

综述

MOFs 基多孔液体的制备及 CO₂ 吸附分离应用

靳 归^{1,2}, 黄 琳^{1,2}, 郭东方^{3,4}, 王 娟^{1,2*}, 王焕君^{3,4*}

[1. 西安建筑科技大学 机电工程学院 陕西省纳米材料与纳米技术重点实验室, 陕西 西安 710055; 2. 西安建筑科技大学 机电工程学院 西安清洁能源重点实验室, 陕西 西安 710055; 3. 高效灵活煤电及碳捕集利用封存全国重点实验室, 北京 102209; 4. 二氧化碳捕集与处理北京市重点实验室(中国华能集团清洁能源技术研究院有限公司), 北京 102209]

摘要: 多孔液体 (PLs) 是一种结合了多孔固体材料永久孔隙和液体流动性的新型液体材料, 在气体吸附和分离、催化等应用领域中展示出巨大的潜力。金属框架材料 (MOFs) 因其高的比表面积、热和化学稳定性、独特的结构以及制备简单的特点有望成为构筑 PLs 多孔宿主的最佳候选材料之一。近些年来, 基于 MOFs (ZIF-8、ZIF-67、UiO-66 等) 基多孔液体相关研究被陆续报道。首先, 该文介绍了多孔液体的分类; 其次, 总结了近些年来 MOFs 基多孔液体的制备以及应用; 最后, 对 MOFs 基多孔液体的制备存在的挑战与未来的发展方向进行了总结与展望。

关键词: 多孔液体; 气体吸附; 分离; 催化; 二氧化碳

中图分类号: X701; TQ028.17 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 01-0023-15

MOFs-based porous liquids: Preparation and application in CO₂ adsorption and separation

JIN Gui^{1,2}, HUANG Lin^{1,2}, GUO Dongfang^{3,4}, WANG Juan^{1,2*}, WANG Huanjun^{3,4*}

[1. Shaanxi Key Laboratory of Nanomaterials and Nanotechnology, School of Mechanical and Electrical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China; 2. Xi'an Key Laboratory of Clean Energy, School of Mechanical and Electrical Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China; 3. State Key Laboratory of High-Efficiency Flexible Coal Power Generation and Carbon Capture Utilization and Storage, Beijing 102209, China; 4. Beijing Key Laboratory of CO₂ Capture and Treatment (China Huaneng Group Clean Energy Technology R Institute Co., Ltd.), Beijing 102209, China]

Abstract: Porous Liquids (PLs), novel liquid materials that combine the permanent porosity of porous solid materials and liquid mobility, demonstrate great application potential in the fields such as gas adsorption and separation as well as catalysis. Metal framework materials (MOFs) are expected to be one of the best candidates for constructing PLs porous substrates due to their high specific surface area, thermal and chemical stability, unique structure, and simple preparation. In recent years, studies on MOF (ZIF-8, ZIF-67, UiO-66, etc)-based porous liquids have been reported one after another. Herein, the classification of porous liquids were introduced, followed by summarization on the preparation of MOFs-based porous liquids and their applications in recent years. Finally, the existing challenges and future development directions in preparation of MOFs-based porous liquids were discussed.

Key words: porous liquids; gas capture; separation; catalysis; carbon dioxide

化石燃料过度燃烧导致的二氧化碳排放造成的温室效应, 已成为人类面临的严重环境问题之一,

引起了广泛关注^[1-4]。2021 年, 中国碳排放总量超过 103 亿吨, 约占世界碳排放总量的 27%, 大致相当

收稿日期: 2023-02-21; 定用日期: 2023-04-28; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230122

基金项目: 陕西省重点产业创新项目 (2023-ZDLGY-24); 西安市清洁能源重点实验室 (2019219914SYS014CG036); 先进金属与材料国家重点实验室开放基金 (2022-Z01); 陕西省教育厅产业化项目 (Z20210201); 中国华能集团科技项目 (HNKJ21-H18、HNKJ20-H58)

作者简介: 靳 归 (1997—), 男, 硕士生, E-mail: distance18@163.com。联系人: 王 娟 (1978—), 女, 教授, E-mail: juanwang618@126.com; 王焕君 (1993—), 中级工程师, E-mail: hj_wang2@qny.chng.com.cn。

于美国、欧盟和日本的碳排放量总和。 CO_2 捕集与封存 (CCS) 技术是目前实现碳减排的关键技术, 同时也是中国实现“双碳目标”的底线技术^[5-7]。

物理和化学吸附是目前工业应用中常用的 CO_2 捕获技术, 典型的代表包括固体吸附剂和液体胺类吸收剂。固体吸收剂吸附能力强、再生能耗低, 是碳捕集潜在的候选材料, 但由于其机械疲劳、物理老化、连续化操作难等不可避免的问题限制了其进一步使用^[8-9]。从传热的角度来看, 液体吸收剂吸收过程是可控的, 效率更高, 技术更为成熟。液态胺类吸收剂是目前工业中常用的且技术最为成熟的 CO_2 吸收剂。然而, 液态胺类吸收剂存在一些固有的缺陷, 如设备腐蚀、降解和再生能耗大、胺挥发和泄露等^[10-14]。因此, 亟需开发一种将固体吸附剂和液体吸收剂优点相结合的低能耗、高性能吸收剂。

多孔液体 (PLs) 是一种具有永久孔隙的新型液体材料, 自 O'REILLY 等^[15]于 2007 年提出这一概念后, PLs 已经成为一种新型液体材料, 受到了广泛的关注。传统液体中的分子不是刚性的, 而且排列得很好; 它们不断地任意翻滚导致了液体分子之间的瞬时小孔隙出现和消失, 这被称为外部孔隙。这些孔隙寿命短, 通常非常小, 直径约 0.1 nm, 并且形状不规则^[16-17]。相比之下, PLs 不仅具有外部孔隙并且具有永久的内部孔隙 (多孔固体的永久孔隙), 将多孔固体的永久孔隙以及液体的流动性和快速传热传质等看似矛盾的特点相结合。由于其独特的物理化学性质, 在气体吸附、储存与分离、均相催化等领域具有广阔的应用前景^[18-23]。

1 多孔液体的分类

O'REILLY 等^[15]根据多孔液体中宿主体系的组成, 将多孔液体分为三类, 分别为 I 型、II 型和 III 型 (图 1)。

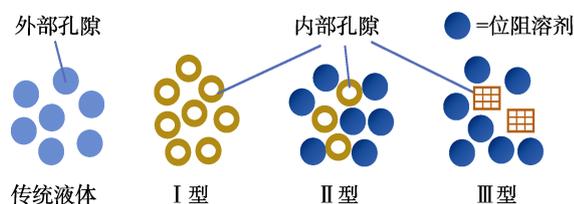


图 1 传统液体与多孔液体孔隙分布对比

Fig. 1 Comparison of pore distribution between conventional and porous liquids

I 型 PLs 是具有永久刚性孔隙的纯液体, 可以被客体分子使用, 但不能自填充。由于大多数宿主孔隙足够大, 可以封装其他具有高熔点的分子, 因此 I 型 PLs 制备相当具有挑战性^[19]。制备 I 型 PLs

最直接的方法是将多孔宿主孔隙直接液化, 但这样会破坏原有的孔隙结构。另一种合成方法通常涉及空心结构的表面工程, 如对空心二氧化硅球 (HS)、空心碳球 (HCS)、二氧化硅纳米棒 (SiNRs) 以及金属有机框架 (MOFs) 电晕和冠层。这种方法的优点在于离子键的动态性质和系统在相互作用强度、接枝密度、核心和冠层大小以及化学性质方面的可调性^[24]。

II 型 PLs 由多孔的宿主分子和体积较大的溶剂组成, 多孔宿主分子溶解在溶剂中, 而溶剂不能进入多孔宿主分子的孔隙。对于 II 型 PLs 合成, 常见的方法是修饰多孔有机笼 (POCs) 或金属有机多面体 (MOPs) 中的孔隙分子表面, 以降低它们的溶解度, 以便合适的位阻溶剂将它们溶解。

III 型 PLs 由多孔框架材料和体积较大的溶剂组成, 多孔框架材料均匀地分散在溶剂中, 溶剂分子被排除在框架材料的孔隙之外。与 II 型多孔液体不同, III 型多孔液体的多孔宿主是多孔纳米颗粒而不是多孔分子。最简单的策略是将多孔材料, 如 MOFs 和沸石直接分散在大体积的空间位阻溶剂中^[25]。考虑到离子液体蒸汽压低、液相范围宽、黏度较低、可以溶解各种有机或无机材料的优异特性^[26-31], 为沸石、MOFs 等微孔框架与离子液体结合为 III 型 PLs 的合成开辟了新的途径。

近些年, 虽然 PLs 的研究呈现井喷式增长, 然而其仍然存在熔点和黏度高、热稳定性差以及功能化困难、制备路线复杂等缺点, 限制了其进一步发展及应用^[32-33]。MOFs 由有机配体与金属离子或金属簇通过配位键自组装而成, 其具有大的比表面积、低能耗、可回收性、高的化学稳定性、高的热稳定性等巨大优势^[34-35]。此外, 由于 MOFs 多孔材料有机配体和金属离子种类的多变性以及孔隙易于设计, 使其有望成为 PLs 多孔宿主的最佳候选材料^[36-39]。

基于 MOFs 基制备的多孔液体因其具有制备简单、高热稳定性、优异的吸收性能、良好的可回收性特点, 在气体吸附分离、均相催化等领域表现出了极大优势, 为其进一步发展提供了可能。

2 MOFs 基多孔液体的制备策略及应用

2.1 I 型多孔液体

与其他类型的多孔液体相比, I 型多孔液体具有潜在的优势, 例如由于没有溶剂而具有更高的孔隙体积和更低的挥发性^[40]。多孔宿主材料通常具有高熔点, 在没有溶剂分子的情况下有很强的结晶倾向, 通过改变多孔宿主表面的分子链使得多孔固体材料液化从而产生流动性是目前主流的制备策略。

作为 MOFs 家族中的一个子类, 沸石咪唑框架材料 (ZIFs) 具有四面体网络结构。由于其具有稳定的微孔结构, 且组成骨架的有机配体具有可修饰性, 被广泛认为是组成多孔液体的最佳主体单元之一^[41-43]。将传统多孔材料从固体转化为流动液体是克服固体吸附剂限制的一项有趣且实用的研究, 2017 年, GAILLAC 等^[44]通过在惰性氩气中熔化 ZIF-4, 获得了保留了固相和液相之间的化学构型和配位键模式的 MOF 液体。采用原位变温 X 射线衍射、原位中子对分布函数 (PDF) 实验和第一性原理分子动力学 (FPMD) 等实验和计算手段研究了 ZIF-4 的熔融过程, 得到了熔融过程的完整图像, 并首次观察到了 MOF 液体的结构 (图 2)。同时也证明了 ZIF-4 母体晶体框架的化学结构、配位键和孔隙在 MOF 液体形成后仍然存在。

合成后修饰 (PSM) 可以解决 MOFs 多孔材料存在的许多关键问题, 如提高稳定性和调节性能, 同时也有利于提高无机纳米颗粒与液体或固体基质界面相容性^[38,45-47]。WU 等^[48]通过采用 PSM 策略对 ZIF-8 进行配体交换 (图 3), ZIF8-A 保持了完整的结构和高孔隙率, 留下了另外两个不配位的胺与聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 的环氧基反应形成多孔液体 ZIF-8 PLs。由于环氧基与胺基反应产生了强烈的液-颗粒相互作用, ZIF-8 PLs 在室温下均匀稳定。相比位阻溶剂 (PDMS), ZIF-8 PLs 表现出了更强的气体吸附能力, ZIF-8 PLs 对丙烷的吸附能力远高于

对二氧化碳和氮气的吸附能力, 表明其是一种很有前途的选择性气体吸附剂。

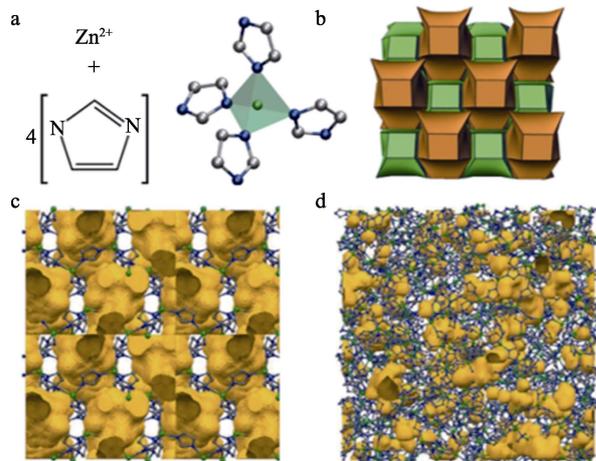


图 2 ZIF-4 是由金属离子 Zn^{2+} 和 1-*H* 咪唑四面体的连接体构成 (Zn, 绿色; N, 蓝色; C, 灰色) (a); ZIF-4 采用 cag 拓扑结构表示, 每个多面体的角对应一个 $Zn(Im)_4$ 四面体 (b); ZIF-4 的晶体结构, 自由体积用橙色表示 (c); 通过同步辐射和中子全散射数据建模获得了熔融淬火玻璃的原子构型 (d)^[44]

Fig. 2 ZIF-4 construction from metal ion Zn^{2+} and 1-*H* imidazole tetrahedra linker (Zn, green; N, blue; C, grey) (a); Representation of the cag topology adopted by ZIF-4, where each polyhedra corner corresponds to one $Zn(Im)_4$ tetrahedron (b); Crystalline structure of ZIF-4, with free volume represented in orange (c); Atomic configuration of the melt-quenched glass gained from modelling synchrotron and neutron total scattering data (d)^[44]

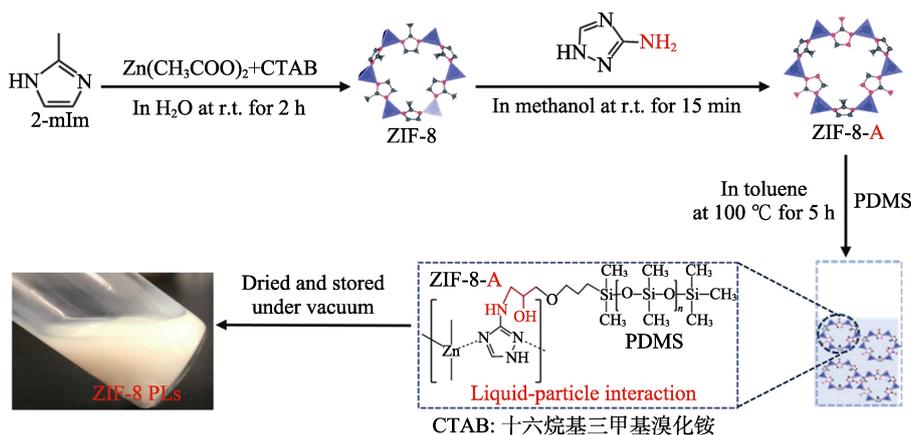


图 3 ZIF-8 基多孔液体 (ZIF-8 PLs) 的制备策略和其结构以及液-粒相互作用的示意图^[48]

Fig. 3 Synthesis strategy and structure of ZIF-8-based porous liquids (ZIF-8 PLs) as well as schematic representation of liquid-particle interaction in ZIF-8 PLs^[48]

氨基官能化的 ZIFs 可以为构建和优化具有可调节黏度、熔点、CO₂ 吸附和 CO₂/N₂ 分离性能的 I 型 PLs 提供更多的机会。LI 等^[33]通过合成后修饰以及原位合成两种方法合成了两种氨基功能化的 ZIF-8 (ZIF-8@BPEI 和 ZIF-8-g-BPEI, BPEI: 支化聚乙烯亚胺)。并通过共价连接表面工程策略使得 ZIFs

表面的氨基 ($-NH_2$) 官能团与工业原料 PDMS 共价连接, 成功构建了基于 ZIFs 的 I 型 PLs (图 4), 降低了 ZIFs 基多孔液体的黏度和熔点。随着 ZIF-8 质量分数和末端为二缩水甘油醚的聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 的相对分子质量的增加, 基于 ZIF-8@BPEI、ZIF-8-g-BPEI 和 PDMS (相对分子质

量为 1000) 制备的多孔液体 PLs1 和 PLs2 的黏度随之增加, 即便如此, PLs1(1000)-5% (多孔固体质量分数为 5%, 下同) 和 PLs2(1000)-5% 在 25 °C 时的黏度也仅为 49 和 59 mPa·s, 是目前为止报道的 I 型 PLs 最低黏度。PLs1(14000)-15.5% (PDMS 相对分子质量为 14000, 多孔固体 ZIF-8@BPEI 的质量分数为 15.5%) 比纯 BPEI 的 CO₂ 吸收容量高约 10 倍, 这归因于 PLs 中 ZIFs 的永久自由孔隙、化学吸附。

在 CO₂/N₂ 混合物中, PLs 的 CO₂ 突破时间延迟了 53.7 s, 证实 PLs 具有良好的 CO₂/N₂ 分离性能。目前, 已报道的 I 型多孔液体均具有相对较高的黏度, 这严重阻碍其进一步工业化使用, 因为需要大量能量来实现传质, 这会增加流体输送设备的成本。因此, 共价连接表面工程策略为构建具有高性能 CO₂ 捕获和低压下 CO₂/N₂ 分离的创新型低黏度 I 型 PLs 的合成提供了新的思路。

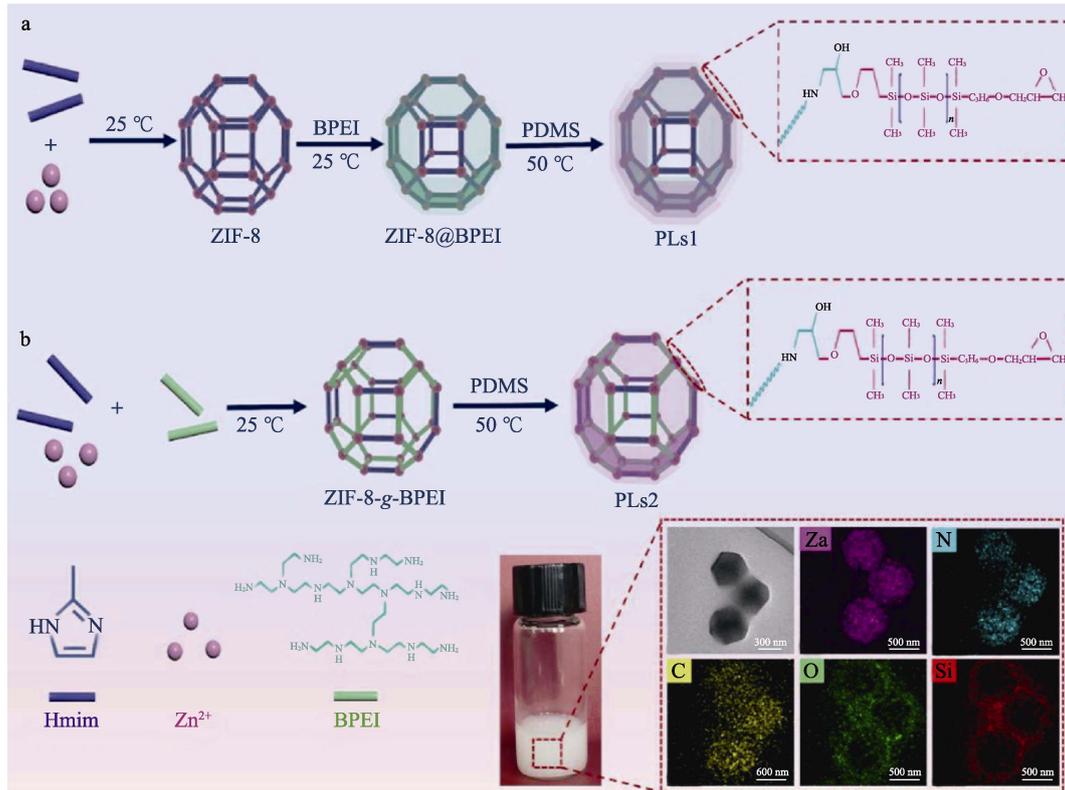


图 4 通过共价键策略合成基于 ZIF-8@BPEI (a) 和 ZIF-8-g-BPEI (b) 的 I 型 PLs 的示意图^[33]

Fig. 4 Schematic representation of synthesis of type I PLs based on ZIF-8@BPEI (a) and ZIF-8-g-BPEI (b) via covalent bonding strategy, respectively^[33]

室温多孔液体 (RTPLs) 结合了多孔固体和液体流动性的优点, 引起了人们的广泛关注。然而, 由于合成极其困难, 只有极少数 RTPLs 被报道。多孔固体材料 UiO-66 具有优异的化学、水热稳定性、易于合成后修饰等特点^[49-50], 被认为是构建 RTPLs 的有前途的候选材料。ZHAO 等^[51]受到无机纳米颗粒的表面工程以及 UiO-66 金属有机框架羟基的表面改性的启发, 利用有机硅烷 (OS) 的羟基修饰 UiO-66, 以获得带正电的框架 UiO-66@OS, 然后静电接枝阴离子液体 PEGS (聚乙二醇磺酸盐), 形成稳定的电性平衡的 MOF 基多孔液体 (UiO-66@OS@PEGs) (图 5)。有机硅烷 (OS) 分子大小约为 1.97 nm, 可阻止大于 1.9 nm 的物质进入 UiO-66 (充当分子筛作用)。PLs 的黏度比纯 PEGS 液体的黏度高, 极大地影响了 CO₂ 的扩散速率, 但 PLs 的

吸收能力 (28 mg/g, 25 °C 和 1 mPa 条件) 仍然大于位阻溶剂 PEGS 的吸收能力 (21 mg/g)。这是因为 PLs 中存在改性的 MOF 纳米颗粒, 该纳米颗粒提供了额外的吸附位点来容纳气体分子。

WANG 等^[52]通过 PSM 策略三步合成新型 UiO-66 基 PLs, 含有羟基的 UiO-66 (表示为 UiO-66-OH) 用作多孔腔, 以有机硅烷 (SIT) 和聚醚胺 (M2070) 冠层充当流动介质, 冠层之间通过离子键连接成功构建 I 型多孔液体 UiO-66-liquid-M2070 (图 6)。由于 UiO-66-OH 固有孔隙的存在, 在 1 mPa 的条件下, UiO-66-liquid-M2070 的 CO₂ 吸收容量为 2.68 mmol/g, 而相应的冠层 SIT-M2070 的吸收容量仅为 1.40 mmol/g。此外, UiO-66-liquid-M2070 的 N₂ 吸收容量远低于 CO₂, 显示出巨大的 CO₂/N₂ 分离潜力。

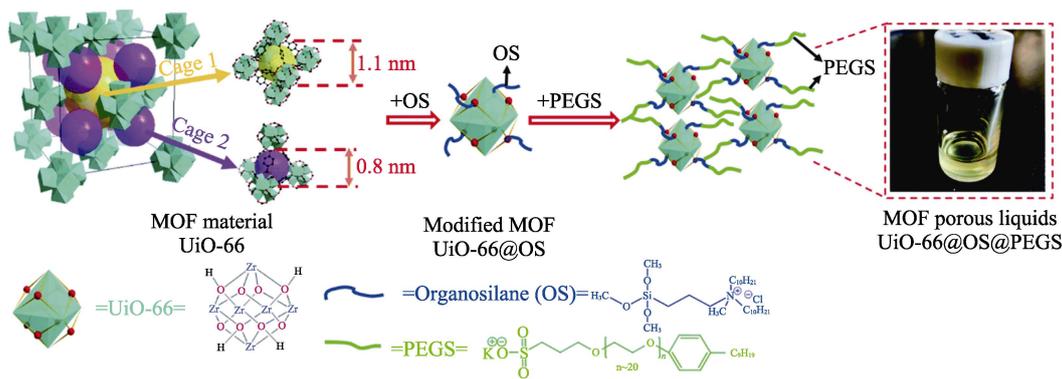


图 5 UiO-66@OS@PEGS 多孔液体的合成策略示意图^[51]
 Fig. 5 Schematic diagram of synthesis strategy of UiO-66@OS@PEGS porous liquids^[51]

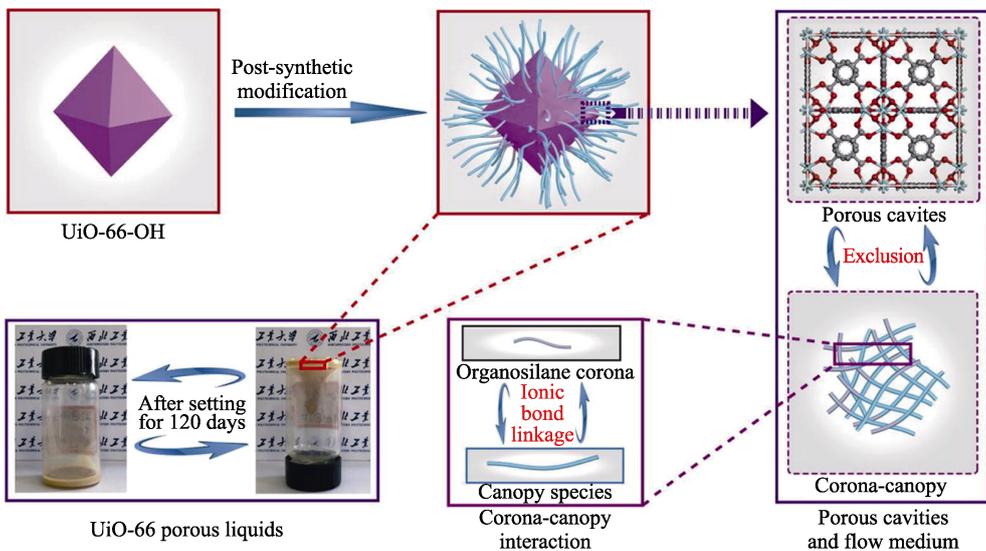


图 6 UiO-66-liquid-M2070 的合成方法示意图^[52]
 Fig. 6 Schematic diagram of synthesis method of UiO-66-liquid-M2070^[52]

冠层的有机性质在将 PLs 与其他聚合物基质混合方面具有很好的优势, 有利于填料的均匀分布。作为概念验证, 将 UiO-66-liquid-M2070 掺入聚合物基质 (Pebax-1657) 中以构建混合基质膜 (MMMs), 以进一步研究 CO₂ 选择性分离的潜力。随着 UiO-66-liquid-M2070 负载量从 10% (质量分数, 下同) 增加到 70%, CO₂ 渗透率增加。为了探究多孔液体 UiO-66-liquid-M2070 在解决 MMMs 填料团聚的优势, 通过 SEM 分析观察到横截面形态, 在 UiO-66-liquid-M2070 负载量为 30% 时, UiO-66-liquid-M2070 在 Pebax 基质中均匀分布, 没有观察到明显的团聚。相比之下, 含有 1% 纯 UiO-66-OH 的 MMMs 团聚严重。这项工作将为基于多孔材料 APM (MOFs、COFs、MOPs 等) 设计和合成多孔液体提供了一种有前途的通用策略, 并有助于探索基于 APM 的多孔液体作为气体捕获分离膜材料。

目前, 已报道的 PLs 应用主要集中在气体的吸附与分离领域, 而将吸附的 CO₂ 气体催化转化的相关报道则较少。2021 年, 如图 7 所示, ZOU 等^[53]

将咪唑功能化的 Deim-UiO-66 阳离子框架 (永久孔隙的提供者) 和聚乙二醇磺酸盐 (PEGS) 利用离子交换策略成功制备了一种稳定的 MOF 基多孔液体 Im-UiO-PL。接枝在咪唑基团上的长碳链阻止 PEGS 的阴离子进入, 确保 MOFs 永久孔隙得到保留, 以便存储 CO₂ 分子, 冠层 PEGS 的存在使得体系呈液态。分子动力学 (MD) 模拟表明, Deim-UiO-66 (咪唑功能化的 UiO-66 多孔宿主) 的孔隙大小为 0.4~0.6 nm, CO₂ 分子可以轻松进入; 密度泛函理论 (DFT) 计算表明, PEGS 尺寸 (2.30 nm×1.47 nm×2.02 nm) 过大, 无法进入多孔宿主 Deim-UiO-66 的孔隙。因此, CO₂ 分子更容易进入 Deim-UiO-66 孔隙中, 而 PEGS 分子则被阻挡至孔隙外。在 25 °C 下对 PEGS 和 Im-UiO-PL 进行 CO₂ 气体吸附实验, Im-UiO-PL 表现出优异的吸附能力, 在 0.9 mPa 时, Im-UiO-PL 的 CO₂ 吸收容量 (5.93 mmol/g) 比纯的 PEGS (0.43 mmol/g) 高约 14 倍。储存在 Im-UiO-PL 中的 CO₂ 通过升温至 120 °C 将其释放出来, 与环氧化物和四丁基溴化铵 (TBAB) 生成碳酸氯丙烯, 产率

高达 79.6%，仅将环氧氯丙烷和 TBAB 在 120 °C 下加入高压釜中（无任何吸收剂空气气氛中）作为空白对照实验，仅有 3.82 mmol 环氧氯丙烷转化为氯丙烯碳酸酯（产率低至 19.1%）。造成此现象的主要原因为 CO₂ 分子被储存在 Im-UiO-PL 的永久性孔隙中。此外，这也是使用多孔 MOF 液体作为 CO₂ 存储催化的第一个例子。

MOFs 基 I 型多孔液体仍处于探索阶段，常用

的制备策略即对多孔固体材料进行合成修饰，然后通过共价连接策略，然而这种制备策略通常无法定制化。其次，目前 MOFs 基 I 型多孔液体的位阻溶剂或流动介质以有机溶剂为主，但有机溶剂的挥发性和毒性限制了其发展，因此需要绿色和无污染溶剂作为替代品。如表 1 所示，I 型 MOFs 基多孔液体应用主要集中在气体吸附与分离领域，然而其高黏度、低压下吸收容量低等缺陷仍阻碍着其进一步应用。

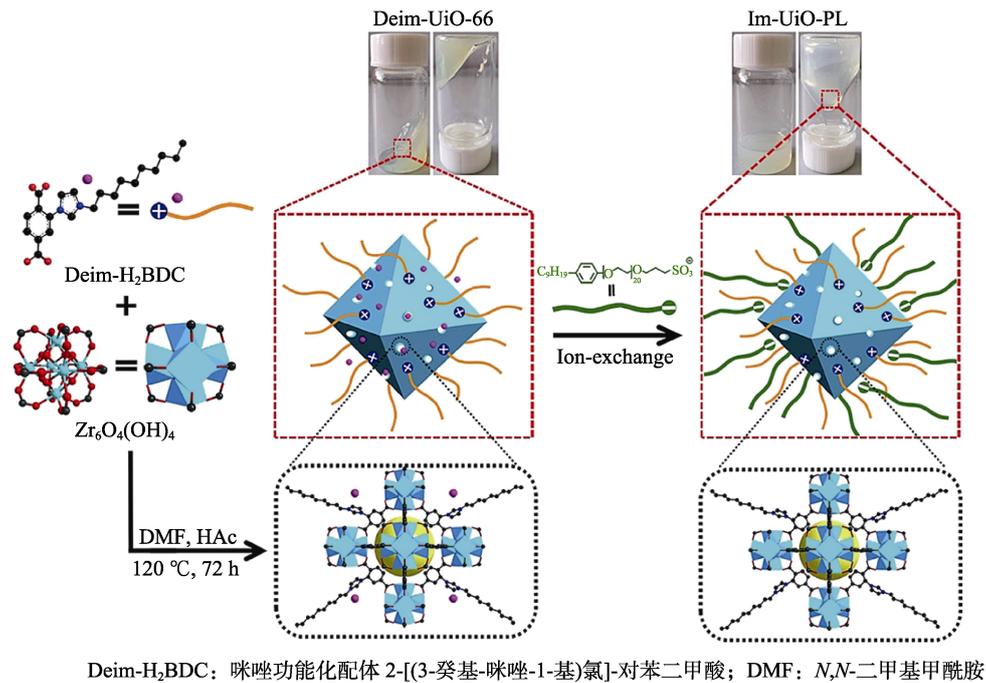


图 7 离子交换法合成多孔液体 Im-UiO-PL 的示意图^[53]

Fig. 7 Schematic diagram of synthesis of porous liquid Im-UiO-PL using ion-exchange method^[53]

表 1 MOFs 基 I 型多孔液体

Table 1 MOFs-based type I porous liquids

样品名称	多孔固体	位阻溶剂	制备策略	黏度/(mPa·s) (25 °C)	熔点/°C	应用	CO ₂ 气体吸附容量 (25 °C, 0.1 mPa)	参考文献
—	ZIF-4	—	物理加热诱导	—	—	—	—	[44]
ZIF-8 PL-1	ZIF-8A	PDMS	共价连接策略	133.4	-44.5	气体吸附与分离	4.67 mg/g	[48]
ZIF-8 PL-2				153.2	—		5.27 mg/g	
ZIF-8 PL-3				191.7	—		5.88 mg/g	
ZIF-8 PL-4				238.9	—		8.50 mg/g	
PLs1(1000)-5%	ZIF-8@BPEI/	PDMS	共价连接策略	49	-78	气体吸附与分离	1.30 cm ³ /g	[33]
PLs2(1000)-5%	ZIF-8-g-BPEI			59	-77		1.06 cm ³ /g	
PLs1(4000)-5.5%				4090	-49		—	
PLs1(14000)-15.5%				22350	-44		3.43 cm ³ /g	
UiO-66@OS@PEGS	UiO-66@OS	PEGS	电平衡策略	—	30	气体吸附	28 mg/g	[51]
UiO-66-liquid-M2070	UiO-66-OH	M2070	合成后修饰	4600000	-6.1	气体吸附与分离	2.68 mmol/g (1 mPa)	[52]
Im-UiO-PL	Deim-UiO-66	PEGS	离子交换策略	—	28	气体储存与催化	5.93 mmol/g (0.9 mPa)	[53]

2.2 II 型多孔液体

II 型多孔液体是指分子多孔液体，其中刚性的多孔宿主溶解在空间位阻溶剂中，由于这些空间位

阻溶剂分子体积较大，因此不能进入多孔宿主的孔隙。目前，报道的 II 型多孔液体的制备策略主要有直接将多孔固体溶解在位阻溶剂中或采用相似-相

容原理以增加多孔固体与溶剂的相容性, POCs 外表面可以用与位阻溶剂兼容的官能团进行功能化, 以便增强液-粒作用^[17-18, 54]。除此之外, 以沸石^[55]、MOPs^[56]为多孔宿主的 II 型 PLs 也有相关报道, 而关于 MOF 基 II 型多孔液体暂时还未有报道, 因此本文不做讨论。

2.3 III 型多孔液体

大多数情况, 当有机溶剂作为位阻溶剂时, 只需通过长时间搅拌, 固相表面只需很少或甚至不需要化学改性即可获得稳定的分散体^[57]。2014 年, LIU 等^[58]提出了一种吸附-吸收耦合浆液系统, 结合了 MOFs、离子液体 (ILs)、胺类吸收剂、膜的优势, 这也是基于 MOF 基 III 型多孔液体的第一个例子。将 ZIF-8 分散至乙二醇/2-甲基咪唑 (mIm) 中制备了稳定的多孔液体 ZIF-8/乙二醇-mIm, 具有窄六元环孔窗 (0.34 nm) 的 ZIF-8 比乙二醇的动力学直径 (0.45 nm) 小, 因此 ZIF-8 的孔隙不会被乙二醇所占据^[59]。起初, 仅将多孔固体 ZIF-8 和乙二醇混合, 然而 ZIF-8/乙二醇体系的 CO₂ 分压和溶解度系数远远满足不了实际应用。为了克服这些问题, 因此向 ZIF-8/乙二醇中添加 2-甲基咪唑。突破实验结果表明, ZIF-8/乙二醇-mIm 浆液对 CO₂ 的吸附能力为 1.25 mol/L, 对 CO₂/H₂、CO₂/N₂ 和 CO₂/CH₄ 的选择性系数分别达到 951、393 和 144。更重要的是, 吸附焓仅为 24 kJ/mol, 表明此浆液的再生能耗较低。如图 8 所示, 浆液中所有进入固相的气体必须首先通过围绕固体颗粒的溶剂分子形成的液膜。因此, 位阻溶剂乙二醇可以看作半透膜, 阻止其中一种组分的平衡, 从而提高气体的选择性。

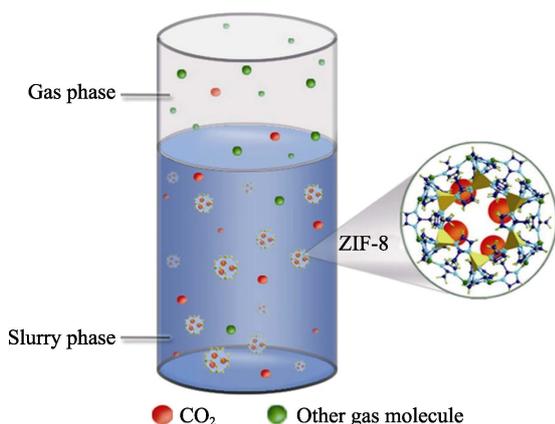


图 8 ZIF-8 悬浮在乙二醇溶液形成的浆液中 CO₂ 气体混合物的混合吸收-吸附分离过程示意图^[58]

Fig. 8 Schematic diagram of hybrid absorption-adsorption separation process for CO₂ gas mixtures in the slurry formed by ZIF-8 suspended in glycol solution^[58]

ZIF-67 与 ZIF-8 具有相同的框架结构和有机配体, 但金属原子不同, 如果 CO₂ 能够与 ZIF-67 结合形成键, 则 ZIF-67/乙二醇-mIm 泥浆应表现出比

ZIF-8/乙二醇-mIm 泥浆更好的 CO₂ 捕获能力。为了验证这一假设, 2015 年, PAN 等^[60]将 ZIF-67 悬浮在乙二醇-2-甲基咪唑 (乙二醇-mIm) 中, 形成了 ZIF-67/乙二醇-mIm 浆液体系。气体吸附实验证明了这一假设, ZIF-67/乙二醇-mIm 对 CO₂/H₂、CO₂/N₂ 和 CO₂/CH₄ 的选择性系数分别为 1409、723 和 222, 远高于 ZIF-8/乙二醇-mIm 的选择性系数 (分别为 951、394 和 144)。在 1 mPa 和 30 °C 的条件下, 吸附焓仅为 -33 kJ/mol。此外, 使用过的浆液通过氦气吹扫和加热可以完全再生 (在 50~80 °C 下), 即使经过 10 次吸附/解吸循环, 再生浆液的 CO₂ 捕获能力与新鲜浆液近似相同。

CAHIR 等^[57]将众多微孔固体 (MOFs、沸石、PAF-1) 分散到不同的化学惰性和热稳定的非离子液相 (包括硅油、甘油三酯油和聚乙二醇), 大多数情况下, 这些非离子液相被排除在固体的孔隙外。通过对所制备的多孔液体材料进行气体吸附实验和 PALS (正电子湮灭寿命光谱) 等表征, 以探究其稳定性以及孔隙保留情况。PALS 表征结果表明, 在硅油或橄榄油中加入质量分数 12.5% 的 ZIF-8 后, 平均孔径显著增大, 孔径分布明显增大, 这表明多孔液体中存在永久孔隙。相比之下, ZIF-8 分散到聚乙二醇 (PEG) 中平均孔径或孔径分布并没有增加, 这表明 ZIF-8 的孔隙被 PEG 占据。循环稳定性是碳捕集吸收剂的重要评价指标之一, 由于它们是物理吸附剂, 这些多孔液体可以通过加热或真空等方法实现再生。在真空 2 h 后, 与回收率仅为 5% 的传统胺类吸收剂 (质量分数 12.5% MEA/H₂O) 相比, 质量分数为 12.5% 的金属有机框架材料 HKUST-1、Al(fum)(OH) 与聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 制备的 12.5% HKUST-1/PDMS 和 12.5% Al(fum)(OH)/PDMS 两种多孔液体则至少可以恢复 75% 的二氧化碳吸收能力。同样地, 13% 的 HKUST-1 在硅油中形成的多孔液体, 通过真空来去除捕获的 CO₂, 经过 5 次循环, 其 CO₂ 吸收容量仅有少量的衰减。PLs 这种简单、低能耗的再生工艺, 使其未来有望成为一种新型的“绿色溶剂”。

为了防止 PLs 出现固-液相分离, 必须用聚合物涂层修饰 MOF 表面。聚二甲基硅氧烷 (PDMS) 在室温下通常是液态的, 它们具有优异的化学、热稳定性以及低黏度等特性, 使 PDMS 成为构建多孔液体的理想介质。更重要的是, 由于 PDMS 与气体分子之间的弱相互作用, 气体在 PDMS 中的扩散系数非常高, 这为气体分子在多孔液体中快速传质提供了可能。HE 等^[61]基于非共价的表面引发原子转移自由基聚合技术 (SI-ATRP), 将单甲基丙烯酸酯氧基丙基封端的聚二甲基硅氧烷 (xPDMS) 涂层成功用

于 UiO-66 表面形成多孔宿主 UiO-66@xPDMS, PDMS 液体为位阻溶剂, 构建了新型的 MOF 基 III 型多孔液体 UiO-66@xPDMS-PDMS (图 9)。由于 UiO-66@xPDMS 颗粒表面生长了 PDMS 涂层, 因此制备的多孔液体稳定均匀。PDMS 固有的高渗透性, 使得 MOFs 在多孔液体中的吸附性能基本可以保持, 低温低压下, 与纯的 PDMS 相比, PL1 [多孔液体 UiO-66(185)@xPDMS-PDMS] CO₂ 吸收能力增加了 13 倍、Xe 吸收能力增加了 8 倍, 同样地, N₂ 吸收能力也有所增加。

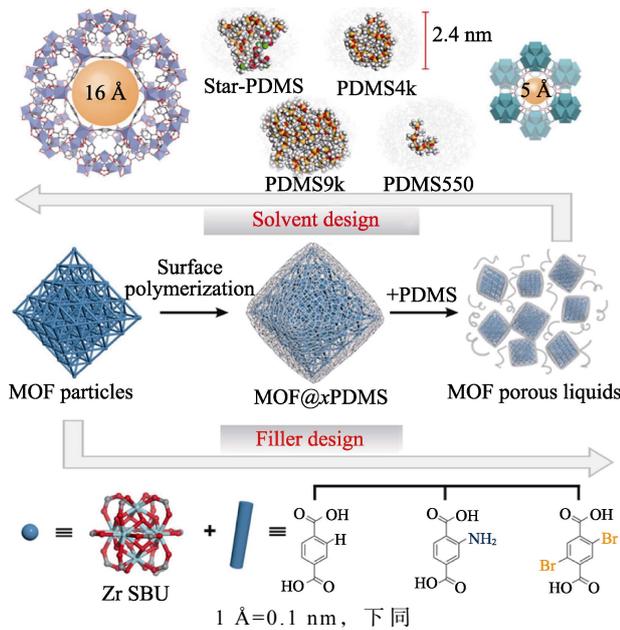


图 9 用于构建 MOF 基多孔液体的表面工程、多孔宿主设计和溶剂设计示意图^[61]
Fig. 9 Schematic illustration of surface engineering, filler design, and solvent design for construction of MOF-based porous liquids^[61]

多孔固体材料 MOFs 具有很高的化学和热稳定性, 通过选择合适的金属配体组合, 可以制备出不同的结构和孔隙率^[62]。离子液体 (ILs) 具有较宽的液相范围, 不易挥发, 热稳定性和化学稳定性好等优点, 可以通过不同阳离子和阴离子的组合, 甚至可以混合不同的盐来调节其物理和化学性质^[63-65]。含有磷基、咪唑基等官能团的离子液体与 CO₂ 会发生反应, 并且已经证明可以与 MOFs 形成 III 型多孔液体。离子液体和 MOFs 是最有希望制备多孔液体的组合, 由此产生的稳定悬浮液结合了这两种材料的独特性质。

2018 年, SHAN 等^[66]通过将合适的多孔材料 ZIF-8 分散至大体积离子液体 [DBU-PEG][NTf₂] 中成功制备新型 III 型多孔液体 ZIF-8-PL (n%) (“n” 为多孔固体 ZIF-8 的质量分数) (图 10)。通过 PALS 和二氧化碳吸附实验证实 ZIF-8 孔隙得到保留, 利用热重分析 (TGA) 来确定多孔液体中多孔材料的

最终含量, 以获得准确的多孔宿主与位阻溶剂的质量比。在 1 mPa 和 25 °C 的条件下, 含有质量分数 30% ZIF-8 的多孔液体 ZIF-8-PL (30%) CO₂ 吸附容量为 1.56 mmol/g, 约为纯 [DBU-PEG][NTf₂] 的 4.7 倍。此外, 吸附等温线观察到这些多孔液体的 CO₂ 吸附能力与微孔纳米颗粒的含量相关, 表明可以通过改变微孔纳米颗粒与离子液体的质量比来实现对气体吸附性能的简单调节。解吸实验中, ZIF-8-PL 表现出显著的解吸滞后环, 表明吸附的 CO₂ 分子不会随着压力的降低而立即释放。多孔液体 ZIF-8-PL 的可调节吸附和滞后解吸行为证明它们具有合理控制气体吸附行为的潜力。

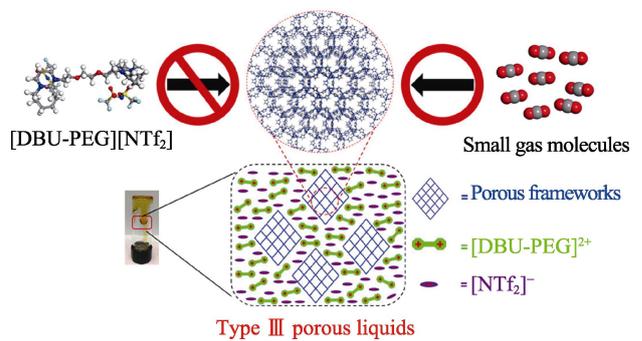


图 10 多孔液体 ZIF-8-PL 形成示意图^[66]
Fig. 10 Schematic diagram of porous liquid ZIF-8-PL formation^[66]

GOMES 等^[67]在室温下将固体 ZIF-8 分散至膦基离子液体双(三氟甲磺酰基)三己基十四烷基膦酰亚胺膦基([P_{6,6,6,14}][NTf₂])中, 仅需适度搅拌 2~5 min 便可成功制备 III 型多孔液体 (图 11)。ZIF-8 悬浮液密度的测量结果为: 固体质量分数 2% 的悬浮液密度几乎与纯离子液体相同; 固体质量分数 5% 悬浮液密度则明显低于纯离子液体的密度, 暗示存在自由孔隙。在 30 °C 和 0.5 mPa 条件下进行气体吸附实验, 质量分数 5% 的 ZIF-8 多孔液体的 CO₂ 气体摩尔吸附量增加 63%, CH₄ 和 N₂ 的吸收容量则增加了 100% 以上, 这一结果再次证明了 [P_{6,6,6,14}][NTf₂] 中存在 ZIF-8 孔隙, 即悬浮液中 ZIF-8 的永久孔隙得到保留。并非所有的 MOFs 都能分散在 [P_{6,6,6,14}][NTf₂] 中形成多孔液体, 如 Mg-MOF-74 具有较大的孔径 (1.1 nm), 离子液体可以轻松占据其孔隙, MD 模拟实验也证实了 Mg-MOF-74 的孔隙被占据。AVILA 等^[68]利用同样的方法将质量分数 5% 的 ZIF-8 悬浮在乙酰丙酸四丁基膦([P_{4,4,4,4}][Lev])形成多孔液体 PoIL3-Z5, 由于膦基离子液体中的阴离子 [Lev]⁻ 与 CO₂ 会发生化学反应, 因此在 30 °C 和 0.2 mPa 条件下 CO₂ 吸附容量高达 1.5 mmol/g。

ZHAO 等^[69]提出一种全新的制备策略——“相似相溶”原理, 如图 12 所示, 将聚醚胺 (D2000) 改性的 MOF (D2000@UiO-66) 纳米颗粒和高稳定

性的聚醚胺 M2070 和间苯二甲酸制得的高稳定性聚合物 [M2070][IPA] 混合, 由于 D2000 和正离子 [M2070] 的聚醚结构相似, D2000@UiO-66 可以很好地溶解在 [M2070][IPA] 中, 从而获得稳定的 MOF 基多孔液体 (UiO-66-liquid)。随着 D2000@UiO-66 的质量分数从 0 增加至 50%, UiO-66-liquid 的 CO₂ 吸收容量从 2.86% 逐渐增加到 7.32% (在 25 °C 和 0.1 mPa 条件下), 约为纯 [M2070][IPA] 吸收容量的 3 倍, CO₂ 吸收容量的增加归因于 UiO-66-liquid 中永久孔隙保存良好。此外, 多孔固体 D2000@UiO-66 高的负载量也说明这种策略有利于解决多孔宿主负载量低的问题, 同时也为其他 MOFs 材料在室温下制备高性能多孔液体 CO₂ 吸收剂提供了新的思路。

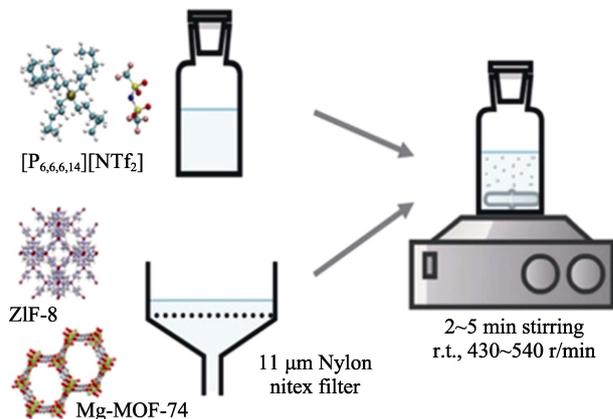


图 11 多孔液体 ZIF-8/[P_{6,6,6,14}][NTf₂] 的制备^[67]
Fig. 11 Preparation of porous liquid ZIF-8/[P_{6,6,6,14}][NTf₂]^[67]

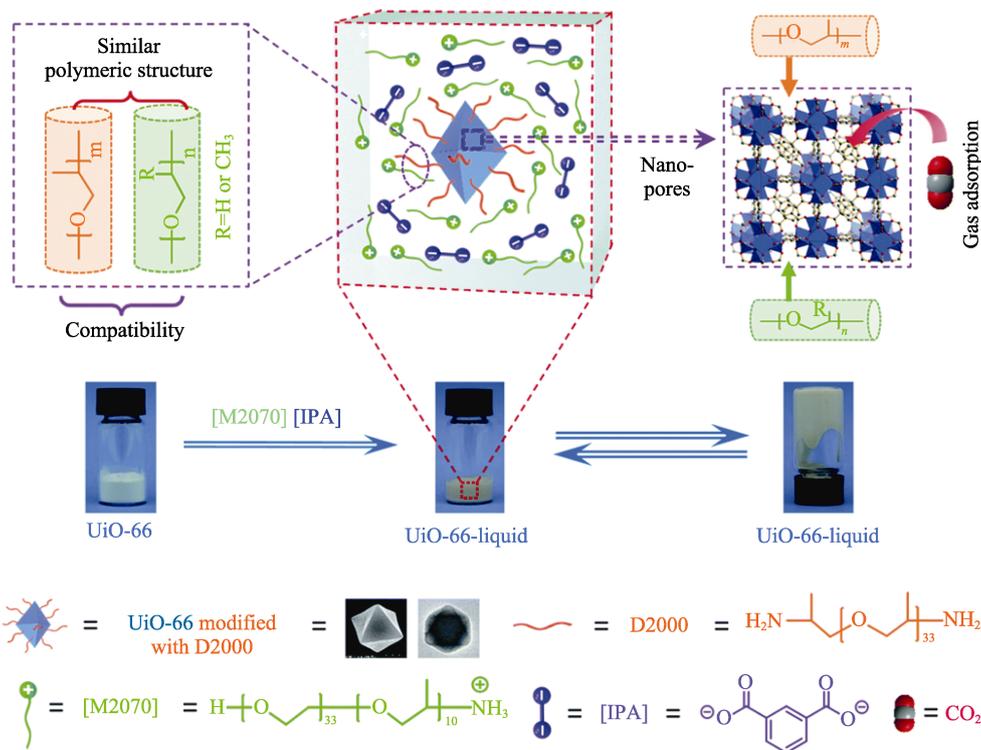


图 12 多孔液体 UiO-66-liquid 制备策略图^[69]
Fig. 12 Schematic diagram of preparation strategy of porous liquid UiO-66-liquid^[69]

将捕获的 CO₂ 转化为清洁燃料和化学品, 对缓解 CO₂ 对气候变化带来的负面影响和减少对化石能源的依赖均具有重要意义^[70]。实现这一目标的一个绿色、经济的途径是使用二氧化碳和环氧化物作为原料生产环状碳酸盐。近期, ZHOU 等^[71]将多孔固体 ZIF-8 和离子液体三丁基 (辛基) 氯化磷 ([P_{4,4,4,8}][Cl])、三己基十四烷基氯化磷 ([P_{6,6,6,14}][Cl])、三己基十四烷基溴化磷 ([P_{6,6,6,14}][Br]) 混合搅拌至均匀, 形成多孔离子液体 (poIL)。催化转化反应中, 质量分数为 5% 的 ZIF-8 分散体 [P_{6,6,6,14}][Cl]+ZIF-8 在 80 °C 和 CO₂ 压力为 1 mPa 的条件下, ZIF-8 的存在导致活性显著增加, 仅在 1 h 内就实现了完全转化,

而纯离子液体在相同时间内的转化率仅为 65%。此外, 当将 CO₂ 压力降低至大气压力时, 在 80 °C 下反应 3 h, 纯离子液体和 [P_{6,6,6,14}][Cl]+ZIF-8 均完全转化, 但在 [P_{6,6,6,14}][Cl]+ZIF-8 中没有发现额外产物低聚醚的痕迹, 因此在 ZIF-8 的存在下, 进一步提高了转化效率。与纯离子液体相比, [P_{6,6,6,14}][Cl]+ZIF-8 高的活性和选择性归因于液体中保存完好的永久孔隙能够储存 CO₂ 气体, 并且 ZIF-8 中存在 Lewis 酸性位点可以协同激活环氧化物。这项研究结果表明 poIL 有望成为一种新的、有前途、高性能、可同时捕获和转化 CO₂ 的液体吸附剂。

KNEBEL 等^[72]对 ZIF-67 表面进行改性生成

ZIF-67-IDip, 使其稳定的分散在体积较大的非极性溶剂分子环己烷、环辛烷和均三苯中。动态突破实验, 当为纯的均三甲苯时, 丙烯比甲烷晚 2.5 min 突破, 而当色谱柱装载多孔液体 ZIF-67-IDip@mesitylene 时, 显著增大了甲烷和丙烯的突破时间之差 (时间从 2.50 min 延长至 8.43 min)。因此, 改性后的多孔固体 ZIF-67-IDip 的存在是造成突破时间差异的唯一原因。此外, 为了探究 MOF-聚合物复合材料溶液的可加工性, 将 ZIF-67-IDip 与聚合物 (6FDA-DAM) 和共聚酰亚胺聚合物 (6FDA-DHTM-Durene) 形成高负载的混合基质膜 (MMM)。SEM 结果显示, 即使在高达 47.5% (质量分数) 的负载下, 也没有观察到 ZIF-67-IDip 纳米晶体的团聚或沉降; 吸附等温线表明, 与纯聚合物相比, 在聚合物中掺入 ZIF-67 或 ZIF-67-IDip 可显著增加丙烯吸附。这项研究结果强调了溶液可加工性在多孔纳米材料领域的重要性, 同时证明了溶液可加工性是实现 MOF 和聚合物之间良好混合的关键。

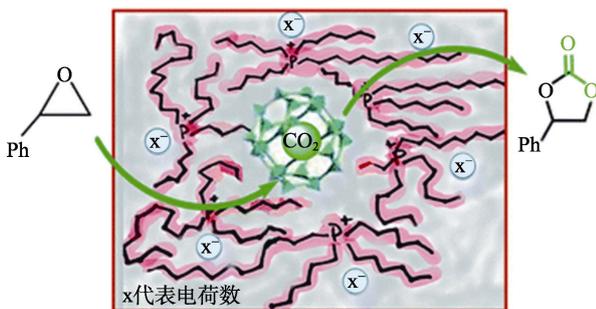


图 13 CO₂ 与环氧化合物的加成反应示意图^[71]

Fig. 13 Schematic diagram of addition reaction of CO₂ with epoxy compounds^[71]

ZIF-8 纳米颗粒表面存在大量活性 Zn²⁺和 2-甲基咪唑配体, 当 ZIF-8 纳米颗粒相互接触时, 相邻颗粒表面的 Zn²⁺和 2-甲基咪唑可以相互结合聚集。为了防止 ZIF-8 聚集以及漂浮在 IL 表面, LIU 等^[25]将离心后未干燥的 ZIF-8 分散在 *N*-丁基吡啶双(三氟甲烷磺酰)亚胺盐([Bpy][NTf₂])中形成多孔液体 ZIF-8-[Bpy][NTf₂], ZIF-8-[Bpy][NTf₂]能够稳定数月而不沉淀, 并产生了明显的丁达尔效应 (图 14)。SEM 图显示, 与干燥的 ZIF-8 相比, 湿 ZIF-8 的聚集程度大大降低, 这意味着湿 ZIF-8 样品中的甲醇由于其溶剂化效应而有效地抑制了聚集。PALS 表征测试以及 I₂ 吸附-解吸实验均证明, ZIF-8-[Bpy][NTf₂]多孔液体中存在永久孔隙。

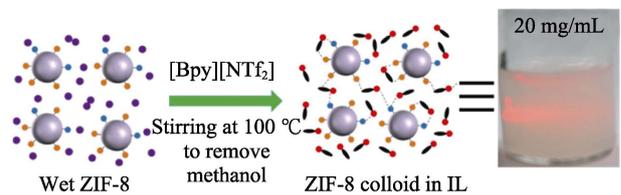


图 14 ZIF-8-[Bpy][NTf₂]多孔液体的制备^[25]

Fig. 14 Preparation of ZIF-8-[Bpy][NTf₂] porous liquids^[25]

目前, PLs 由于其相对较高的黏度和熔点, 严重限制了其实际应用。2021 年, LI 等^[32]利用具有优异流动性的双阳离子液体 (DILs) 1,6-双(3-丁基咪唑-1-基)己烷-双(三氟甲基磺酰基)亚胺盐([C₆BIm₂][NTf₂]₂)作为位阻溶剂, 通过非共价键策略成功制备了一种低黏度、低熔点的多孔液体 ZIF-67-PLs-*n* (“*n*”为 ZIF-67 的质量分数) (图 15)。

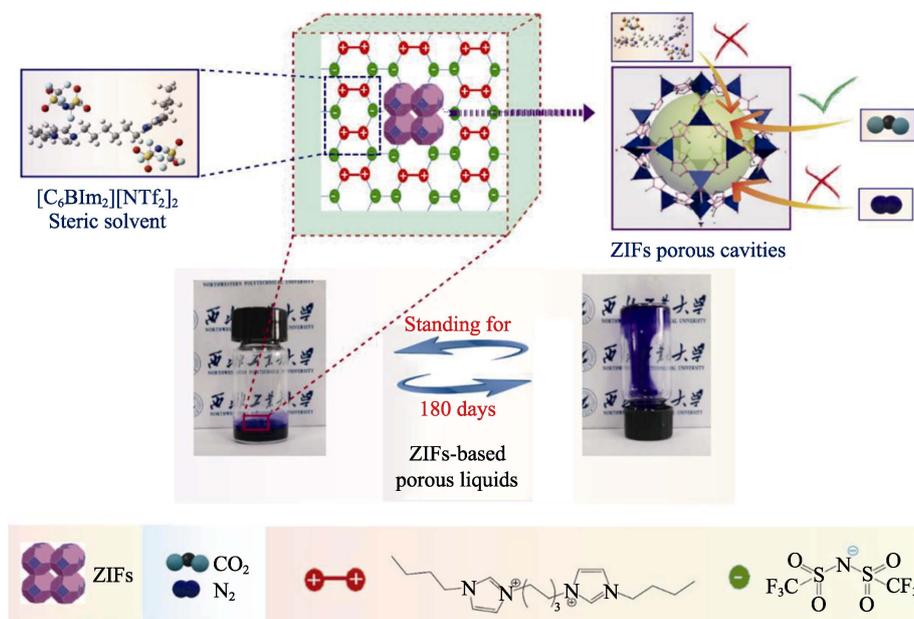


图 15 多孔液体 ZIF-67-PLs-*n* 制备策略图^[32]

Fig. 15 Schematic diagram of preparation strategy of porous liquid ZIF-67-PLs-*n*^[32]

利用分子模拟计算得到[C₆BIm₂][NTf₂]₂ 分子尺寸约为 2.026 nm×1.386 nm×1.198 nm, 远大于 ZIF-67 的孔 (0.34 nm), 因此证实了 PLs 存在永久的孔隙可用于气体捕获。25 °C 时, ZIF-67-PLs-2 的黏度为 543.4 mPa·s, 低于已报道^[61]的 UiO-66 基 PLs (11000 mPa·s) 近 20 倍。吸附实验结果表明, ZIF-67-PLs-10 在 0.1 mPa 下的 CO₂ 吸附能力为 9.54 mmol/g, 约为纯 DILs 的 55 倍, 同时这也是目前已有的报道中 III 型 PLs 吸附二氧化碳的最高值。PLs 对 CO₂、N₂ 和甲苯的吸附选择性, 以及在低压下的较强吸附能力, 使其有望作为一种气体捕获和分离选择性吸附剂。此外, 由于 ZIFs 和 DILs 的大量存在, 具有较低黏度的 III 型 PLs 体系将为液体吸附材料开辟一个新的领域。

同年, 如图 16 所示, LI 等^[73]通过原位合成方法对 ZIF-8 进行改性制得多孔宿主 ZIF-8-g-BPEI, 利用

静电排斥策略将 ZIF-8-g-BPEI 纳米颗粒稳定分散到 BPEI 中, 设计了 III 型 ZIF 基多孔液体 ZIF-8-g-BPEI-*n* (“*n*”为多孔固体 ZIF-8-g-BPEI 质量分数)。并且提出 PLs 的黏度和熔点可以通过控制粒径、接枝聚合物以及多孔纳米颗粒的负载来调节。差示扫描量热仪 (DSC) 表征结果显示, 多孔液体 ZIF-8-g-BPEI-10 在 -71.1 °C 下仍然保持液态, 表明其具有较为广泛的应用范围。其次, 在 25 °C 时黏度测量结果为 1.7 Pa·s, 展现了优异的流动性。BPEI 的存在使得 ZIF-8-g-BPEI 纳米颗粒通过静电排斥以及相似极性原理稳定分散在 BPEI 中, 增强了 PLs 的 CO₂ 吸附能力。气体吸附实验中, ZIF-8-g-BPEI-30 的 CO₂ 吸附容量是纯的 BPEI 的 6.5 倍, 证明 ZIF-g-BPEI 的永久孔隙被保留在 PLs 中。因此, 静电排斥策略为制备新型液体材料开辟了一条有效的途径, 并在气体吸附和分离方面显示出巨大的潜力。

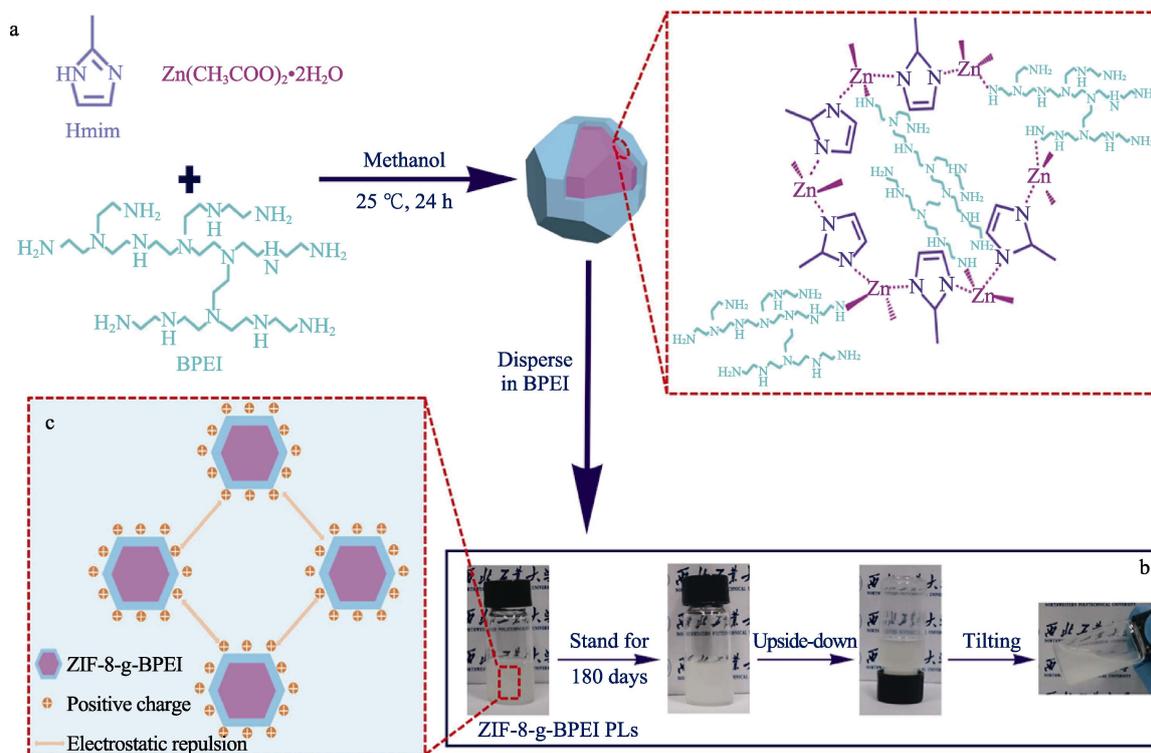


图 16 原位合成 ZIF-8-g-BPEI 纳米颗粒的合成策略示意图 (a); ZIF-8-g-BPEI PLs 在室温下放置 180 d 的照片 (b); ZIF-8-g-BPEI 直接分散在 BPEI 中, 通过静电排斥构建 PLs 的机理示意图 (c)^[73]

Fig. 16 Schematic illustration of synthetic strategy for ZIF-8-g-BPEI nanoparticles *via in situ* synthesis (a); Photographs of ZIF-8-g-BPEI PLs standing for 180 d at room temperature (b); Schematic diagram of mechanism ZIF-8-g-BPEI directly dispersed in BPEI to construct PLs *via* electrostatic repulsion (c)^[73]

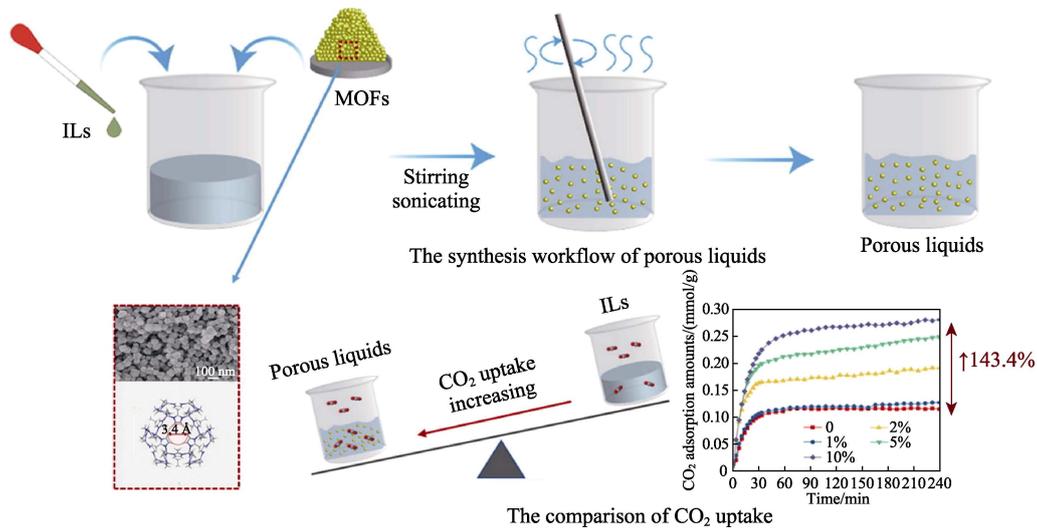
咪唑基离子液体因其具有高的化学稳定性、可设计性强等优点一直处于气体吸附剂的研究前沿^[74-76]。ZHAO 等^[77]将 ZIF-8 纳米颗粒和 1-乙基-3-甲基咪唑双(三氟甲烷磺酰)亚胺盐([EMIm][NTf₂])通过搅拌超声方式合成了 III 型多孔液体 ZIF-8/[EMIm][NTf₂] (如图 17 所示)。分子动力学模拟证明, PLs 中存在永久

孔隙; 考察了压力、温度以及多孔固体材料的负载量对多孔液体 ZIF-8/[EMIm][NTf₂] 吸附 CO₂ 的影响; 由于 ZIF-8/[EMIm][NTf₂] 中的 ZIF-8 永久孔隙为 CO₂ 分子提供了额外的吸附位点, ZIF-8 的加入显著提高了 ZIF-8/[EMIm][NTf₂] 的 CO₂ 吸收能力, 当 ZIF-8 质量分数为 10% 时 CO₂ 的吸收容量为 0.28 mmol/g (纯

[EMIm][NTf₂]吸收容量为 0.155 mmol/g); 根据克劳修斯-克拉佩龙方程计算得出 ZIF-8/[EMIm][NTf₂]吸附 CO₂ 吸附焓仅为-6.5 kJ/mol, 远低于传统 MDEA (N-甲基二乙醇胺) 吸收剂 (-84.3 kJ/mol), 表明此 PLs 吸收剂有望成为高效低能耗 CO₂ 吸收剂。

综上所述, MOFs 基 III 型多孔液体近年来发展迅速, 有望成为工业应用最具前景的一类 (表 2)。

相比于传统胺类吸收剂, MOFs 基 III 型多孔液体通常具有较低吸附焓, 有效地避免了胺类吸收剂能耗高的缺点。此外, 离子液体这类低挥发性、高的热稳定性、无腐蚀性、可设计性强位阻溶剂的引入, 为制备低黏度、低熔点、功能型气体吸附与分离的 MOFs 基 III 型多孔液体提供了无限可能, 同时也加速拓宽了其应用领域。



图中百分数均为质量分数

图 17 多孔液体 ZIF-8/[EMIm][NTf₂]合成流程以及其对 CO₂ 的吸附曲线^[77]

Fig. 17 Synthesis process of porous liquid ZIF-8/[EMIm][NTf₂] and its adsorption curve for CO₂^[77]

表 2 MOFs 基 III 型多孔液体

Table 2 MOFs-based type III porous liquids

样品名称	多孔固体	位阻溶剂	制备策略	黏度/(mPa·s) (25 °C)	熔点 /°C	应用	CO ₂ 气体吸附容量 (25 °C, 0.1 mPa)	参考文献
ZIF-8/乙二醇-mIm	ZIF-8	乙二醇-mIm	搅拌混合	—	—	气体吸附与分离	1.25 mol/L (30 °C)	[58]
ZIF-67/乙二醇-mIm	ZIF-67	乙二醇-mIm	搅拌混合	—	—	气体吸附与分离	1.3 mol/L (30 °C)	[60]
Al(fum)OH/PDMS 50 cst	Al(fum)OH	PDMS 50	搅拌混合	—	—	气体吸附与分离	0.36 mmol/L (0.5 mPa, 下同)	[57]
ZIF-8/PDMS 50cst	ZIF-8						0.22 mmol/L	
UiO-66(185)@xPDM S-PDMS4k,	UiO-66(185) @xPDMS	PDMS	SI-ATRP	—	-35	气体吸附与分离	30.8 mL/g (0 °C, 下同)	[61]
UiO-66-NH ₂ @xPDM S-PDMS4k	UiO-66-NH ₂ @xPDMS						29.0 mL/g	
UiO-66-Br ₂ @xPDM S-PDMS4k	UiO-66-Br ₂ @xPDMS						12.4 mL/g	
ZIF-8/[DBU-PEG][N Tf ₂]	ZIF-8	[DBU-PEG][NTf ₂]	搅拌混合	—	—	气体吸附与分离	1.56 mmol/g (1 mPa)	[66]
ZIF-8/[P _{6,6,6,14}][NTf ₂]	ZIF-8	[P _{6,6,6,14}][NTf ₂]	搅拌混合	—	—	气体吸附与分离	0.47 mmol/g (30 °C, 0.5 mPa)	[67]
PoIL1-Z5	ZIF-8	[P _{6,6,6,14}][NTf ₂]	搅拌混合	—	—	气体吸附与分离	0.0995 mmol/g (30 °C, 0.5 mPa, 下同)	[68]
Po(IL1 _{0.75} IL2 _{0.25})-Z5		[P _{6,6,6,14}][NTf ₂] _{0.75} [P _{4,4,4,4}][OAc] _{0.25}					0.0210 mmol/g	
Po(IL1 _{0.5} IL2 _{0.5})-Z5		[P _{6,6,6,14}][NTf ₂] _{0.5} [P _{4,4,4,4}][OAc] _{0.5}					0.0642 mmol/g	
Po(IL1 _{0.25} IL2 _{0.75})-Z5		[P _{6,6,6,14}][NTf ₂] _{0.25} [P _{4,4,4,4}][OAc] _{0.75}					0.0168 mmol/g	
PoIL3-Z5		[P _{4,4,4,4}][Lev]					0.1373 mmol/g	

续表 2

样品名称	多孔固体	位阻溶剂	制备策略	黏度/(mPa·s) (25 °C)	熔点 /°C	应用	CO ₂ 吸附容量 (25 °C, 0.1 mPa)	参考 文献
UiO-66-liquid	UiO-66	[M2070][IPA]	相似相溶	—	8	气体吸附与分离	1.66 mmol/g (1 mPa)	[69]
ZIF-8-[P _{4,4,4,8}][Cl]	ZIF-8	[P _{4,4,4,8}][Cl]	搅拌混合	—	—	气体存储与转化	0.0772 mmol/g (30 °C, [71]下同)	[71]
ZIF-8-[P _{6,6,6,14}][Cl]		[P _{6,6,6,14}][Cl]					0.0826 mmol/g	
ZIF-8-[P _{6,6,6,14}][Br]		[P _{6,6,6,14}][Br]					0.0671 mmol/g	
ZIF-67-IDip@mesitylene	ZIF-67-IDip	均三甲苯	搅拌混合	22000(低剪切速率)/11(高剪切速率)	—	气体吸附与分离	—	[72]
ZIF-8-[Bpy][NTf ₂]	ZIF-8	[Bpy][NTf ₂]	搅拌混合	—	—	气体吸附与分离	2.5 mg/g	[25]
ZIF-67-PLs-2	ZIF-67	[C ₆ BIm][NTf ₂] ₂	非共价键	543.4		气体吸附与分离	5.769 mmol/g	[32]
ZIF-67-PLs-5				938.4	-67		8.841 mmol/g	
ZIF-67-PLs-10				1896.7			9.542 mmol/g	
ZIF-8-g-BPEI-10	ZIF-8-g-BPEI	BPEI	静电排斥	1710	-70.1	气体吸附与分离	0.98 mL/g (1 mPa, 下同)	[73]
ZIF-8-g-BPEI-20				7100	-60.1		3.49 mL/g	
ZIF-8-g-BPEI-30				13400	-59.1		5.80 mL/g	
ZIF-8/[EMIm][NTf ₂] (0%)	ZIF-8	[EMIm][NTf ₂]	搅拌混合	约 38	—		0.115 mmol/g (0.14 mPa, 下同)	[77]
ZIF-8/[EMIm][NTf ₂] (1%)				—	—		0.127 mmol/g	
ZIF-8/[EMIm][NTf ₂] (2%)				—	—	气体吸附	0.191 mmol/g	
ZIF-8/[EMIm][NTf ₂] (5%)				约 41	—		0.249 mmol/g	
ZIF-8/[EMIm][NTf ₂] (10%)				约 45	—		0.281 mmol/g	

3 结束语与展望

MOFs 基多孔液体因其具有制备简单、高热稳定性、优异的吸收性能、良好的可回收性等特点,在气体吸附分离、均相催化等领域展现了极大优势。目前,多孔液体的研究正在迅速发展,离子液体和 MOFs 是未来最有希望制备多孔液体的组合。然而作为新型的液体材料,在许多方面仍然存在着挑战:

(1) MOFs 基多孔液体作为一种新型的液体吸附剂,仍面临着黏度高、易聚集沉淀等问题,这严重阻碍了其接入现有的管道流动系统,如何降低黏度、提高稳定性是目前制备 MOFs 基多孔液体需要首要解决的问题;

(2) 在 CO₂ 捕获和分离中,许多 MOFs 材料在高压下展现出异常高的 CO₂ 吸收能力,然而在低压下(即 0.015 mPa,燃烧后烟气中 CO₂ 浓度)吸收率相当低,因此如何在低压下保持对 CO₂ 的高效吸收需要被考虑;

(3) 大多数工业应用需要对水/湿气具有一定程度稳定性的 MOFs,以便于处理和降低成本。然而,

具有弱金属-配体配位键的 MOFs 通常容易受到水分子的影响,结构易坍塌,需设计具有水稳定性的 MOFs 多孔固体确保多孔液体中的永久孔隙保持完整;

(4) 目前 MOFs 基多孔液体应用领域主要集中在气体吸附与分离,针对不同的应用领域,合理的设计孔隙结构制备功能型多孔液体,可拓展其在膜分离、催化、药物传递等能源相关领域应用的可能性。

参考文献:

- [1] ONCSIK T, VIJAYARAGHAVAN R, MACFARLANE D R. High CO₂ absorption by diamino protic ionic liquids using azolide anions[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(17): 2106-2109.
- [2] XU Y. CO₂ absorption behavior of azole-based protic ionic liquids: Influence of the alkalinity and physicochemical properties[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2017, 19: 1-8.
- [3] LI F F, BAI Y G, ZENG S J, *et al.* Protic ionic liquids with low viscosity for efficient and reversible capture of carbon dioxide[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2019, 90: 102801.
- [4] BAI L, SHANG D, LI M, *et al.* CO₂ absorption with ionic liquids at elevated temperatures[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2017, 26(5): 1001-1006.
- [5] KOIVUROVA T, VANDERZWAAG D L. The arctic council at 10 years: Retrospect and prospects[J]. *UbcI Rev*, 2007, 40: 121.
- [6] DEPLEDGE J. Assessment report: An update[J]. *Envtl Pol'y & L*,

- 2006, 36: 197.
- [7] LU S J, FANG M X, LI Q F, *et al.* The experience in the research and design of a 2 million tons/year flue gas CO₂ capture project for coal-fired power plants[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2021, 110: 103423.
- [8] SHENG L S, LEI J, CHEN Z Q, *et al.* Solvent-free porous liquids for CO₂ capture based on silica nanoparticles with different core structures[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 634: 128016.
- [9] LI Y. Research progress of porous liquids[J]. *ChemistrySelect*, 2020, 5(43): 13664-13672.
- [10] KARL M, WRIGHT R F, BERGLEN T F, *et al.* Worst case scenario study to assess the environmental impact of amine emissions from a CO₂ capture plant[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2011, 5(3): 439-447.
- [11] VEAWAB A, TONTIWACHWUTHIKUL P, CHAKMA A. Corrosion behavior of carbon steel in the CO₂ absorption process using aqueous amine solutions[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1999, 38(10): 3917-3924.
- [12] YANG J, YU X H, YAN J Y, *et al.* Effects of SO₂ on CO₂ capture using a hollow fiber membrane contactor[J]. *Applied Energy*, 2013, 112: 755-764.
- [13] YANG J, YU X H, YAN J Y, *et al.* CO₂ capture using amine solution mixed with ionic liquid[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2014, 53(7): 2790-2799.
- [14] WEN H (温器), HAN W (韩伟), CHE C X (车春霞), *et al.* Post-combustion carbon dioxide capture technology and progress of application[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(8): 1584-1595, 1632.
- [15] O'REILLY N, GIRI N, JAMES S L. Porous liquids[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2007, 13(11): 3020-3025.
- [16] POHORILLE A, PRATT L R. Cavities in molecular liquids and the theory of hydrophobic solubilities[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1990, 112(13): 5066-5074.
- [17] MAHDAVI H, SMITH S J, MULET X, *et al.* Practical considerations in the design and use of porous liquids[J]. *Materials Horizons*, 2022, 9(6): 1577-1601.
- [18] GIRI N, DEL PÓPOLO M G, MELAUGH G, *et al.* Liquids with permanent porosity[J]. *Nature*, 2015, 527(7577): 216-220.
- [19] JAMES S L. The dam bursts for porous liquids[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(27): 5712-5716.
- [20] ZHANG F, YANG F C, HUANG J S, *et al.* Thermodynamics and kinetics of gas storage in porous liquids[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2016, 120(29): 7195-7200.
- [21] GREENAWAY R L, HOLDEN D, EDEN E G, *et al.* Understanding gas capacity, guest selectivity, and diffusion in porous liquids[J]. *Chemical Science*, 2017, 8(4): 2640-2651.
- [22] FULVIO P F, DAI S. Porous liquids: The next frontier[J]. *Chem*, 2020, 6(12): 3263-3287.
- [23] MOKHTARINORI N, YANG Z Z, DAI S. Strategies for design and synthesis of porous liquids toward carbon capture and separation[J]. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2022, 12: 100705.
- [24] FERNANDES N J, WALLIN T J, VAIA R A, *et al.* Nanoscale ionic materials[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(1): 84-96.
- [25] LIU S J, LIU J D, HOU X D, *et al.* Porous liquid: A stable ZIF-8 colloid in ionic liquid with permanent porosity[J]. *Langmuir*, 2018, 34(12): 3654-3660.
- [26] ZENG S J, ZHANG X P, BAI L, *et al.* Ionic-liquid-based CO₂ capture systems: Structure, interaction and process[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(14): 9625-9673.
- [27] SUN W Z, WANG M C, ZHANG Y Q, *et al.* Protic vs aprotic ionic liquid for CO₂ fixation: A simulation study[J]. *Green Energy & Environment*, 2020, 5(2): 183-194.
- [28] WANG J W, SONG Z, CHENG H Y, *et al.* Computer-aided design of ionic liquids as absorbent for gas separation exemplified by CO₂ capture cases[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6(9): 12025-12035.
- [29] LU Y M, CHEN W, WANG Y L, *et al.* A space-confined strategy toward large-area two-dimensional crystals of ionic liquid[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22(4): 1820-1825.
- [30] BRENNERCKE J F, GURKAN B E. Ionic liquids for CO₂ capture and emission reduction[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1(24): 3459-3464.
- [31] WANG C M, LUO H M, LUO X Y, *et al.* Equimolar CO₂ capture by imidazolium-based ionic liquids and superbase systems[J]. *Green Chemistry*, 2010, 12(11): 2019-2023.
- [32] LI X Q, WANG D C, HE Z J, *et al.* Zeolitic imidazolate frameworks-based porous liquids with low viscosity for CO₂ and toluene uptakes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 417: 129239.
- [33] LI X Q, YAO D D, WANG D C, *et al.* Amino-functionalized ZIFs-based porous liquids with low viscosity for efficient low-pressure CO₂ capture and CO₂/N₂ separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132296.
- [34] ZHOU X Y, LI C H, ZHANG B, *et al.* Difunctional NH₂-modified MOF supporting plentiful ion channels and stable LiF-rich SEI construction via organocatalysis for all-solid-state lithium metal batteries[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2023, 136: 140-148.
- [35] ZHOU X Y, ZHANG B, HUANG F F, *et al.* Difunctional MOF for dendrite-free all-solid-state lithium metal batteries by synergistic effect of hydrogen bond and electrostatic interaction[J]. *Nano Energy*, 2023: 108221.
- [36] YANG F, GE T S, ZHU X C, *et al.* Study on CO₂ capture in humid flue gas using amine-modified ZIF-8[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 287: 120535.
- [37] MARTINEZ F, SANZ R, ORCAJO G, *et al.* Amino-impregnated MOF materials for CO₂ capture at post-combustion conditions[J]. *Chemical Engineering Science*, 2016, 142: 55-61.
- [38] CHO K Y, AN H, DO X H, *et al.* Synthesis of amine-functionalized ZIF-8 with 3-amino-1, 2, 4-triazole by postsynthetic modification for efficient CO₂-selective adsorbents and beyond[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(39): 18912-18919.
- [39] XIAN S K, XU F, MA C, *et al.* Vapor-enhanced CO₂ adsorption mechanism of composite PEI@ZIF-8 modified by polyethyleneimine for CO₂/N₂ separation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2015, 280: 363-369.
- [40] JIE K, ZHOU Y, RYAN H P, *et al.* Engineering permanent porosity into liquids[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(18): 2005745.
- [41] ABRAHA Y W, TSAI C W, NIEMANTSVERDRIET J W H, *et al.* Optimized CO₂ capture of the zeolitic imidazolate framework ZIF-8 modified by solvent-assisted ligand exchange[J]. *ACS Omega*, 2021, 6(34): 21850-21860.
- [42] CHO K Y, AN H, DO X H, *et al.* Synthesis of amine-functionalized ZIF-8 with 3-amino-1,2,4-triazole by postsynthetic modification for efficient CO₂-selective adsorbents and beyond[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(39): 18912-18919.
- [43] TSAI C W, NIEMANTSVERDRIET J W, LANGNER E H G. Enhanced CO₂ adsorption in nano-ZIF-8 modified by solvent assisted ligand exchange[J]. *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018, 262: 98-105.
- [44] GAILLAC R, PULLUMBI P, BEYER K A, *et al.* Liquid metal-organic frameworks[J]. *Nature Materials*, 2017, 16(11): 1149-1154.
- [45] LI P P, ZHENG Y P, SHI T, *et al.* A solvent-free graphene oxide nanoribbon colloid as filler phase for epoxy-matrix composites with enhanced mechanical, thermal and tribological performance[J]. *Carbon*, 2016, 96: 40-48.

- [46] WANG D C, XIN Y Y, WANG Y D, *et al.* A general way to transform Ti₃C₂T_x MXene into solvent-free fluids for filler phase applications[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 409: 128082.
- [47] FEI H H, COHEN S M. Metalation of a thiocatechol-functionalized Zr (IV)-based metal-organic framework for selective C—H functionalization[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(6): 2191-2194.
- [48] WU Y W, WANG D C, LI P P, *et al.* Zeolitic imidazolate frameworks based porous liquids for promising fluid selective gas sorbents[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 342: 117522.
- [49] KATZ M J, BROWN Z J, COLÓN Y J, *et al.* A facile synthesis of UiO-66, UiO-67 and their derivatives[J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(82): 9449-9451.
- [50] DENG J, DAI Z D, HOU J W, *et al.* Morphologically tunable MOF nanosheets in mixed matrix membranes for CO₂ separation[J]. *Chemistry of Materials*, 2020, 32(10): 4174-4184.
- [51] 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.
- [52] 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.
- [53] ZOU Y H, HUANG Y B, SI D H, *et al.* Porous metal-organic framework liquids for enhanced CO₂ adsorption and catalytic conversion[J]. *Angewandte Chemie*, 2021, 133(38): 21083-21088.
- [54] YIN Z J, CHEN H Y, YANG L, *et al.* Investigations of CO₂ capture from gas mixtures using porous liquids[J]. *Langmuir*, 2021, 37(3): 1255-1266.
- [55] 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.
- [56] 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.
- [57] CAHIR J, TSANG M Y, LAI B, *et al.* Type 3 porous liquids based on non-ionic liquid phases—a broad and tailorable platform of selective, fluid gas sorbents[J]. *Chemical Science*, 2020, 11(8): 2077-2084.
- [58] LIU H, LIU B, LIN L C, *et al.* A hybrid absorption-adsorption method to efficiently capture carbon[J]. *Nature Communications*, 2014, 5(1): 5147.
- [59] LIU H, LIU B, LIN L C, *et al.* A hybrid absorption-adsorption method to efficiently capture carbon[J]. *Nat Commun*, 2014, 5: 5147.
- [60] PAN Y, LI H, ZHANG X X, *et al.* Large-scale synthesis of ZIF-67 and highly efficient carbon capture using a ZIF-67/glycol-2-methylimidazole slurry[J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 137: 504-514.
- [61] HE S H, 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.
- [62] AVILA J, CLARK R, PÁDUA A A, *et al.* Porous ionic liquids: Beyond the bounds of free volume in a fluid phase[J]. *Materials Advances*, 2022, 3(24): 8848-8863.
- [63] ZHOU Z M, ZHOU X B, JING G H, *et al.* Evaluation of the multi-amine functionalized ionic liquid for efficient postcombustion CO₂ capture[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(9): 7489-7495.
- [64] ZHANG Y, YU P, LUO Y B. Absorption of CO₂ by amino acid-functionalized and traditional dicationic ionic liquids: Properties, Henry's law constants and mechanisms[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2013, 214: 355-363.
- [65] ZHOU Z M, JING G H, ZHOU L J. Characterization and absorption of carbon dioxide into aqueous solution of amino acid ionic liquid [N1111][Gly] and 2-amino-2-methyl-1-propanol[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2012, 204: 235-243.
- [66] SHAN W, FULVIO P F, KONG L, *et al.* 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.
- [67] GOMES M, PISON L, ČERVINKA C, *et al.* Porous ionic liquids or liquid metal-organic frameworks?[J]. *Angewandte Chemie*, 2018, 130(37): 12085-12088.
- [68] AVILA J, LEPRE L F, SANTINI C C, *et al.* High-performance porous ionic liquids for low-pressure CO₂ capture[J]. *Angewandte Chemie*, 2021, 133(23): 12986-12992.
- [69] ZHAO X M, YUAN Y H, LI P P, *et al.* A polyether amine modified metal organic framework enhanced the CO₂ adsorption capacity of room temperature porous liquids[J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(87): 13179-13182.
- [70] SCHAFFNER B, SCHAFFNER F, VEREVKIN S P, *et al.* Organic carbonates as solvents in synthesis and catalysis[J]. *Chemical Reviews*, 2010, 110(8): 4554-4581.
- [71] ZHOU Y J, AVILA J, BERTHET N, *et al.* Integrated, one-pot carbon capture and utilisation using porous ionic liquids[J]. *Chemical Communications*, 2021, 57(64): 7922-7925.
- [72] KNEBEL A, BAVYKINA A, DATTA S J, *et al.* Solution processable metal-organic frameworks for mixed matrix membranes using porous liquids[J]. *Nature Materials*, 2020, 19(12): 1346-1353.
- [73] 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.
- [74] GARDAS R L, COUTINHO J A. Extension of the Ye and Shreeve group contribution method for density estimation of ionic liquids in a wide range of temperatures and pressures[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2008, 263(1): 26-32.
- [75] MAKINO T, KANAKUBO M, MASUDA Y, *et al.* CO₂ absorption properties, densities, viscosities, and electrical conductivities of ethylimidazolium and 1-ethyl-3-methylimidazolium ionic liquids[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2014, 362: 300-306.
- [76] KARADAS F, ATILHAN M, APARICIO S. Review on the use of ionic liquids (ILs) as alternative fluids for CO₂ capture and natural gas sweetening[J]. *Energy & Fuels*, 2010, 24(11): 5817-5828.
- [77] ZHAO X X, DING Y D, MA L J, *et al.* An enhancement of CO₂ capture in a type-III porous liquid by 2-methylimidazole zinc salt (ZIF-8)[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 367: 120523.