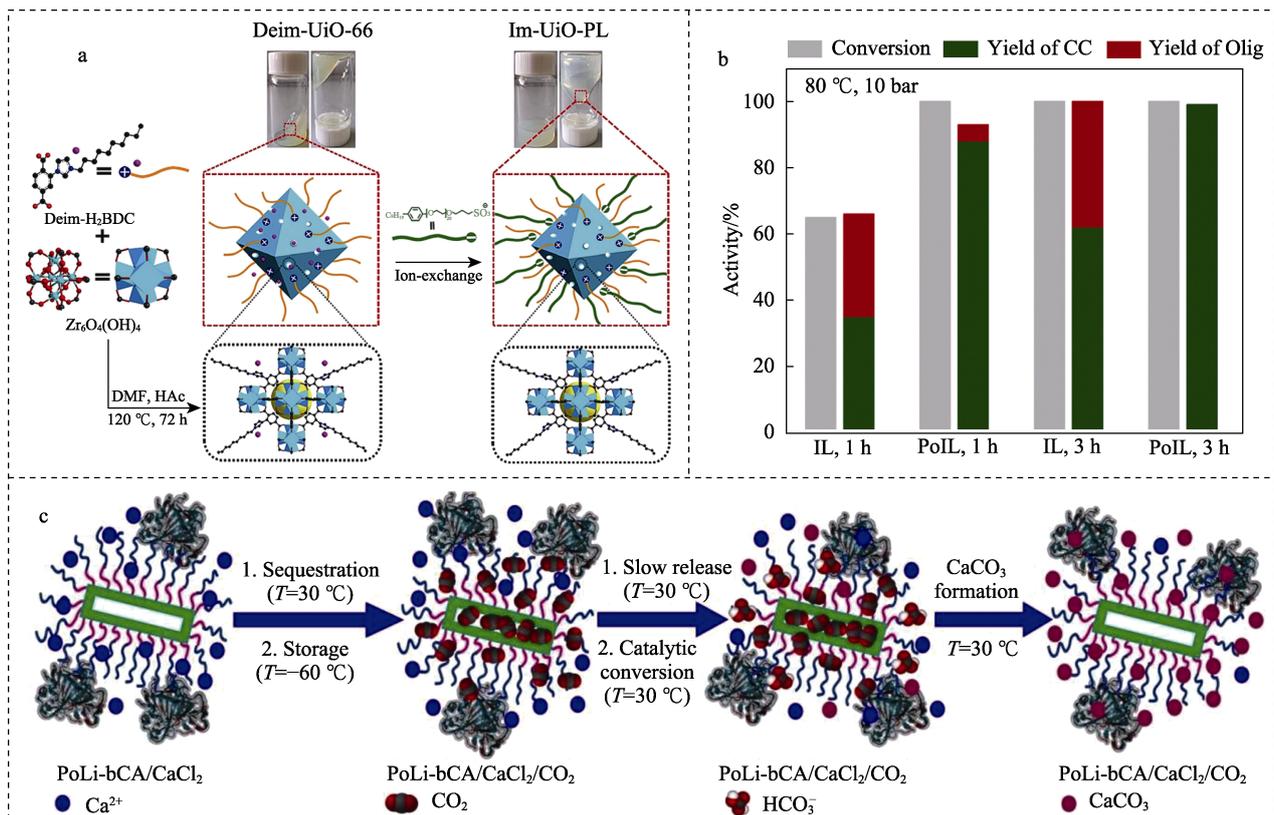


图 6 离子交换法合成多孔 MOF 液体 Im-UiO-PL 的示意图 (a)^[67]；在纯 IL 和 PoIL 中将氧化苯乙烯转化为环状碳酸酯 (CC) 和寡醚 (Olig) 的性能 (b)^[68]；PoLi-bCA/CaCl₂ 中 CO₂ 封存机理示意图 (c)^[22]

Fig. 6 Schematic diagram of synthesis of porous MOF liquid Im-UiO-PL via ion-exchange method (a)^[67]; Property of conversion of styrene oxide into cyclic carbonate (CC) and oligoethers (Olig) in pure IL, [P_{6,6,6,14}][Cl] and PoIL (prepared from [P_{6,6,6,14}][Cl] and ZIF-8) (b)^[68]; Schematic representation of mechanism of CO₂ sequestration in PoLi-bCA/CaCl₂ (c)^[22]

4 结束语与展望

为深入推进能源革命，加快规划建设新型能源

体系，基于吸附-吸收耦合的新型绿色变革性分离介质——多孔液体在气体捕集领域已展现出代替传统液体吸附剂的潜力。然而，多孔液体的高黏度、繁

琐的合成过程等限制仍是亟需突破的瓶颈。以往研究主要集中在多孔液体的合成材料和吸附性能上, 而对其机理和结构性质等研究尚有不足。为持续助力中国“双碳”目标, 有效平稳实现新型气体捕集材料的开发, 进一步发挥多孔液体的 CO₂ 气体吸附、膜分离、催化耦合转化等性能, 多孔液体存在的挑战及下一步的研究方向主要有以下几个方面:

(1) 优化合成方法。对于 I 型 PLs, 解决其溶剂挥发性高、产量低、合成条件复杂、生产成本高的问题是其进一步大规模应用的关键; 对于 II 型 PLs, 解决多孔有机笼的低溶解度和寻找绿色无毒的位阻溶剂是主要任务; 对于 III 型 PLs, 克服不稳定性问题, 寻找合适的阴离子液体和 MOFs 材料, 选择互补性成分材料, 解决絮凝沉淀等问题是关键点。现有的合成工艺应选择廉价和高性能的材料来优化, 并通过高通量机器人工作流程降低制备成本, 以获得更多的多孔液体; IV 型 PLs 尚处于起步阶段, MOFs 结构的复杂性导致材料的熔融现象研究较少。并且 MOFs 熔融现象的存在性取决于复杂的平衡条件, 如升温速率、加热气氛等条件。因此, 如何控制 MOFs 材料达到形成 MOFs 熔融盐的平衡条件仍需要更广泛和深入的研究。

(2) 面向特定应用需求, 定向构建具有多重吸附/吸收/催化位点的多孔液体。目前, 与先进多孔固体材料相比, 多孔液体的气体选择性捕集与催化转化性能仍差距明显。根据特定的分离要求(如烟道气碳捕获中 CO₂/N₂ 分离、天然气脱碳中 CO₂/N₂ 分离、煤层气富集中 CH₄/N₂ 分离等), 打破多孔客体与位阻溶剂在共存状态下吸附吸收气体的限制, 解决多孔液体催化位点的交叉占位与自耗解的问题是进一步提升多孔液体气体捕集与利用性能的关键。

(3) 强化气体吸附分离/催化转化机理研究。基于高通量实验和结合机器学习算法进行多孔客体与位阻溶剂的定向匹配设计, 基于分子动力学(MD)模拟和巨正则蒙特卡洛(GCMC)模拟计算结果分析气体分子在多孔液体中扩散-吸附-转化行为特性, 基于第一性原理的密度泛函理论(DFT)计算分析多孔液体中气体的吸附及催化位点, 进一步发展多孔液体 CO₂ 捕集与催化转化的机理。

(4) 定向设计气体分离膜的多孔液体填料。多孔液体作为填料负载在混合基质膜中时, 可以通过引入 CO₂ 亲和基团或者引入能与 CO₂ 发生可逆结合的活性基团来提高气体渗透性。通过优化多孔液体的位阻溶剂结构, 合成适宜的聚合物基质进一步提高多孔液体填料的负载量, 获得良好的界面相容性。通过真空抽滤等手段制备基于多孔液体的二维材料(如 MXene、GO)膜有望为实现气体高选择性分

离提供一种高效、经济的方式。

(5) 拓展多孔液体原位捕集耦合催化应用领域。目前, 在各种碳捕集技术中, 末端碳捕集封存与碳资源高附加值利用是 CO₂ 大规模回收的重要途径。在中国“碳中和”的背景下, CO₂ 与可再生氢转化用于生产燃料和化学药品极具潜力的。因此, 如何利用多孔液体制备新型 CO₂ 加氢催化剂, 进一步提升 CO₂ 转化为高附加值化工产品的性能与效率有待进一步研究。

综上所述, 通过结构的理性设计与定向调控开发高吸附量、高选择性和低再生能耗的多孔液体实现 CO₂ 吸附-吸收耦合分离以及催化转化是目前多孔液体进一步发展的关键。期望本文能够为建设清洁低碳气体捕集与分离的多孔液体新材料与新结构的创制与开发提供研究思路。

参考文献:

- [1] LIU H, YAO D S, LI H S, *et al.* The experimental and theory research on the sorption kinetic of CH₄ and C₂H₄ in ZIF-8/water-glycol slurry[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2022, 329: 111559.
- [2] TIAN Y Y, ZHU G S. Porous aromatic frameworks (PAFs)[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(16): 8934-8986.
- [3] TSANG M Y, CONVERY J P, LAI B B, *et al.* Porous liquids as solvents for the economical separation of carbon dioxide from methane[J]. *Materials Today*, 2022, 60: 9-16.
- [4] LI X Q (李晓倩), ZHANG J (张靖), SU F F (苏芳芳), *et al.* Construction and application of porous ionic liquids[J]. *Acta Chimica Sinica (化学学报)*, 2022, 80(6): 848-860.
- [5] WANG D C (王德超), XIN Y Y (辛洋洋), LI X Q (李晓倩), *et al.* Porous liquids and their applications in gas capture and separation[J]. *Progress in Chemistry (化学进展)*, 2021, 33(10): 1874-1886.
- [6] WEN H (温嵩), HAN W (韩伟), CHE C X (车春霞), *et al.* Progress of post-combustion carbon dioxide capture technology development and applications[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(8): 1584-1595.
- [7] PEDERSEN C J. The discovery of crown ethers (noble lecture)[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 1988, 27(8): 1021-1027.
- [8] O'REILLY N, GIRI N, JAMES S L. Porous liquids[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2007, 13(11): 3020-3025.
- [9] YU G J (宇国佳), JIN D Y (靳冬玉), ZHOU Z Y (周智勇), *et al.* Advances in the design, synthesis and application of porous liquids [J]. *CIESC Journal (化工学报)*, 2023, 74(1): 257-275.
- [10] ZHANG J R, LYU N X, CHAO Y H, *et al.* The interaction nature between hollow silica-based porous ionic liquids and CO₂: A DFT study[J]. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 2020, 100: 107694.
- [11] JI D L, XUE C L, WEN Y T, *et al.* Microscopic study on the performance optimization of porous ionic liquids for CO₂ capture by selection of crown ether solvents[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2022, 10(46): 15263-15272.
- [12] LAI Y Y, YANG J S, CAI L K, *et al.* Precise modulation of surface layer dynamics for tunable flowability and gas absorption properties of molecular porous liquids[J]. *Advanced Functional Materials*, 2023: 2210122.
- [13] YIN J, ZHANG J R, WANG C, *et al.* Theoretical insights into CO₂/N₂ selectivity of the porous ionic liquids constructed by ion-dipole interactions[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 344: 117676.
- [14] YIN J, FU W D, ZHANG J R, *et al.* Unraveling the mechanism of CO₂ capture and separation by porous liquids[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(70): 42706-42717.
- [15] XIONG X K (熊鑫坤), SONG H (宋华), YUAN B B (苑彬彬), *et al.* Porous liquids: Synthesis and application[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2021, 40(8): 4346-4359.
- [16] WANG Z H, ZHAO P P, WU J M, *et al.* ZIF-8-porous ionic liquids

- for the extraction of 2,2,3,3-tetrafluoro-1-propanol and water mixture[J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(19): 8557-8562.
- [17] WU J M, WU X M, ZHAO P P, *et al.* Extraction desulphurization of fuels using ZIF-8-based porous liquid[J]. *Fuel*, 2021, 300: 121013.
- [18] LI Y L (李彦霖), DUAN Z B (段尊斌), HUO T (霍添), *et al.* Progresses in exploration and application of porous liquid materials [J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2017, 36(4): 1342-1350.
- [19] WANG H J (王焕君), JIN G (靳归), LI Y (李野), *et al.* Carbon dioxide capture performance of porous liquids based on ZIF-8 with different sizes[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(3): 572-583.
- [20] BENNETT T D, COUDERT F X, JAMES S L, *et al.* The changing state of porous materials[J]. *Nature Materials*, 2021, 20(9): 1179-1187.
- [21] YANG M K, WANG H S, ZUO J L, *et al.* Efficient separation of butane isomers via ZIF-8 slurry on laboratory- and pilot-scale[J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 4792.
- [22] BHATTACHARJEE A, KUMAR R, SHARMA K P. Composite porous liquid for recyclable sequestration, storage and *in situ* catalytic conversion of carbon dioxide at room temperature[J]. *ChemSusChem*, 2021, 14(16): 3303-3314.
- [23] MAHDAVI H, SMITH S J D, MULET X, *et al.* Practical considerations in the design and use of porous liquids[J]. *Materials Horizons*, 2022, 9(6): 1577-1601.
- [24] ZHANG J S, CHAI S H, QIAO Z A, *et al.* Porous liquids: A promising class of media for gas separation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 127(3): 946-950.
- [25] GIRI N, DEL PÓPOLO M G, MELLAUGH G, *et al.* Liquids with permanent porosity[J]. *Nature*, 2015, 527(7577): 216-220.
- [26] GAILLAC R, PULLUMBI P, BEYER K A, *et al.* Liquid metal-organic frameworks[J]. *Nature Materials*, 2017, 16(11): 1149-1154.
- [27] HE S F, CHEN L H, CUI J, *et al.* General way to construct micro- and mesoporous metal-organic framework-based porous liquids[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(50): 19708-19714.
- [28] CHANG C W, BORNE I, LAWLER R M, *et al.* Accelerating solvent selection for type II porous liquids[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(9): 4071-4079.
- [29] LI P P, SCHOTT J A, ZHANG J S, *et al.* Electrostatic-assisted liquefaction of porous carbons[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 129(47): 15154-15158.
- [30] ZHAO X R, AN S H, DAI J L, *et al.* Transforming surface-modified metal organic framework powder into room temperature porous liquids via an electrical balance strategy[J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(29): 12715-12722.
- [31] WANG D C, XIN Y Y, LI X Q, *et al.* A universal approach to turn UiO-66 into type I porous liquids via post-synthetic modification with corona-canopy species for CO₂ capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 416: 127625.
- [32] LIN K Y A, PARK A H A. Effects of bonding types and functional groups on CO₂ capture using novel multiphase systems of liquid-like nanoparticle organic hybrid materials[J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, 45(15): 6633-6639.
- [33] WANG D C, XIN Y Y, LI X Q, *et al.* Transforming metal-organic frameworks into porous liquids via a covalent linkage strategy for CO₂ capture[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(2): 2600-2609.
- [34] KUMAR R, DHASAIYAN P, NAVEENKUMAR P M, *et al.* A solvent-free porous liquid comprising hollow nanorod-polymer surfactant conjugates[J]. *Nanoscale Advances*, 2019, 1(10): 4067-4075.
- [35] SU F F, LI X Q, WANG Y D, *et al.* Constructing hollow carbon sphere liquid with permanent porosity via electrostatic modification of polyionic liquids for CO₂ gas adsorption[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 277: 119410.
- [36] JIE K C, ONISHI N, SCHOTT J A, *et al.* Transforming porous organic cages into porous ionic liquids via a supramolecular complexation strategy[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 132(6): 2288-2292.
- [37] KEARSEY R J, ALSTON B M, BRIGGS M E, *et al.* Accelerated robotic discovery of type II porous liquids[J]. *Chemical Science*, 2019, 10(41): 9454-9465.
- [38] ALEXANDER F M, FONROUGE S F, BORIONI J L, *et al.* Noria and its derivatives as hosts for chemically and thermally robust type II porous liquids[J]. *Chemical Science*, 2021, 12(42): 14230-14240.
- [39] DINKER M K, ZHAO K, LIU S, *et al.* Permanent cavities in ionic liquids created by metal-organic polyhedra[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(30): 16204-16211.
- [40] DINKER M K, ZHAO K, DAI Z X, *et al.* Porous liquids responsive to light[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2022, 61(50): e202212326.
- [41] GREENAWAY R L, HOLDEN D, EDEN E G B, *et al.* Understanding gas capacity, guest selectivity, and diffusion in porous liquids[J]. *Chemical Science*, 2017, 8(4): 2640-2651.
- [42] MAHDAVI H, EDEN N T, DOHERTY C M, *et al.* Underlying polar and nonpolar modification MOF-based factors that influence permanent porosity in porous liquids[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(20): 23392-23399.
- [43] MAHDAVI H, ZHANG H, MACREADIE L K, *et al.* Underlying solvent-based factors that influence permanent porosity in porous liquids[J]. *Nano Research*, 2022, 15(4): 3533-3538.
- [44] DENG Z, YING W, GONG K, *et al.* Facilitate gas transport through metal-organic polyhedra constructed porous liquid membrane[J]. *Small*, 2020, 16(11): 1907016.
- [45] EGLESTON B D, LUZYANIN K V, BRAND M C, *et al.* Controlling gas selectivity in molecular porous liquids by tuning the cage window size[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 132(19): 7432-7436.
- [46] FULVIO P F, DAI S. Porous liquids: The next frontier[J]. *Chem*, 2020, 6(12): 3263-3287.
- [47] LI P P, CHEN H, SCHOTT J A, *et al.* Porous liquid zeolites: Hydrogen bonding-stabilized H-ZSM-5 in branched ionic liquids[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(4): 1515-1519.
- [48] LI X Q, WANG D C, HE Z J, *et al.* Zeolitic imidazolate framework-based porous liquids with low viscosity for CO₂ and toluene uptakes [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 417: 129239.
- [49] LI X Q, WANG D C, HE Z J, *et al.* Dual stimuli-responsive porous ionic liquids with reversible phase transition behavior based on ionic liquid crystals for CO₂ and C₂H₄ adsorption[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(25): 13333-13344.
- [50] MUKESH C, SARMAD S, SAMIKANNU A, *et al.* Pore size-excluded low viscous porous liquids for CO₂ sorption at room temperature and thermodynamic modeling study[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 356: 119046.
- [51] GOMES C M, PISON L, ČERVINKA C, *et al.* Porous ionic liquids or liquid metal-organic frameworks?[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 130(37): 12085-12088.
- [52] XIN Y Y, NING H L, WANG D C, *et al.* A generalizable strategy based on the rule of “like dissolves like” to construct porous liquids with low viscosity for CO₂ capture[J]. *Nano Research*, 2023: 1-12..
- [53] LI X Q, WANG D C, NING H L, *et al.* An electrostatic repulsion strategy construct ZIFs based liquids with permanent porosity for efficient CO₂ capture[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 276: 119305.
- [54] SHAN W D, FULVIO P F, KONG L Y, *et al.* A new class of type III porous liquids: A promising platform for rational adjustment of gas sorption behavior[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(1): 32-36.
- [55] XIN Y Y, WANG D C, YAO D D, *et al.* Post-synthetic modification of UiO-66-OH toward porous liquids for CO₂ capture[J]. *New Journal of Chemistry*, 2022, 46(5): 2189-2197.
- [56] BENNETT T D, TAN J C, YUE Y Z, *et al.* Hybrid glasses from strong and fragile metal-organic framework liquids[J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 8079.
- [57] WANG Y H, JIN H, MA Q, *et al.* A MOF glass membrane for gas separation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 132(11): 4395-4399.
- [58] ROBESON L M. The upper bound revisited[J]. *Journal of Membrane Science*, 2008, 320(1/2): 390-400.
- [59] SHENG L S (生丽莎), CHEN Z Q (陈振乾). Design and preparation of porous liquids and their applications in CO₂ adsorption[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2022, 41(7): 3660-3675.