

## 离子液体基低共熔溶剂在转化 CO<sub>2</sub> 中的应用

程业品<sup>1</sup>, 胡达清<sup>2</sup>, 徐奕莎<sup>1</sup>, 刘华彦<sup>1</sup>, 卢晗锋<sup>1</sup>, 崔国凯<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 浙江工业大学, 绿色化学合成技术国家重点实验室培育基地, 化学工程学院, 催化反应工程研究所, 浙江 杭州 310014;

<sup>2</sup> 浙江天地环保科技股份有限公司, 浙江 杭州 310003)

**摘要:** CO<sub>2</sub>作为一种温室气体,是一种宝贵的C<sub>1</sub>资源,为实现“碳达峰、碳中和”战略目标,大力发展二氧化碳利用与封存技术是当务之急。离子液体是由有机阳离子和有机或无机阴离子组成的绿色溶剂,而低共熔溶剂是由氢键受体和氢键供体通过氢键形成的一种新型的溶剂。离子液体基低共熔溶剂不仅拥有离子液体相似的性质,如低饱和蒸气压、宽液温范围、高热化学稳定性、结构性能可调控等,还具备了低共熔溶剂的氢键特性。本文综述了离子液体基低共熔溶剂在CO<sub>2</sub>热催化、电催化、生物催化领域的应用,并分析了各种催化方式中的CO<sub>2</sub>转化机理和影响因素,展望了低共熔溶剂应用于转化CO<sub>2</sub>的前景,对目前该领域的发展所面临的主要问题和进一步的研究工作提出了建议。

**关键词:** 离子液体; 低共熔溶剂; 二氧化碳; 催化(作用); 热催化; 电化学; 生物催化

**中图分类号:** TQ 203.2      **文献标志码:** A

**文章编号:** 0438-1157 (2023) 09-3640-14

## Application of ionic liquid-based deep eutectic solvents for CO<sub>2</sub> conversion

CHENG Yepin<sup>1</sup>, HU Daqing<sup>2</sup>, XU Yisha<sup>1</sup>, LIU Huayan<sup>1</sup>, LU Hanfeng<sup>1</sup>, CUI Guokai<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> State Key Laboratory Breeding Base of Green Chemistry Synthesis Technology, Institute of Catalytic Reaction Engineering, College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014, Zhejiang, China; <sup>2</sup> Zhejiang Tiandi Environmental Protection Technology Co., Ltd., Hangzhou 310003, Zhejiang, China)

**Abstract:** As a greenhouse gas, CO<sub>2</sub> is a precious C<sub>1</sub> resource. In order to achieve the strategic goal of “carbon peaking and carbon neutrality”, it is imperative to vigorously develop carbon dioxide utilization and storage technologies. Ionic liquids are green solvents composed of organic cations and organic or inorganic anions, while deep eutectic solvents (DESs) are a novel kind of green solvent formed by hydrogen bond acceptors (HBAs) and hydrogen bond donors (HBDs) *via* hydrogen bonds. Ionic deep eutectic solvents (iDES) are new green solvents. They not only have similar chemical properties with ionic liquids, such as low vapor pressure, wide liquid temperature range, high thermochemical stability, and tunable structure properties, but also have the characteristics of hydrogen bonds. In recent years, a series of iDES containing choline, quaternary ammonium salts, and quaternary phosphonium salts were reported as green sorbents, solvents, and catalysts for highly efficient capture and transformation of CO<sub>2</sub>. However, the application and mechanism of iDES in the direction of CO<sub>2</sub> conversion have not

收稿日期: 2023-06-01      修回日期: 2023-07-31

通信作者: 崔国凯(1984—),男,博士,研究员,chemcgk@163.com

第一作者: 程业品(1998—),男,硕士研究生,2112101154@zjut.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(22078294);浙江省自然科学基金项目(LZ21E080001);浙江省重点研发项目(2023C03127);国家重点研发计划项目(2022YFC3702003);浙江天地环保科技股份有限公司“绿色低碳二氧化碳捕集离子液体吸收剂的开发”技术项目(TD-KJ-22-007-W001)

引用本文: 程业品, 胡达清, 徐奕莎, 刘华彦, 卢晗锋, 崔国凯. 离子液体基低共熔溶剂在转化CO<sub>2</sub>中的应用[J]. 化工学报, 2023, 74(9): 3640-3653

**Citation:** CHENG Yepin, HU Daqing, XU Yisha, LIU Huayan, LU Hanfeng, CUI Guokai. Application of ionic liquid-based deep eutectic solvents for CO<sub>2</sub> conversion[J]. CIESC Journal, 2023, 74(9): 3640-3653

been systematically summarized. Therefore, this article reviews iDES for CO<sub>2</sub> conversion during the last two decades (2003—2023), focusing on the thermal catalysis, biocatalysis, electrocatalysis of CO<sub>2</sub> to obtain a variety of high-value chemicals, such as cyclic carbonate, carbamate, methanol, CO and CaCO<sub>3</sub>. Additionally, the mechanism of iDES on the catalytic reaction of CO<sub>2</sub> is discussed. Moreover, the development directions and challenges of DESs for CO<sub>2</sub> conversion are discussed.

**Key words:** ionic liquid; deep eutectic solvent; carbon dioxide; catalysis; thermal catalysis; electrochemistry; biocatalysis

## 引言

随着全球工业化进程的不断加深,煤炭、汽油、化石燃料的燃烧导致了大量CO<sub>2</sub>的产生<sup>[1-2]</sup>。一方面,CO<sub>2</sub>作为一种温室气体,其过度排放,对自然环境和人类生活造成严重影响。近年来,碳捕集利用与封存技术(carbon capture, utilization and storage, CCUS)受到人们的广泛关注<sup>[3-5]</sup>。常见的CO<sub>2</sub>捕集技术有固体吸附法、膜分离法、化学吸收法<sup>[6-7]</sup>。另一方面,CO<sub>2</sub>是一种丰富、无毒、廉价、可再生的C<sub>1</sub>资源,可作为“—CO<sub>2</sub>—”或“—CO—”嵌段形成各种增值化学品和燃料。目前,CO<sub>2</sub>转化技术包括热催化、生物催化、光催化、电催化等。所开发的催化剂体系包括金属基催化剂、功能聚合物催化剂、硅基催化剂等。在“双碳”战略目标下,选取高效、可逆、绿色、经济的吸收催化体系成为CCUS技术中最为关键的步骤。

离子液体(ionic liquid, IL)是一种由有机阳离子和有机或无机阴离子组成的在100℃下呈液态的新型绿色溶剂。凭借其低饱和蒸气压、高热化学稳定性、宽液温范围、结构性能可调控,离子液体被应用于气体吸收分离(如CO<sub>2</sub><sup>[8-11]</sup>、SO<sub>2</sub><sup>[12-16]</sup>、H<sub>2</sub>S<sup>[17-22]</sup>、NO<sub>x</sub><sup>[23-25]</sup>、CO<sup>[26-28]</sup>、NH<sub>3</sub><sup>[29-32]</sup>)、有机合成与催化<sup>[33]</sup>、液液萃取<sup>[34]</sup>、生物医药<sup>[35]</sup>等领域。例如, Sun等<sup>[36]</sup>以甲基咪唑为阴离子、质子型或非质子型的1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(DBU)为阳离子合成[HDBU][Mim]、[MeDBU][Mim]离子液体,并对以其作为催化剂催化CO<sub>2</sub>的环加成反应进行了详细研究,发现质子型离子液体比非质子型离子液体具有更强的供氢能力及催化活性。Bi等<sup>[37]</sup>采用计算和实验相结合的方法,研究了钨催化的以CO<sub>2</sub>为C<sub>1</sub>源、咪唑型离子液体为助剂的烯炔羰基化反应,表明CO<sub>2</sub>转化为CO的产率与加氢酯化反应和加氢甲酰化反应的效率呈正相关。

低共熔溶剂(deep eutectic solvent, DES)是一种由氢键受体(hydrogen bond acceptor, HBA)和氢键供

体(hydrogen bond donor, HBD)通过氢键作用形成的混合溶剂。离子型低共熔溶剂(ionic deep eutectic solvent, iDES)是由离子盐或离子液体作为HBA与HBD混合而成的新型绿色溶剂,其应用见图1,既具有与离子液体相似的化学性质,又具有DES的氢键特性<sup>[38]</sup>。近20年来,人们设计和开发了一系列iDES。这些iDES通常以胆碱盐([Ch])、咪唑盐、季磷、季铵类离子化合物为离子型HBA,以醇、胺、氨基酸、酚等为HBD<sup>[39-40]</sup>。Wang等<sup>[41]</sup>从物理作用机理和化学反应机理等方面阐述了常规和功能化低共熔溶剂对酸性气体(SO<sub>2</sub>、CO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>)的捕获作用; Krishnan等<sup>[42]</sup>系统论述了离子液体和低共熔溶剂作为绿色溶剂在碳捕集中的应用; Aissaoui等<sup>[43]</sup>系统阐述了DES的特点及其在天然气碳捕集分离中的应用; Xu等<sup>[38]</sup>总结了离子液体基低共熔溶剂在CO<sub>2</sub>捕集中的应用。虽然关于离子液体和低共熔溶剂在碳捕集领域的总结性工作有很多,但涉及离子液体基低共熔溶剂在CO<sub>2</sub>转化方向的应用及其机理尚未得到系统总结。

本文综述了离子型低共熔溶剂通过热催化、生物催化、电催化将CO<sub>2</sub>转化为环状碳酸酯、氨基甲酸酯、甲醇、甲酸盐、CaCO<sub>3</sub>以及CO等产物的研究进展

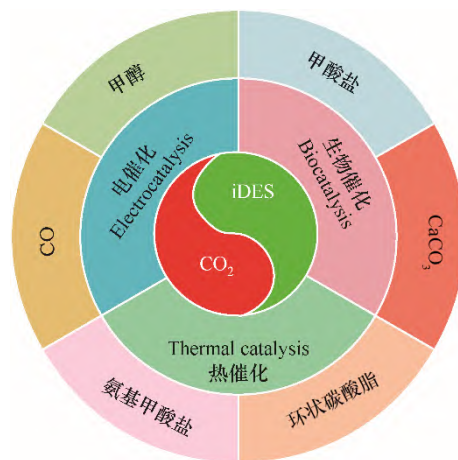


图1 iDES应用于CO<sub>2</sub>转化及其转化产物

Fig.1 iDES for CO<sub>2</sub> conversion and corresponding products

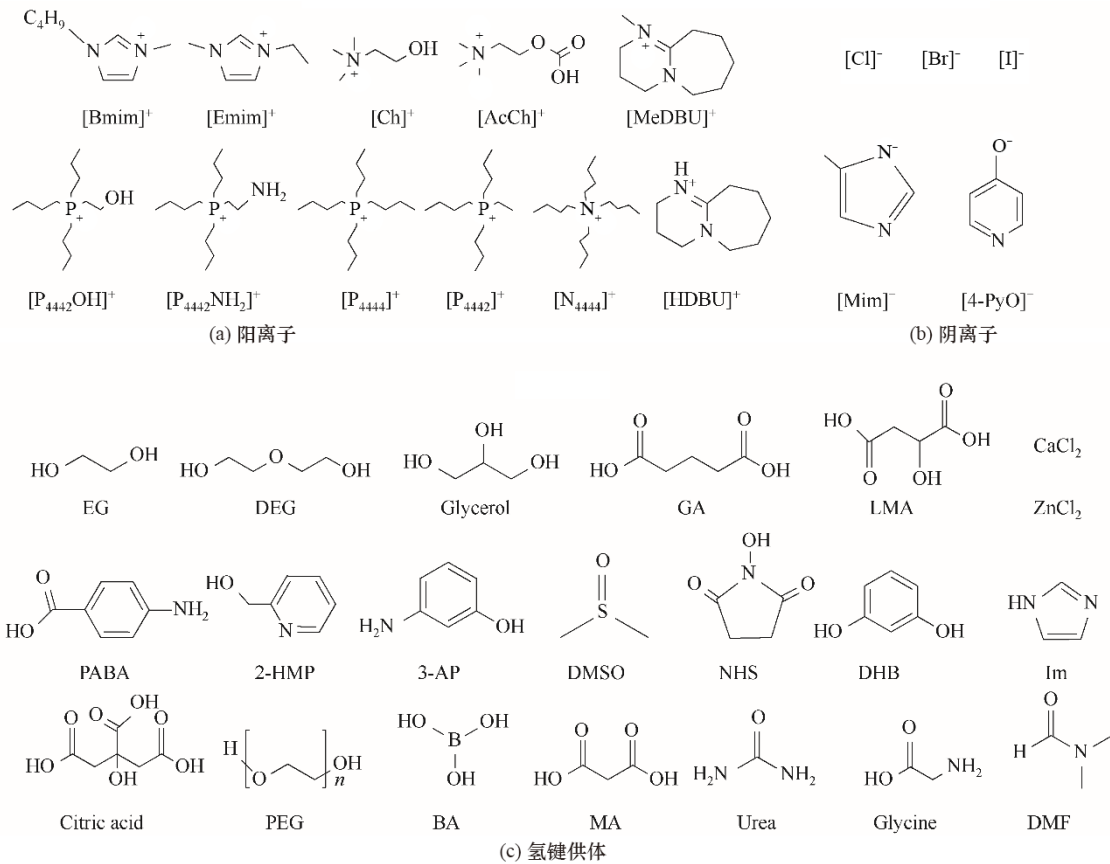


图 2 典型氢键受体和氢键供体的分子结构

Fig.2 Molecular structures of the typical HBA and HBD

(图 1)。利用催化剂通过热化学方式将 CO<sub>2</sub> 转化成为有价值化学品的方法操作简单方便、对设备要求不高、适用于工业环境。电化学还原 (ERCO<sub>2</sub>) 转化 CO<sub>2</sub> 的方法反应条件温和,易于调控,操作简单,无须 H<sub>2</sub> 作为反应原料,容易实现规模化应用。CO<sub>2</sub> 生物催化指的是通过生物质及其衍生物实现 CO<sub>2</sub> 的转化,具有环境友好、绿色经济等特点。本文系统地总结了应用于 CO<sub>2</sub> 转化的 iDES 的结构(图 2),分析了 iDES 在 CO<sub>2</sub> 转化中的作用机理、影响催化效率的因素等,并且展望了 iDES 在 CO<sub>2</sub> 利用领域的发展前景。

## 1 热催化转化 CO<sub>2</sub>

以 iDES 作为催化剂/溶剂通过热化学方式将 CO<sub>2</sub> 转化成高附加值的化学品的方法操作简单方便、对设备要求不高、适用于工业环境,并得到了广泛研究。CO<sub>2</sub> 的热催化产物一般有环状碳酸酯、CaCO<sub>3</sub>、氨基甲酸盐等。

### 1.1 CO<sub>2</sub> 转化为环状碳酸酯

环状碳酸酯是一类具有很高工业价值的化工产品,具有良好的生物降解性、溶解性等物理化学性能。如今,环状碳酸酯已被广泛用作清洁剂的极性溶剂、聚合材料的单体、化学品中间体、锂离子电池电解质。环状碳酸酯的合成一般有以下几种方法:①二醇与 CO<sub>2</sub> 的环化;②烯烃的氧化羰基化;③二醇与脲的环化反应;④环氧化物与 CO<sub>2</sub> 的环加成。其中由 CO<sub>2</sub> 与环氧化物合成环状碳酸酯是一个非常非常重要的反应。由 CO<sub>2</sub> 合成环状碳酸酯一般有以下三种机理:第一,先活化底物再活化 CO<sub>2</sub>;第二,底物与 CO<sub>2</sub> 同时活化;第三,先活化 CO<sub>2</sub> 再活化底物。然而,目前以离子型低共熔溶剂作为催化剂催化环加成反应主要集中在前两种,第三种机理尚未见报道。

1.1.1 底物先活化开环再与 CO<sub>2</sub> 反应 底物先活化再与 CO<sub>2</sub> 反应这个机理较为普遍,一般路径是 HBD 与底物形成氢键从而活化底物,进而卤素阴离子进攻环氧化物,将活化的底物开环,然后与 CO<sub>2</sub> 发生环加成反应,从而生成环状碳酸酯产品。常见卤素

阴离子有  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ ，常用的 HBD 一般是醇类、氨基酸、酰胺类化合物，而常用的  $\text{CO}_2$  环加成反应底物一般是环氧丙烷(PO)、环氧氯丙烷等。

2007年, Zhu等<sup>[44]</sup>报道了分子筛负载氯化胆碱/尿素 $[[\text{Ch}][\text{Cl}]/\text{Urea} (1:2)]$ 的非均相催化剂用于催化  $\text{CO}_2$  与 PO 的环加成反应, 发现  $[\text{Ch}][\text{Cl}]$  和 Urea 具有协同催化作用, 在  $110^\circ\text{C}$  下反应 10 h 得到 99% 的产率。Liu等<sup>[45]</sup>在室温条件下, 以 1-乙基-3-甲基咪唑碘盐  $[\text{Emim}][\text{I}]$  和间苯二酚 ( $m\text{-DHB}$ ) 分别作为 HBA 和 HBD, 合成了新型咪唑盐类低共熔溶剂, 进行了  $\text{CO}_2$  与氧化苯乙烯的环加成反应。实验表明, 优化后的  $[\text{Emim}][\text{I}]/m\text{-DHB} (2:1)$  在室温和 0.1 MPa  $\text{CO}_2$  压力、无助催化剂及金属和溶剂的条件下, 具有良好的催化活性, 环状碳酸酯产率为 90%。文中提出了  $m\text{-DHB}$  中的一  $\text{OH}$  和  $[\text{Emim}][\text{I}]$  中的 C2—H 的氢键对环氧化物的多位点协同反应机理(图3): ① 环氧化物通过 C2—H 和 —OH 基团经由氢键活化,  $\text{CO}_2$  被 DES 物理吸附(步骤 I); ② 同时, 环氧化物的空间位阻较小的  $\beta\text{-C}$  原子受到  $\text{I}^-$  的亲核攻击, 然后环氧化物开环并形成氧阴离子中间体(步骤 II); ③ 随后, 在中间体和吸附的  $\text{CO}_2$  之间发生亲核加成, 产生新的烷基碳酸根阴离子(步骤 III); ④ 最后, 分子内

环闭合步骤(步骤 IV)得到环状碳酸酯产品和再生的催化剂。

Cui等<sup>[46]</sup>在温和的条件下制备了几种磷基功能 DES 作为合成环状碳酸酯的催化剂。研究表明, 在  $60^\circ\text{C}$ 、0.8 MPa  $\text{CO}_2$  下反应 4 h, 以  $[\text{P}_{4442}\text{NH}_2][\text{Br}]/\text{DEG} (1:3)$  为催化剂, 碳酸丙烯酯(PC)的产率为 96%。此外, DES 催化剂可以通过简单的溶剂萃取法回收, 5 个循环后 PC 产率没有明显下降。机理研究表明,  $[\text{P}_{4442}\text{NH}_2][\text{Br}]$  上的一  $\text{NH}_2$  基团和 DEG 上的一  $\text{OH}$  基团都可以与 PO 形成氢键, 从而诱导 C—O 键的极化。随后,  $\text{Br}^-$  亲核攻击较少取代的环氧化物, 打开 PO 环。最后, 引入活性  $\text{CO}_2$ , 并封闭碳酸酯中间体形成环状碳酸酯, 同时释放催化剂用于下一循环。Yang等<sup>[47]</sup>通过合成  $[\text{AcCh}][\text{Br}]/\text{LMA} (2:1)$  实现了在  $80^\circ\text{C}$ 、0.1 MPa  $\text{CO}_2$  下 2 h 快速固定  $\text{CO}_2$  为环状碳酸酯, 得到 98% 的产率和  $>99\%$  的选择性。He等<sup>[48]</sup>以生物质为原料, 开发了具有多个活性中心的低共熔溶剂, 作为  $\text{CO}_2$  和环氧化物化学转化为环状碳酸盐的绿色介质。证明了  $[\text{Ch}][\text{I}]/\text{Citric acid} (2:1)$  是一种高效的催化介质, 在  $70^\circ\text{C}$ 、0.5 MPa  $\text{CO}_2$ 、3 h、无添加剂条件下, PC 收率为 98%, 选择性为 99%。Yang等<sup>[49]</sup>使用质子离子液体和胺设计出了  $[\text{DBUH}][\text{Br}]/\text{DEA} (2:1)$ ,

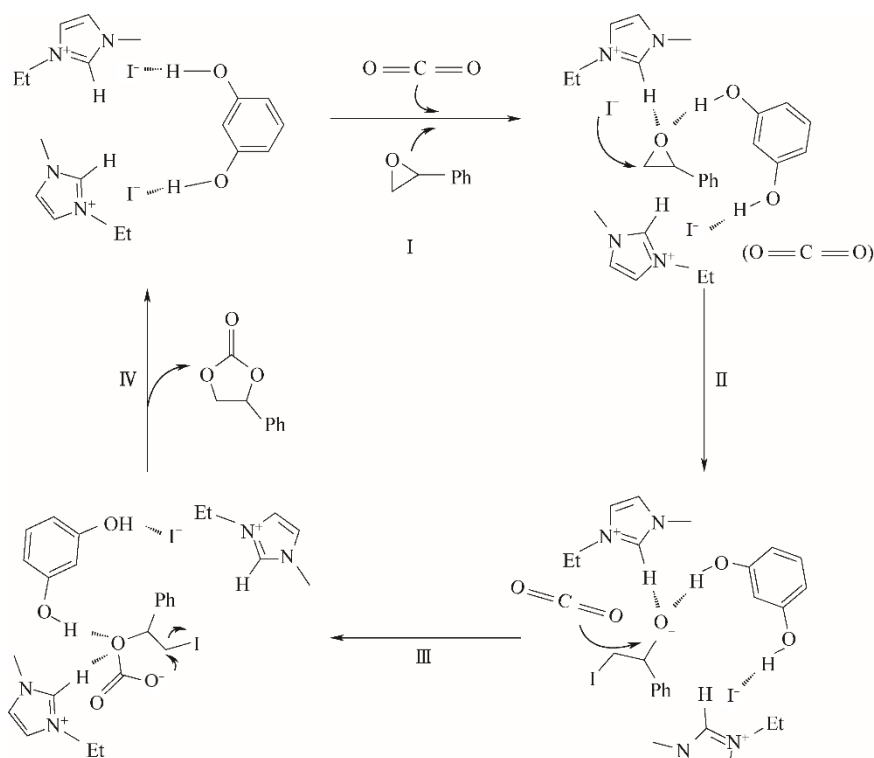


图3  $[\text{Emim}][\text{I}]/m\text{-DHB} (2:1)$  催化转化环氧化物的机理图<sup>[45]</sup>

Fig.3 Mechanism diagram of  $[\text{Emim}][\text{I}]/m\text{-DHB} (2:1)$  catalytic conversion of epoxy compounds<sup>[45]</sup>

在常温常压、不加任何溶剂和添加剂的情况下对  $\text{CO}_2$  转化为环状碳酸酯具有 99% 的产率和 99% 的选择性。Wu 等<sup>[50]</sup>制备以 PEG 为 HBD 的  $[\text{Ch}][\text{Cl}]/\text{PEG}_{200}$ 、 $[\text{Ch}][\text{Cl}]/\text{PEG}_{400}$ 、 $[\text{Ch}][\text{Cl}]/\text{PEG}_{600}$  和  $[\text{Ch}][\text{Cl}]/\text{PEG}_{1000}$ ，探究了它们对于 PO 的催化活性。实验结果表明，在  $150^\circ\text{C}$ 、 $0.8\text{ MPa}$   $\text{CO}_2$  条件下，反应 5 h 之后， $[\text{Ch}][\text{Cl}]/\text{PEG}_{200}$  (1:2) 对 PO 的转化率为 99.1%，具有高可回收性和稳定性。根据实验结果，提出如下反应机理：①  $[\text{Ch}][\text{Cl}]$  上的羟基通过氢键激活 PO， $\text{CO}_2$  被  $\text{PEG}_{200}$  吸附；②  $\text{Cl}^-$  亲核攻击位阻最小的碳使 PO 开环，生成醇盐负离子；③ 醇盐负离子进攻被吸附的  $\text{CO}_2$  生成碳酸盐；④ 通过分子内环化生成 PC，而  $[\text{Ch}][\text{Cl}]/\text{PEG}_{200}$  得到再生。随后，Liu 等<sup>[51]</sup>合成了一种新型 *N*-羟基琥珀酰亚胺 (NHS) DES，将  $\text{CO}_2$  转化为环状碳酸酯。 $[\text{Ch}][\text{I}]/\text{NHS}$  (1:2) 在  $30^\circ\text{C}$ 、 $1.0\text{ MPa}$   $\text{CO}_2$ 、无金属及助催化剂和溶剂的情况下，PC 产率为 96%。 $[\text{Ch}][\text{I}]/\text{NHS}$  的催化活性，主要源自  $[\text{Ch}][\text{I}]$  上的  $\text{I}^-$  与 NHS 的羟基之间存在的协同作用。NHS 上的羟基首先通过氢键与环氧化物中的氧结合，导致环氧化物的活化；然后，亲核的卤素阴离子攻击位阻较小的碳原子，形成一个开环的氧阴离子中间体，并且体系的羟基稳定了该中间体；接着氧阴离子中间体与  $\text{CO}_2$  相互作用生成新的碳酸盐化合物；最后通过自发的分子内闭环反应生成环状碳酸酯并使低共熔离子液体催化剂再生。

除了二元体系的 iDES 之外，三元体系的 iDES 也被应用于  $\text{CO}_2$  转化。Wang 等<sup>[52]</sup>以  $\text{CO}_2$  和 PO 为原料，用 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐/戊二酸/硼酸 ( $[\text{Bmim}][\text{Cl}]/\text{GA}/\text{BA}$ ) 体系催化生成环状碳酸酯。结果表明，当温度为  $70^\circ\text{C}$ ， $\text{CO}_2$  压力为  $0.8\text{ MPa}$ ， $[\text{Bmim}][\text{Cl}]/\text{GA}/\text{BA}$  体系的摩尔比为 7:1:1 时，反应 7 h 后，PC 产率为 98.3%。 $[\text{Bmim}][\text{Cl}]/\text{GA}/\text{BA}$  对于 PO 的活化机理为：环氧化物被 GA、BA 上的羟基和环氧化物上的氧组成的氢键激活；环氧化物上的小位阻  $\beta$ -C 原子受到  $\text{Cl}^-$  进攻而开环，形成氧阴离子中间体；中间产物与  $\text{CO}_2$  相互作用，形成新的碳酸烷基化合物；最后生成环状碳酸酯，同时催化剂得到再生。

1.1.2 底物与  $\text{CO}_2$  同时活化 除了先活化底物再与  $\text{CO}_2$  反应这个机理之外，也有研究表明，底物和  $\text{CO}_2$  可以在 iDES 中的 HBA 和 HBD 协同作用下同时活化，离子型 HBA 对环氧化物进行亲核进攻开环，HBD 与  $\text{CO}_2$  发生化学反应生成氨基甲酸酯等中间体使  $\text{CO}_2$  得到活化，然后二者相互结合得到环加成

产物。

Sheng 等<sup>[53]</sup>研究了  $[\text{Ch}][\text{Br}]$  和咪唑 (Im) 组成的 iDES 在无溶剂和无添加剂的条件下，可以将取代的环氧化物转化为相应的环状碳酸酯。机理研究表明，DES 的高催化活性是源自 HBD 和 HBA 之间的协同催化作用，即卤素开环活化底物，同时 HBD 活化  $\text{CO}_2$ 。具体地 (图 4)， $[\text{Ch}][\text{Br}]$  与环氧化物分子之间的氢键作用首先促进  $[\text{Br}^-]$  对环氧化物的亲核进攻，然后开环形成醇盐中间体，其中  $[\text{Ch}][\text{Br}]$  与咪唑之间的氢键作用提高了  $[\text{Br}^-]$  的亲核反应性，Im 可活化  $\text{CO}_2$ 。然后，醇盐中间体与  $\text{Im}-\text{CO}_2$  加合物反应并进行环化以形成环状碳酸酯并再生催化剂。

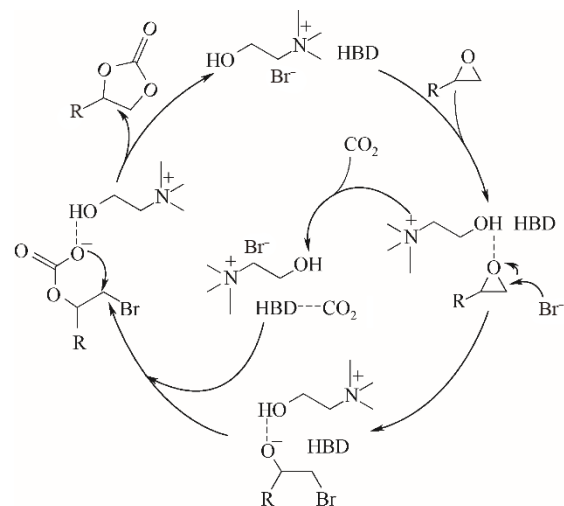


图 4  $[\text{Ch}][\text{Br}]/\text{Im}$  (2:1) 催化转化环氧化物的可能机理<sup>[53]</sup>  
Fig.4 Possible mechanism of the cycloaddition of  $\text{CO}_2$  epoxide catalyzed by  $[\text{Ch}][\text{Br}]/\text{Im}$  (2:1)<sup>[53]</sup>

Liu 等<sup>[54]</sup>以季磷盐四丁基溴化磷/3-氨基苯酚 ( $[\text{P}_{4444}][\text{Br}]/3\text{-AP}$ ) 作为催化剂，考察了它的活性。在  $80^\circ\text{C}$ 、 $1.0\text{ MPa}$   $\text{CO}_2$  条件下可以使得得到 PC 的产率为 96%；在室温下，PC 的产率可达 95%。 $[\text{P}_{4444}][\text{Br}]/3\text{-AP}$  不仅催化活性好，而且适用范围广，可以催化多种环氧化物的转化。利用 FT-IR 和  $^{13}\text{C}$  NMR 对  $[\text{P}_{4444}][\text{Br}]/3\text{-AP}$  吸收  $\text{CO}_2$  前后进行了检测以及利用  $^1\text{H}$  NMR 对  $[\text{P}_{4444}][\text{Br}]/3\text{-AP}$  体系中加入 PO 前后进行了测定，分析得出  $[\text{P}_{4444}][\text{Br}]/3\text{-AP}$  化学固定  $\text{CO}_2$  的机理：通过  $\text{I}^-$  亲核进攻位阻较小的碳原子开环，生成氧阴离子中间体； $\text{CO}_2$  被氨基活化生成氨基甲酸酯阴离子，氧阴离子中间体进一步和氨基甲酸酯阴离子反应，最终得到环状碳酸酯。

除了氨基可以与  $\text{CO}_2$  作用活化生成氨基甲酸酯之外，吡啶上存在 N 原子，也可以用于  $\text{CO}_2$  的活化。

Wang等<sup>[55]</sup>制备了一系列 $[N_{4444}][Cl]$ 、 $[N_{4444}][Br]$ 、 $[N_{4444}][I]$ 和2-HMP溶剂。实验结果表明, $[N_{4444}][I]$ 和2-HMP形成的离子型低共熔溶剂催化活性最好。在常温常压下就可以使 $CO_2$ 转化为环状碳酸酯, $[N_{4444}][I]/2$ -HMP在六次循环测试中活性几乎没有损失。 $[N_{4444}][I]/2$ -HMP催化 $CO_2$ 的机理和上述的机理类似,2-HMP上的羟基和氮原子分别活化PO和 $CO_2$ , $\Gamma$ 亲核进攻PO使其开环,羟基稳定醇盐负阴离子,最后生成环状碳酸酯。

1.1.3 不同DES催化 $CO_2$  表1总结了以PO为 $CO_2$ 环加成反应底物,采用不同iDES在不同条件下得到的环加成反应产物环状碳酸酯的产率。总的研究表明,较高的反应温度大大缩短了反应时间,环状碳酸酯的产率也较高; $CO_2$ 压力对产物的产率影响不大;具有吸电子取代基和较小空间位阻的环氧化物更容易与 $CO_2$ 发生偶联反应。对于环氧环己烯等环氧化物,由于空间位阻较大,限制了其开环反应和随后的 $CO_2$ 插入步骤,产物收率仅为19%。一般地,iDES催化剂的循环性能会有所下降。在iDES组分中HBA和HBD的协同作用下,底物活化与 $CO_2$ 活化同时进行,大大缩短了反应时间、降低了反应温度、提高了催化效率。

## 1.2 $CO_2$ 转化为氨基甲酸盐

除了环状碳酸酯外,氨基甲酸酯在药物、农用

化学品和染料中得到了广泛应用,其以 $CO_2$ 作为碳源由胺转化得到氨基甲酸酯。Inaloo等<sup>[56]</sup>设计并开发了一种基于DES的绿色环保溶剂/催化剂体系 $[Ch][Cl]/ZnCl_2$ (1:2),用于胺、卤代烷、 $CO_2$ 三组分偶联合成氨基甲酸酯。研究表明, $[Ch][Cl]/ZnCl_2$ (1:2)具有高稳定性,并且经过5次循环而没有显著的活性损失。反应的可能机理如图5所示: $[Ch][Cl]$ 的—OH基团在常温下能与 $CO_2$ 反应生成碳酸烷基盐,碳酸二烷基酯的羰基被 $[Ch][Cl]/ZnCl_2$ (1:2)活化,随后被胺或苯胺吸收,从而得到氨基甲酸酯衍生物,同时再生 $[Ch][Cl]/ZnCl_2$ (1:2)。

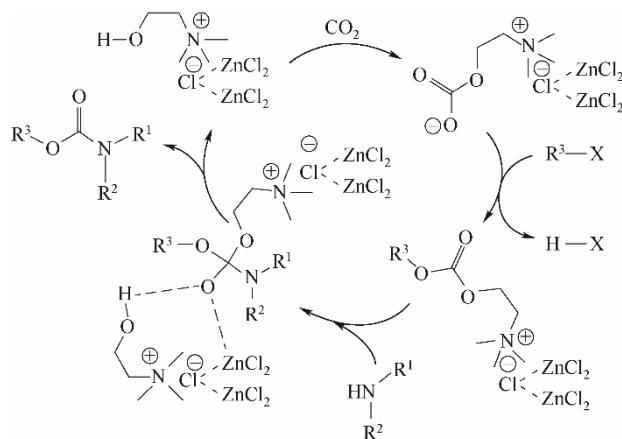


图5  $CO_2$ 转化为氨基甲酸盐机理<sup>[56]</sup>

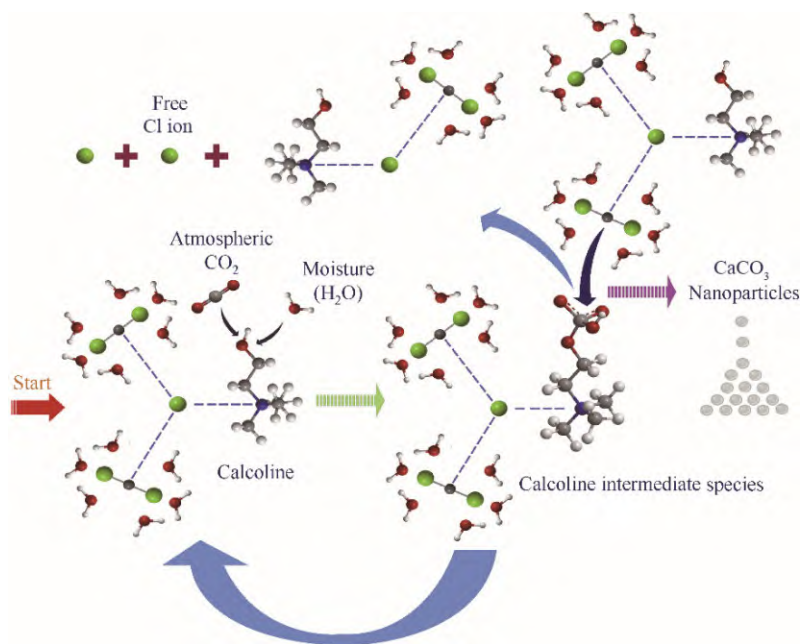
Fig.5 The proposed mechanism for  $CO_2$  conversion into carbamates<sup>[56]</sup>

表1 离子液体基低共熔溶剂转化 $CO_2$

Tabel 1  $CO_2$  conversion by ionic liquid-based deep eutectic solvents

DES	底物	$P_{CO_2}/MPa$	温度/ $^{\circ}C$	时间/h	产率 <sup>①</sup> /%	文献
$[Ch][Cl]/Urea$ (1:2)	PO	—	110	10	99	[44]
$[Emim][I]/m-DHB$ (2:1)	PO	0.1	RT	6	90(79)	[45]
$[P_{4442}NH_2][Br]/DEG$ (1:3)	PO	0.8	60	4	96(94)	[46]
$[AcCh][Br]/LMA$ (2:1)	PO	0.1	80	2	98(96)	[47]
$[Ch][I]/Citric\ acid$ (2:1)	PO	0.5	70	3	98	[48]
$[DBUH][Br]/DEA$ (2:1)	PO	0.1	RT	48	97	[49]
$[Ch][Cl]/PEG_{200}$ (1:2)	PO	0.8	150	5	99.1	[50]
$[Ch][I]/NHS$ (1:2)	PO	1.0	30	10	96	[51]
$[Bmim][Cl]/GA/BA$ (7:1:1)	PO	0.8	70	7	98.3(82.1)	[52]
$[Ch][Br]/Im$ (2:1)	PO	1.0	100	4	97(97)	[53]
$[P_{4444}][Br]/3-AP$ (1:2)	PO	1.0	80	1	96(90)	[54]
	环氧氯丙烷	1.0	80	1	99	
	丁基环氧丙烷	1.0	80	1	89	
	环氧苯乙烷	1.0	80	1	87	
	环氧环己烯	1.0	80	1	19	
$[N_{4444}][I]/2-HMP$ (1:1)	PO	0.1	25	20	97	[55]

① 括号内数据为五次循环后的产物产率。

图6 在DES中CaCl<sub>2</sub>捕获CO<sub>2</sub>并将其转化为纳米CaCO<sub>3</sub>的机制<sup>[57]</sup>Fig.6 The proposed mechanism of CO<sub>2</sub> capture and conversion into nano CaCO<sub>3</sub> by CaCl<sub>2</sub> in DES<sup>[57]</sup>

### 1.3 催化转化生成纳米CaCO<sub>3</sub>

除了上述两种产物,CO<sub>2</sub>还能在iDES作用下生成纳米CaCO<sub>3</sub>。Karimi等<sup>[57]</sup>采用[Ch][Cl]/CaCl<sub>2</sub>在50℃直接接触空气与CO<sub>2</sub>反应得到产率为6.2 mg/ml的方解石(CaCO<sub>3</sub>)纳米颗粒,但再循环时产率降低了22.6%。研究表明,CaCl<sub>2</sub>在CO<sub>2</sub>捕获-转化中同时起三个作用:①CO<sub>2</sub>吸附和溶剂化;②将溶解的CO<sub>2</sub>转化成碳酸钙沉积物;③将碳酸钙晶体和颗粒的生长控制在纳米范围内。如图6所示,DES可通过形成钙碱中间物质增加CO<sub>2</sub>吸收,且[Ch][Cl]的羟基充当弱碱与碳酸氢根离子相互作用,形成复合物。然后中间体进一步与DES的另一组分CaCl<sub>2</sub>反应,产生CaCO<sub>3</sub>沉积物。该机理中,随着反应的进行,CaCl<sub>2</sub>在DES中的比例逐渐降低,改变了DES的组成。显然,该DES体系需要重新加入CaCl<sub>2</sub>才可以再生。

### 1.4 催化转化生成喹唑啉二酮

喹唑啉-2,4(1*H*,3*H*)-二酮类化合物是一类具有多种生物和药理活性的重要化合物。CO<sub>2</sub>可以与氨基苯甲腈原子经济地合成喹唑啉二酮。然而,其原有合成路线存在原料有毒、反应条件苛刻、副产物和废水等缺点。最近,Cui等<sup>[58]</sup>通过调节DES的结构,开发了一种在温和条件下通过含有吡啶酚阴离子的功能iDES作为绿色溶剂、吸附剂、催化剂有效捕获和转化CO<sub>2</sub>为喹唑啉-2,4(1*H*,3*H*)-二酮的策略。

研究表明,在温和条件和25%的[N<sub>2222</sub>][4-PyO]/DMSO(1:4)作为溶剂和催化剂条件下,经“同时CO<sub>2</sub>活化和底物活化”的反应机制(图7),喹唑啉-2,4(1*H*,3*H*)-二酮类化合物的分离收率可达97.1%。首先,[N<sub>2222</sub>][4-PyO]/DMSO(1:4)体系能活化CO<sub>2</sub>,形成氨基甲酸根或碳酸根阴离子作为活性CO<sub>2</sub>物种。同时,该iDES还可以通过氢键活化底物2-氨基苯甲腈,形成带负电荷的活性氨基—HN<sup>-</sup>。随后,高碱性—HN<sup>-</sup>亲核攻击活性CO<sub>2</sub>物种,形成氨基甲酸酯中间体。氨基甲酸酯中间体经分子内亲核环化反应转化为环状碳酸酯中间体,进而发生分子内氢迁移及断键重排,得到喹唑啉-2,4(1*H*,3*H*)-二酮类化合物。

## 2 电催化转化CO<sub>2</sub>

除了CO<sub>2</sub>捕集以及通过化学催化、生物酶催化等过程催化转化CO<sub>2</sub>为高附加值化学品之外,将CO<sub>2</sub>电化学还原(electrochemical reduction of CO<sub>2</sub>, ERCO<sub>2</sub>)也受到广泛关注。ERCO<sub>2</sub>是由CO<sub>2</sub>气体、固体催化剂和液体电解质组成的三相反应,即通过控制电压实现CO<sub>2</sub>在电极表面的还原,反应条件温和、易于调控,不需H<sub>2</sub>作为反应原料,容易实现规模化应用。在此过程中,电解质的选择极大影响了电化学效率。尽管水性介质可作为电解质,但转化效率会受到CO<sub>2</sub>在水中的低溶解度的限制。因此,选择

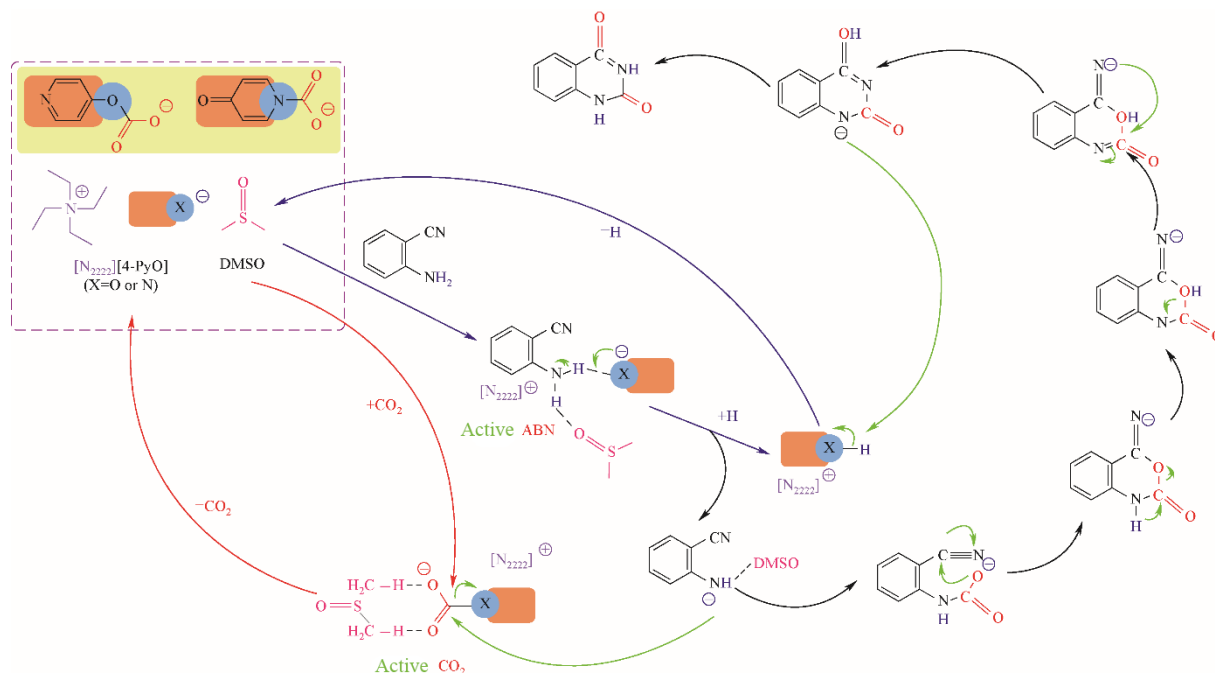


图7 [N<sub>2222</sub>][4-PyO]/DMSO (1:4) 催化CO<sub>2</sub>与2-氨基苯甲腈反应的可能机理<sup>[58]</sup>

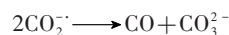
Fig.7 Possible reaction mechanism of CO<sub>2</sub> with 2-aminobenzonitrile using [N<sub>2222</sub>][4-PyO]/DMSO (1:4) as the catalyst<sup>[58]</sup>

具有更高CO<sub>2</sub>溶解度的介质以提高效率成为潜在的替代方案。基于高CO<sub>2</sub>溶解度,iDES正成为ERCO<sub>2</sub>的特异性溶剂。然而,关于iDES中CO<sub>2</sub>的捕获和电化学转化的机理尚待深入研究。

### 2.1 DES作为电解质直接参与CO<sub>2</sub>转化反应

使用iDES([Ch][Cl]/EG)作为电解质可实现CO<sub>2</sub>捕获和电化学还原。Imteyaz等<sup>[59]</sup>报道了使用Ag作为工作电极(催化剂)和DES作为ERCO<sub>2</sub>的促进剂(或助催化剂)和介质,催化CO<sub>2</sub>还原为CO,具有较高的法拉第效率(78%)。CO是在非水介质中在金属工作电极如In、Zn、Sn、Au、Hg、Pb和Pt处的CO<sub>2</sub>的

电化学还原中产生的,随后CO<sub>2</sub><sup>-•</sup>自由基发生歧化:



基于CO<sub>2</sub>在[Ch][Cl]/EG中Au电极上的电化学还原的假设,文中提出了三种可能途径(图8):①CO<sub>2</sub><sup>-•</sup>自由基在Au电极表面发生二聚反应生成草酸盐;②CO<sub>2</sub><sup>-•</sup>自由基与吸附在电极表面的胆碱阳离子配位,CO<sub>2</sub><sup>-•</sup>自由基转化为CO并从电极表面解吸;③在DES存在下,胆碱阳离子稳定CO<sub>2</sub><sup>-•</sup>自由基并防止其二聚化。实验结果表明,通过机理②得到产物CO的法拉第效率高。

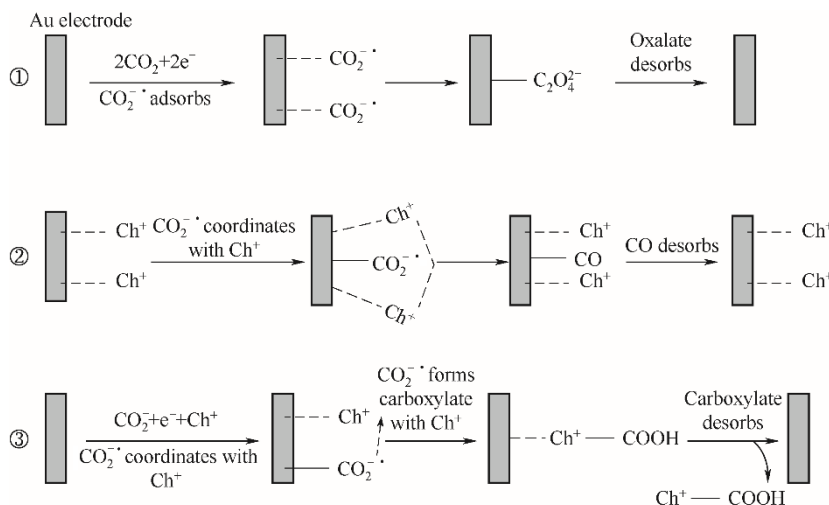


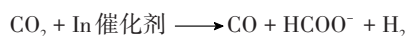
图8 以iDES为电解质,CO<sub>2</sub>在Au上发生反应的机理<sup>[59]</sup>

Fig.8 Proposed mechanism of reactions taking place at Au electrode in iDES as electrolyte<sup>[59]</sup>



## 2.2 DES 作为溶剂间接参与 CO<sub>2</sub> 转化反应

除了直接参与电化学反应,也能利用DES溶解性能好这一特点间接参与电化学反应。铟(In)是一种有多种技术应用的金属,如半导体元件、平板显示器和太阳能电池。从水溶液中电沉积In会导致大量H<sub>2</sub>析出,且该工艺的效率很低,沉积层的结构、形貌、稳定性会受到气体析出的影响。iDES中电化学沉积In可以作为替代方法。iDES作为电沉积电解质的应用具有许多优点:金属盐的溶解能力强、电化学窗口比水溶液宽等。一般地,在In电极上的ERCO<sub>2</sub>主要生成甲酸盐,且具有高法拉第效率。Bohlen等<sup>[60]</sup>报道了在Cu、Pt和碳表面上用DES电沉积In的研究,以Cu和Cu上的In为电催化剂,制备了ERCO<sub>2</sub>甲酸盐:



将[Ch][Cl]/EG (1:2)在铜和碳上电沉积In作为制备ERCO<sub>2</sub>的催化剂,应用于CO<sub>2</sub>还原制甲酸盐。In的负载量和表面粗糙度对最终涂层的催化活性有影响。铜片上的In镀层生成甲酸铁的比例为72.48%。研究表明,76.39 mmol/L的In-GDL甲酸盐浓度生成速率[0.183 mmol/(cm<sup>2</sup>·h)]显著高于In-GDL。从DES中电沉积制备In催化剂可以扩展到其他金属,增加从ERCO<sub>2</sub>中可能产生的产物范围。

## 3 生物基DES催化转化CO<sub>2</sub>

除了热催化转化CO<sub>2</sub>,利用生物基DES将CO<sub>2</sub>高效固定的生物转化也是一种很有前景的方法。CO<sub>2</sub>生物催化一般指的是通过生物质及其衍生物实现CO<sub>2</sub>的高效转化,具有环境友好、绿色经济的优点,但是其对于工作条件较为苛刻。生物催化作用条件温和,基本上在常温、中性和水相等环境中完成,而且有独特、高效的底物选择性以及环境友好性。但同时,生物催化剂在反应介质中往往不稳定,目前可用于工业化应用的生物催化剂很少且开发周期长。DES为此难题提供了一个新的解决方案。

### 3.1 DES 作为生物酶“模拟物”水合固定 CO<sub>2</sub> 为 CaCO<sub>3</sub>

尽管碳酸酐酶(carbonic anhydrase, CA)对于CO<sub>2</sub>转化具有优异的性能,但由于热和化学不稳定性、对pH和温度的高敏感性以及高成本等因素,CA的实际应用受到限制。模拟CA不仅可以克服天然CA的缺点,而且具有高稳定性、可控结构、低成本的优点。由于天然CA的活性位点(图9)主要是通过

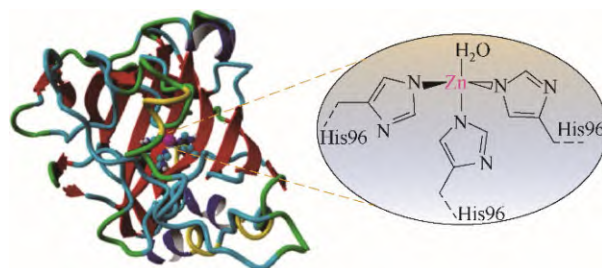


图9 天然CA结构和活性中心<sup>[61]</sup>

Fig.9 Structure and active center of natural CA<sup>[61]</sup>

Zn<sup>2+</sup>与三个组氨酸分子形成配位而合成的,因此唑类或其衍生物可被广泛用作组氨酸的替代配体,并通过Zn<sup>2+</sup>与唑类或其衍生物配位来合成模拟CA。然而,现有合成过程非常复杂、条件苛刻、配体昂贵,因此Zhang等<sup>[61]</sup>以组氨酸为关键组分,通过直接混合氯化锌(ZnCl<sub>2</sub>)、组氨酸(His)和甘油(Gly)合成了稳定的液态模拟CA——ZnHisGly,并研究了模拟CA在CO<sub>2</sub>水合转化中的应用。结果表明,ZnHisGly用作CO<sub>2</sub>转化的模拟催化剂而非CO<sub>2</sub>捕获剂。模拟CA在水溶液中水合CO<sub>2</sub>产生HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>和H<sup>+</sup>,导致pH下降,HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>可以通过与过量的CaCl<sub>2</sub>反应作为CaCO<sub>3</sub>沉淀而被固定。

### 3.2 DES 生物基DES固定CO<sub>2</sub>为环状碳酸酯

iDES不仅保留了离子液体的物理化学性质,而且具有原料易得、成本低、环境友好、化学稳定性好等优点。然而,DES难以与产物分离。理想的解决方案是使用可再生和可生物降解的材料作为载体,负载DES作为绿色和高效的CO<sub>2</sub>化学转化催化剂。

3.2.1 木质素负载DES固定CO<sub>2</sub>为环状碳酸酯 氢键在CO<sub>2</sub>化学固定成环状碳酸酯中起着重要作用。因此,将羟基、羧基、氨基等官能团引入非均相催化剂的载体上,可以有效地提高环加成反应效率。木质素是地球上一种含量丰富、可生物降解、可再生的天然高分子。它是无定形结构,含有大量的酚羟基,并且可以进一步化学改性。木质素基功能材料具有生物相容性、无毒、可降解等优点,在生物吸附剂、热固性聚合物等领域得到了广泛的应用。Xiong等<sup>[62]</sup>通过[Ch][Cl]与对氨基苯甲酸(PABA)及其衍生物的酸碱作用制备了一系列木质素改性的基于低共熔溶剂的多相催化剂,在温和的条件下催化CO<sub>2</sub>与环氧化合物的环加成反应。研究表明,木质素-[Ch][Cl]-PABA在1.0 MPa CO<sub>2</sub>下,环氧化合物的环加成反应具有高催化活性、较高选择性,优于均相DES催化体系。木质素-[Ch][Cl]-PABA环加成反应

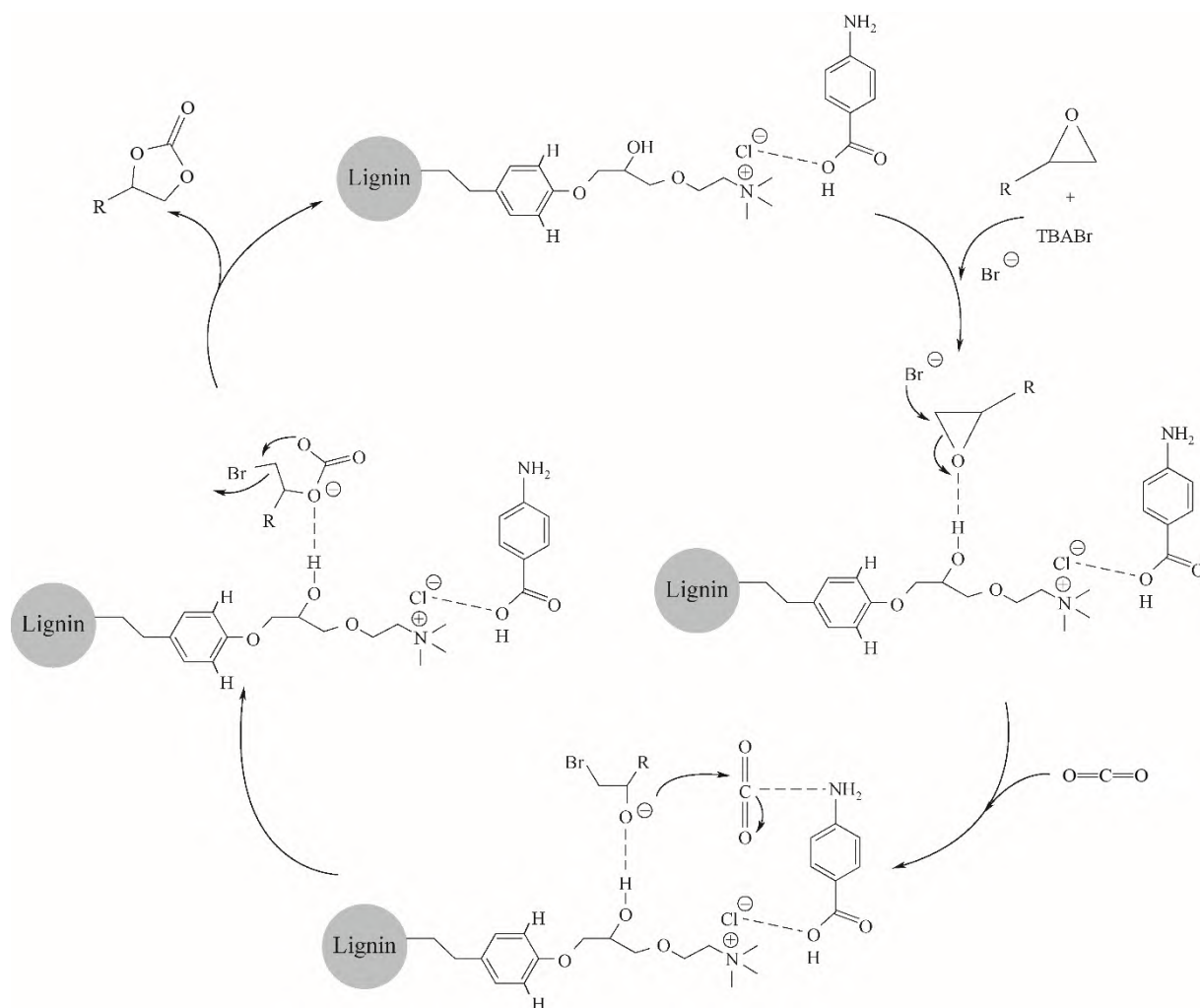


图10 木质素-[Ch][Cl]-PABA和四丁基溴化铵(TBABr)协同催化 $\text{CO}_2$ 化学固定的反应机理<sup>[62]</sup>

Fig.10 A plausible reaction mechanism for  $\text{CO}_2$  chemical fixation with epoxide co-catalyzed by lignin-[Ch][Cl]-PABA and TBABr<sup>[62]</sup>

稳定,5次循环后收率仍有84%。可能机理如图10所示:①环氧化物环上的氧原子与木质素-[Ch][Cl]-PABA表面的一OH基团形成氢键,亲核试剂四丁基溴化铵(TBABr)的 $\text{Br}^-$ 攻击环氧化物的 $\beta\text{-C}$ 原子;②木质素-[Ch][Cl]-PABA表面 $\text{-NH}_2$ 基团活化的 $\text{CO}_2$ 插入开环中间体中形成相应的碳酸盐中间体;③分子内闭环释放 $\text{Br}^-$ 及产物环状碳酸酯和木质素-[Ch][Cl]-PABA催化剂。研究表明,在无溶剂条件下,木质素-[Ch][Cl]-PABA表面的一OH和 $\text{-NH}_2$ 基团对环加成反应有非常重要的作用。

3.2.2 DES协助壳聚糖原位合成金属酞菁固定 $\text{CO}_2$ 为环状碳酸酯 甲基酞菁(MPc)由于其在成本、制备、化学和热稳定性方面的优势,已被用于染料、合成太阳能电池、光动力疗法、催化剂等重要化工领域。壳聚糖是一种由甲壳素制备的生物聚合物,其具备良好的化学稳定性、生物相容性、可官能化氨

基、有机溶剂不溶性,可作为许多反应中的多相催化剂的载体。Boroujeni等<sup>[63]</sup>报道了在壳聚糖上利用[Ch][Cl]/Urea(2:1)DES原位合成MPc的新策略。在此基础上,研究了MPc负载催化剂催化 $\text{CO}_2$ 合成环状碳酸酯的催化活性。研究表明,CuPc@CS/TBABr在 $80^\circ\text{C}$ 、 $0.1\text{ MPa CO}_2$ 、4 h下催化环状碳酸酯的产率为95%。

### 3.3 天然低共熔溶剂促进 $\text{CO}_2$ 电酶转化制甲醇

为了实现能源的可持续发展,将 $\text{CO}_2$ 转化为高价值的化学品或燃料(例如甲醇)是缓解气候问题和促进资源再循环的理想策略。电酶法转化 $\text{CO}_2$ 为其利用提供了一个很有前途的解决方案,但转化率和效率不理想。为此,Zhang等<sup>[64]</sup>开发了四种具有良好生物相容性的天然低共熔溶剂(natural deep eutectic solvents, NADES),并将其用作 $\text{CO}_2$ 电酶转化的共电解质。结果表明,与传统的缓冲液相比,丝

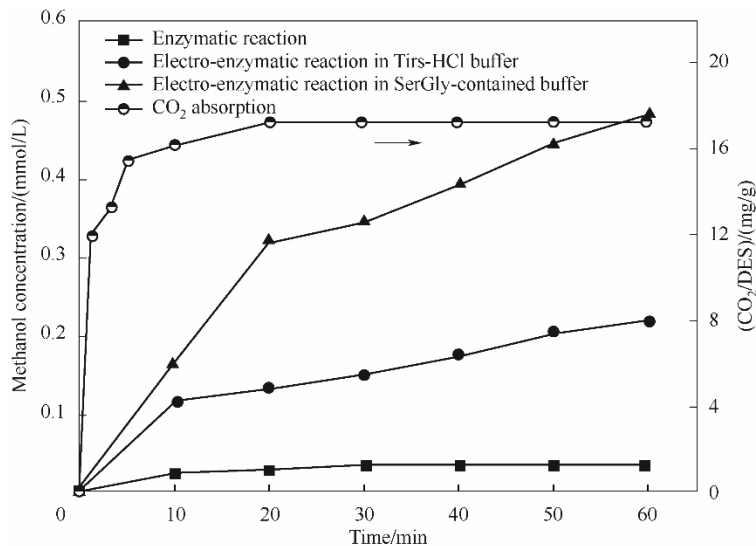


图 11 不同条件下的电酶法生产甲醇反应及含盐溶液中 CO<sub>2</sub> 浓度<sup>[64]</sup>

Fig.11 Electro-enzymatic reaction for methanol production under different conditions and the CO<sub>2</sub> concentration in the SerGly-contained solution<sup>[64]</sup>

氨酸-甘氨酸(SerGly)基溶液具有更高的 CO<sub>2</sub> 溶解度和更高的电催化活性(图 11)。将 SerGly 应用于 CO<sub>2</sub> 电酶转化反应中,增强了 CO<sub>2</sub> 的电酶转化的过程效率,产物甲醇的产率比在 0.22 mmol/L 三氯化氢缓冲液中提高了 2 倍,比对照反应提高了 16 倍,在酶催化、电催化和 CO<sub>2</sub> 捕获研究领域具有很好的应用前景。

#### 4 总结与展望

本文主要对 iDES 在 CO<sub>2</sub> 转化方面的研究进行了系统总结,分析了在 iDES 作用下,通过热催化、电催化、生物催化等方式固定 CO<sub>2</sub> 为环状碳酸酯、氨基甲酸盐、甲醇、CO、CaCO<sub>3</sub> 等产物的机理,着重探讨了 iDES 结构、温度、压力等影响 CO<sub>2</sub> 环加成反应生成环状碳酸酯产率的因素。对于 iDES 作为催化剂,当 iDES 中存在卤素阴离子和羟基(氨基)时,其具有优越的催化活性。在 CO<sub>2</sub> 环加成反应中,带有吸电子取代基和小位阻的环氧化物更容易和 CO<sub>2</sub> 偶联生成环状碳酸酯。

与 IL 和 DES 相比,iDES 是一类兼具 IL 和 DES 特点的易生物降解、易制备、低毒性的高效 CO<sub>2</sub> 吸收剂和催化剂。iDES 作为一种新型的绿色溶剂,对于其应用于 CO<sub>2</sub> 转化的研究仍然处于一个不断上升阶段,后续可以在以下几方面开展工作。

(1) 烟气中 CO<sub>2</sub> 的含量低,目前大多数工艺集中于富集后处理,能耗较高、工艺复杂,故未来可设计

开发针对 CO<sub>2</sub> 的直接捕集与转化的 iDES。同时,烟气中存在 SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、H<sub>2</sub>O 等多种组分,可以设计特异性 iDES 以提高选择性<sup>[65-66]</sup>。iDES 可以用来吸收 SO<sub>2</sub><sup>[67-69]</sup>、H<sub>2</sub>S<sup>[70]</sup>、NH<sub>3</sub><sup>[71-73]</sup> 等气体,未来可以通过将特定的功能基团引入 iDES 结构中,调节其与气体分子间作用力,增强吸收选择性<sup>[74-76]</sup>。

(2) CO<sub>2</sub> 转化反应中,目前文献中所报道的反应底物大多为环氧化物,反应底物种类单一。其他底物,如丙炔醇及其衍生物<sup>[77-78]</sup>、丙炔胺及其衍生物<sup>[79-80]</sup>、2-氨基苯腈<sup>[81-82]</sup>、邻苯二胺<sup>[83]</sup>、2-氨基噻吩<sup>[83]</sup>,在一定条件下,亦可以与 CO<sub>2</sub> 结合分别转变成相应的烷基环状碳酸酯、恶唑烷酮、噻唑啉-2,4(1H,3H)二酮、苯并咪唑酮、苯并噻唑啉。因此,未来可以通过调节 iDES 结构,实现上述催化转化,由 CO<sub>2</sub> 得到更加丰富的精细化学品。

(3) 涉及的 iDES 催化剂多为均相催化剂,不便于催化剂与产物的分离,因此基于 iDES 的非均相催化剂有待被开发。iDES 可以负载或者嫁接在某种载体(硅胶<sup>[84-85]</sup>、分子筛<sup>[86-87]</sup>、MOF<sup>[88]</sup>、TiO<sub>2</sub><sup>[89]</sup>)上形成固体杂化材料,也可以通过聚合反应形成聚 iDES 的方式来吸收或转化 CO<sub>2</sub>。例如,Li 等<sup>[90]</sup>报道了由硬聚(氯化胆碱/丙烯酰胺)和柔聚(氯化胆碱/丙烯酸)片段通过光引发共聚组成机械强度高、自愈合、透明聚合物材料。鉴于此,未来基于 iDES 的聚合材料或者负载材料应用于 CO<sub>2</sub> 的吸收转化会有进一步发展。

## 参考文献

- [1] Rochelle G T. Amine scrubbing for CO<sub>2</sub> capture[J]. *Science*, 2009, **325**(5948): 1652–1654.
- [2] Tlili A, Frogneux X, Blondiaux E, et al. Creating added value with a waste: methylation of amines with CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, **53**(10): 2543–2545.
- [3] Zhang Z J, Yao Z Z, Xiang S C, et al. Perspective of microporous metal–organic frameworks for CO<sub>2</sub> capture and separation[J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, **7**(9): 2868–2899.
- [4] Kirchner B, Intemann B. Catch the carbon dioxide[J]. *Nature Chemistry*, 2016, **8**(5): 401–402.
- [5] Sanz-Pérez E S, Murdock C R, Didas S A, et al. Direct capture of CO<sub>2</sub> from ambient air[J]. *Chemical Reviews*, 2016, **116**(19): 11840–11876.
- [6] Markewitz P, Kuckshinrichs W, Leitner W, et al. Worldwide innovations in the development of carbon capture technologies and the utilization of CO<sub>2</sub>[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, **5**(6): 7281–7305.
- [7] Kenarsari S D, Yang D L, Jiang G D, et al. Review of recent advances in carbon dioxide separation and capture[J]. *RSC Advances*, 2013, **3**(45): 22739–22773.
- [8] Xiong D Z, Cui G K, Wang J J, et al. Reversible hydrophobic–hydrophilic transition of ionic liquids driven by carbon dioxide[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, **54**(25): 7265–7269.
- [9] Wang C M, Guo Y, Zhu X, et al. Highly efficient CO<sub>2</sub> capture by tunable alkanolamine–based ionic liquids with multidentate cation coordination[J]. *Chemical Communications*, 2012, **48**(52): 6526–6528.
- [10] Luo X Y, Guo Y, Ding F, et al. Significant improvements in CO<sub>2</sub> capture by pyridine–containing anion–functionalized ionic liquids through multiple–site cooperative interactions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, **53**(27): 7053–7057.
- [11] Cui G K, Wang J J, Zhang S J. Active chemisorption sites in functionalized ionic liquids for carbon capture[J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, **45**(15): 4307–4339.
- [12] Chen K H, Lin W J, Yu X N, et al. Designing of anion–functionalized ionic liquids for efficient capture of SO<sub>2</sub> from flue gas[J]. *AIChE Journal*, 2015, **61**(6): 2028–2034.
- [13] Cui G K, Zheng J J, Luo X Y, et al. Tuning anion–functionalized ionic liquids for improved SO<sub>2</sub> capture[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, **52**(40): 10620–10624.
- [14] Wang C M, Zheng J J, Cui G K, et al. Highly efficient SO<sub>2</sub> capture through tuning the interaction between anion–functionalized ionic liquids and SO<sub>2</sub>[J]. *Chemical Communications*, 2013, **49**(12): 1166–1168.
- [15] Huang K, Chen Y L, Zhang X M, et al. SO<sub>2</sub> absorption in acid salt ionic liquids/sulfolane binary mixtures: experimental study and thermodynamic analysis[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, **237**: 478–486.
- [16] Cui G K, Zhang F T, Zhou X Y, et al. Acylamido–based anion–functionalized ionic liquids for efficient SO<sub>2</sub> capture through multiple–site interactions[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2015, **3**(9): 2264–2270.
- [17] Huang K, Cai D N, Chen Y L, et al. Thermodynamic validation of 1–alkyl–3–methylimidazolium carboxylates as task–specific ionic liquids for H<sub>2</sub>S absorption [J]. *AIChE Journal*, 2013, **59**(6): 2227–2235.
- [18] Huang K, Cai D N, Chen Y L, et al. Dual lewis base functionalization of ionic liquids for highly efficient and selective capture of H<sub>2</sub>S[J]. *ChemPlusChem*, 2014, **79**(2): 241–249.
- [19] Zheng W T, Wu D S, Feng X, et al. Low viscous protic ionic liquids functionalized with multiple Lewis base for highly efficient capture of H<sub>2</sub>S[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, **263**: 209–217.
- [20] Huang K, Zhang J Y, Hu X B, et al. Absorption of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> in aqueous solutions of tertiary–amine functionalized protic ionic liquids[J]. *Energy & Fuels*, 2017, **31**(12): 14060–14069.
- [21] Guo B, Duan E H, Zhong Y F, et al. Absorption and oxidation of H<sub>2</sub>S in caprolactam tetrabutyl ammonium bromide ionic liquid[J]. *Energy & Fuels*, 2011, **25**(1): 159–161.
- [22] Huang K, Zhang X M, Hu X B, et al. Hydrophobic protic ionic liquids tethered with tertiary amine group for highly efficient and selective absorption of H<sub>2</sub>S from CO<sub>2</sub>[J]. *AIChE Journal*, 2016, **62**(12): 4480–4490.
- [23] Cao N N, Gan L, Xiao Q X, et al. Highly efficient and reversible nitric oxide capture by functionalized ionic liquids through multiple–site absorption[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, **8**(7): 2990–2995.
- [24] Duan E H, Guo B, Zhang D D, et al. Absorption of NO and NO<sub>2</sub> in caprolactam tetrabutyl ammonium halide ionic liquids[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2011, **61**(12): 1393–1397.
- [25] Revelli A L, Mutelet F, Jaubert J N. Reducing of nitrous oxide emissions using ionic liquids[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010, **114**(24): 8199–8206.
- [26] Tao D J, Chen F F, Tian Z Q, et al. Highly efficient carbon monoxide capture by carbanion–functionalized ionic liquids through C–site interactions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, **56**(24): 6843–6847.
- [27] Huang H Y, Padin J, Yang R T. Comparison of  $\pi$ –complexations of ethylene and carbon monoxide with Cu<sup>+</sup> and Ag<sup>+</sup>[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1999, **38**(7): 2720–2725.
- [28] Liu Y M, Tian Z Q, Qu F, et al. Tuning ion–pair interaction in cuprous–based protic ionic liquids for significantly improved CO capture[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, **7**(13): 11894–11900.
- [29] Li Z J, Zhang X P, Dong H F, et al. Efficient absorption of ammonia with hydroxyl–functionalized ionic liquids[J]. *RSC Advances*, 2015, **5**(99): 81362–81370.
- [30] Shang D W, Bai L, Zeng S J, et al. Enhanced NH<sub>3</sub> capture by imidazolium–based protic ionic liquids with different anions and cation substituents[J]. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 2018, **93**(5): 1228–1236.
- [31] Shang D W, Zhang X P, Zeng S J, et al. Protic ionic liquid [Bim][NTf<sub>2</sub>] with strong hydrogen bond donating ability for highly efficient ammonia absorption[J]. *Green Chemistry*, 2017, **19**(4): 937–945.
- [32] Li P F, Shang D, Tu W H, et al. NH<sub>3</sub> absorption performance and reversible absorption mechanisms of protic ionic liquids with six–membered *N*–heterocyclic cations[J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, **248**: 117087.

- [33] Vekariya R L. A review of ionic liquids: applications towards catalytic organic transformations[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, **227**: 44–60.
- [34] Huddleston J G, Willauer H D, Swatoski R P, et al. Room temperature ionic liquids as novel media for ‘clean’ liquid–liquid extraction[J]. *Chemical Communications*, 1998(16): 1765–1766.
- [35] Egorova K S, Gordeev E G, Ananikov V P. Biological activity of ionic liquids and their application in pharmaceuticals and medicine [J]. *Chemical Reviews*, 2017, **117**(10): 7132–7189.
- [36] Sun W Z, Wang M C, Zhang Y Q, et al. Protic vs aprotic ionic liquid for CO<sub>2</sub> fixation: a simulation study[J]. *Green Energy & Environment*, 2020, **5**(2): 183–194.
- [37] Bi K L, Xu B H, Ding W L, et al. Mechanism of CO<sub>2</sub> reduction in carbonylation reaction promoted by ionic liquid additives: a computational and experimental study[J]. *Green Energy & Environment*, 2023, **8**(1): 296–307.
- [38] Xu Y S, Zhang R N, Zhou Y, et al. Tuning ionic liquid-based functional deep eutectic solvents and other functional mixtures for CO<sub>2</sub> capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **463**: 142298.
- [39] 阮佳伟, 叶香珠, 陈立芳, 等. 离子液体和低共熔溶剂催化二氧化碳合成有机碳酸酯的研究进展[J]. *化工进展*, 2022, **41**(3): 1176–1186.
- Ruan J W, Ye X Z, Chen L F, et al. Recent progress in synthesis of organic carbonates from carbon dioxide catalyzed by ionic liquids and deep eutectic solvents[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2022, **41**(3): 1176–1186.
- [40] 徐奕莎, 崔国凯, 葛春亮, 等. 低共熔溶剂在 CO<sub>2</sub> 捕集分离中的应用[J]. *能源环境保护*, 2021, **35**(6): 10–17.
- Xu Y S, Cui G K, Ge C L, et al. Deep eutectic solvents for CO<sub>2</sub> capture and separation[J]. *Energy Environmental Protection*, 2021, **35**(6): 10–17.
- [41] Wang Y, Hou Y C, Wu W Z, et al. Roles of a hydrogen bond donor and a hydrogen bond acceptor in the extraction of toluene from *n*-heptane using deep eutectic solvents[J]. *Green Chemistry*, 2016, **18**(10): 3089–3097.
- [42] Krishnan A, Gopinath K P, Vo D V N, et al. Ionic liquids, deep eutectic solvents and liquid polymers as green solvents in carbon capture technologies: a review[J]. *Environmental Chemistry Letters*, 2020, **18**(6): 2031–2054.
- [43] Aissaoui T, Alnashef I, Qureshi U, et al. Potential applications of deep eutectic solvents in natural gas sweetening for CO<sub>2</sub> capture [J]. *Reviews in Chemical Engineering*, 2017, **33**: 523–550.
- [44] Zhu A L, Jiang T, Han B X, et al. Supported choline chloride/urea as a heterogeneous catalyst for chemical fixation of carbon dioxide to cyclic carbonates[J]. *Green Chemistry*, 2007, **9**(2): 169–172.
- [45] Liu Y, Cao Z, Zhou Z, et al. Imidazolium-based deep eutectic solvents as multifunctional catalysts for multisite synergistic activation of epoxides and ambient synthesis of cyclic carbonates [J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2021, **53**: 101717.
- [46] Cui Y Y, Wang X K, Dong L, et al. Tunable and functional phosphonium-based deep eutectic solvents for synthesizing of cyclic carbonates from CO<sub>2</sub> and epoxides under mild conditions[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2023, **70**: 102442.
- [47] Yang X Q, Liu Z M, Chen P, et al. Effective synthesis of cyclic carbonates from CO<sub>2</sub> and epoxides catalyzed by acetylcholine bromide-based deep eutectic solvents[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2022, **58**: 101936.
- [48] He L A, Zhang W W, Yang Y F, et al. Novel biomass-derived deep eutectic solvents promoted cycloaddition of CO<sub>2</sub> with epoxides under mild and additive-free conditions[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2021, **54**: 101750.
- [49] Yang X Q, Zou Q Z, Zhao T X, et al. Deep eutectic solvents as efficient catalysts for fixation of CO<sub>2</sub> to cyclic carbonates at ambient temperature and pressure through synergetic catalysis[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, **9**(31): 10437–10443.
- [50] Wu K, Su T, Hao D M, et al. Choline chloride-based deep eutectic solvents for efficient cycloaddition of CO<sub>2</sub> with propylene oxide[J]. *Chemical Communications*, 2018, **54**(69): 9579–9582.
- [51] Liu F S, Gu Y Q, Zhao P H, et al. *N*-hydroxysuccinimide based deep eutectic catalysts as a promising platform for conversion of CO<sub>2</sub> into cyclic carbonates at ambient temperature[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2019, **33**: 419–426.
- [52] Wang S, Zhu Z G, Hao D M, et al. Synthesis cyclic carbonates with BmimCl-based ternary deep eutectic solvents system[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2020, **40**: 101250.
- [53] Sheng T, Ou J L, Zhao T X, et al. Efficient fixation of CO<sub>2</sub> into cyclic carbonate catalyzed by choline bromide/imidazole derivatives-based deep eutectic solvents[J]. *Molecular Catalysis*, 2023, **536**: 112907.
- [54] Liu F S, Gu Y Q, Xin H, et al. Multifunctional phosphonium-based deep eutectic ionic liquids: insights into simultaneous activation of CO<sub>2</sub> and epoxide and their subsequent cycloaddition [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, **7**(19): 16674–16681.
- [55] Wang L, Zhang G Y, Kodama K, et al. An efficient metal- and solvent-free organocatalytic system for chemical fixation of CO<sub>2</sub> into cyclic carbonates under mild conditions[J]. *Green Chemistry*, 2016, **18**(5): 1229–1233.
- [56] Inaloo I D, Majnooni S. Carbon dioxide utilization in the efficient synthesis of carbamates by deep eutectic solvents (DES) as green and attractive solvent/catalyst systems[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, **43**(28): 11275–11281.
- [57] Karimi M, Jodaei A, Khajvandi A, et al. *In-situ* capture and conversion of atmospheric CO<sub>2</sub> into nano-CaCO<sub>3</sub> using a novel pathway based on deep eutectic choline chloride-calcium chloride [J]. *Journal of Environmental Management*, 2018, **206**: 516–522.
- [58] Cui G K, Xu Y S, Hu D Q, et al. Tuning functional ionic deep eutectic solvents as green sorbents and catalysts for highly efficient capture and transformation of CO<sub>2</sub> to quinazoline-2, 4 (1*H*, 3*H*)-dione and its derivatives[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **469**: 143991.
- [59] Imteyaz S, Suresh C M, Kausar T, et al. Carbon dioxide capture and its electrochemical reduction study in deep eutectic solvent (DES) *via* experimental and molecular simulation approaches[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2023, **68**: 102349.
- [60] Bohlen B, Wastl D, Radomski J, et al. Electrochemical CO<sub>2</sub> reduction to formate on indium catalysts prepared by electrodeposition in deep eutectic solvents[J]. *Electrochemistry Communications*, 2020, **110**: 106597.
- [61] Zhang Z B, Li F F, Nie Y, et al. Zinc-based deep eutectic solvent—an efficient carbonic anhydrase mimic for CO<sub>2</sub> hydration and

- conversion[J]. Separation and Purification Technology, 2021, **27**(6): 119446.
- [62] Xiong X Q, Zhang H, Lai S L, et al. Lignin modified by deep eutectic solvents as green, reusable, and bio-based catalysts for efficient chemical fixation of CO<sub>2</sub>[J]. Reactive and Functional Polymers, 2020, **149**: 104502.
- [63] Boroujeni M B, Laeini M S, Nazeri M T, et al. A novel and green *in situ* strategy for the synthesis of metallophthalocyanines on chitosan and investigation their catalytic activity in the CO<sub>2</sub> fixation[J]. Catalysis Letters, 2019, **149**(8): 2089–2097.
- [64] Zhang Z B, Wang H, Nie Y, et al. Natural deep eutectic solvents enhanced electro-enzymatic conversion of CO<sub>2</sub> to methanol[J]. Frontiers in Chemistry, 2022, **10**: 894106.
- [65] Cui G K, Zhao N, Wang J J, et al. Computer-assisted design of imidazolate-based ionic liquids for improving sulfur dioxide capture, carbon dioxide capture, and sulfur dioxide/carbon dioxide selectivity[J]. Chemistry—an Asian Journal, 2017, **12**(21): 2863–2872.
- [66] Wang L Y, Xu Y L, Li Z D, et al. CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>S/CO<sub>2</sub> selectivity by ionic liquids in natural gas sweetening[J]. Energy & Fuels, 2018, **32**(1): 10–23.
- [67] Yang D Z, Han Y L, Qi H B, et al. Efficient absorption of SO<sub>2</sub> by EmimCl-EG deep eutectic solvents[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017, **5**(8): 6382–6386.
- [68] Zhao T X, Liang J, Zhang Y T, et al. Unexpectedly efficient SO<sub>2</sub> capture and conversion to sulfur in novel imidazole-based deep eutectic solvents[J]. Chemical Communications, 2018, **54**(65): 8964–8967.
- [69] Long G C, Yang C L, Yang X Q, et al. Bisazole-based deep eutectic solvents for efficient SO<sub>2</sub> absorption and conversion without any additives[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, **8**(7): 2608–2613.
- [70] Wu H Y, Shen M Y, Chen X C, et al. New absorbents for hydrogen sulfide: deep eutectic solvents of tetrabutylammonium bromide/carboxylic acids and choline chloride/carboxylic acids[J]. Separation and Purification Technology, 2019, **224**: 281–289.
- [71] Zhong F Y, Zhou L S, Shen J A, et al. Rational design of azole-based deep eutectic solvents for highly efficient and reversible capture of ammonia[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, **7**(16): 14170–14179.
- [72] Cao Y K, Zhang X P, Zeng S J, et al. Protic ionic liquid-based deep eutectic solvents with multiple hydrogen bonding sites for efficient absorption of NH<sub>3</sub>[J]. AIChE Journal, 2020, **66**(8): 16253–16261.
- [73] Jiang W J, Zhong F Y, Zhou L S, et al. Chemical dual-site capture of NH<sub>3</sub> by unprecedentedly low-viscosity deep eutectic solvents [J]. Chemical Communications, 2020, **56**(16): 2399–2402.
- [74] Patiño J, Gutiérrez M C, Carriazo D, et al. Deep eutectic assisted synthesis of carbon adsorbents highly suitable for low-pressure separation of CO<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> gas mixtures[J]. Energy & Environmental Science, 2012, **5**(9): 8699–8707.
- [75] Liu F J, Chen W, Mi J X, et al. Thermodynamic and molecular insights into the absorption of H<sub>2</sub>S, CO<sub>2</sub>, and CH<sub>4</sub> in choline chloride plus urea mixtures[J]. AIChE Journal, 2019, **65**(5): e16574.
- [76] Shi M Z, Xiong W J, Tu Z H, et al. Task-specific deep eutectic solvents for the highly efficient and selective separation of H<sub>2</sub>S[J]. Separation and Purification Technology, 2021, **27**(6): 119357.
- [77] Hu J Y, Liu H Z, Han B X. Basic ionic liquids promoted chemical transformation of CO<sub>2</sub> to organic carbonates[J]. Science China Chemistry, 2018, **61**(12): 1486–1493.
- [78] Chen K H, Shi G L, Zhang W D, et al. Computer-assisted design of ionic liquids for efficient synthesis of 3(2*H*)-furanones: a domino reaction triggered by CO<sub>2</sub>[J]. Journal of the American Chemical Society, 2016, **138**(43): 14198–14201.
- [79] Hu J Y, Ma J, Zhu Q G, et al. Transformation of atmospheric CO<sub>2</sub> catalyzed by protic ionic liquids: efficient synthesis of 2-oxazolidinones[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, **54**(18): 5399–5403.
- [80] Hu J Y, Ma J, Zhang Z F, et al. A route to convert CO<sub>2</sub>: synthesis of 3, 4, 5-trisubstituted oxazolones[J]. Green Chemistry, 2015, **17**(2): 1219–1225.
- [81] Shi G L, Chen K H, Wang Y T, et al. Highly efficient synthesis of quinazoline-2,4(1*H*,3*H*)-diones from CO<sub>2</sub> by hydroxyl functionalized aprotic ionic liquids[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2018, **6**(5): 5760–5765.
- [82] Zhao Y F, Yu B, Yang Z Z, et al. A protic ionic liquid catalyzes CO<sub>2</sub> conversion at atmospheric pressure and room temperature: synthesis of quinazoline-2, 4(1*H*, 3*H*) -diones[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, **53**(23): 5922–5925.
- [83] Zhao Y F, Wu Y Y, Yuan G F, et al. Azole-anion-based aprotic ionic liquids: functional solvents for atmospheric CO<sub>2</sub> transformation into various heterocyclic compounds[J]. Chemistry—an Asian Journal, 2016, **11**(19): 2735–2740.
- [84] Xue C F, Feng L, Zhang Q, et al. High and fast carbon dioxide capture of hydroxypyridine-based ionogel depending on pore structure of mesoporous silica vesicle in the simulated flue gas[J]. International Journal of Greenhouse Gas Control, 2019, **84**: 111–120.
- [85] Hiremath V, Jadhav A H, Lee H, et al. Highly reversible CO<sub>2</sub> capture using amino acid functionalized ionic liquids immobilized on mesoporous silica[J]. Chemical Engineering Journal, 2016, **287**: 602–617.
- [86] Cheng J, Li Y N, Hu L Q, et al. CO<sub>2</sub> adsorption performance of ionic liquid [P<sub>66614</sub>][2-Op] loaded onto molecular sieve MCM-41 compared to pure ionic liquid in biohythane/pure CO<sub>2</sub> atmospheres [J]. Energy & Fuels, 2016, **30**(4): 3251–3256.
- [87] Cheng J, Li Y N, Hu L Q, et al. CO<sub>2</sub> absorption and diffusion in ionic liquid [P<sub>66614</sub>][Triz] modified molecular sieves SBA-15 with various pore lengths[J]. Fuel Processing Technology, 2018, **172**: 216–224.
- [88] 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.
- [89] Wu N H, Ji X Y, Xie W L, et al. Confinement phenomenon effect on the CO<sub>2</sub> absorption working capacity in ionic liquids immobilized into porous solid supports[J]. Langmuir, 2017, **33**(42): 11719–11726.
- [90] Li R A, Zhang K L, Chen G X, et al. Stiff, self-healable, transparent polymers with synergetic hydrogen bonding interactions[J]. Chemistry of Materials, 2021, **33**(13): 5189–5196.