

# 离子液体/金属-有机骨架复合材料制备方法、理论计算及应用研究进展



分享本文

文桂林, 李莹\*, 张红星, 肖安山

(中石化青岛安全工程研究院 化学品安全控制国家重点实验室, 青岛 266101)

**摘要:** 金属-有机骨架(MOF)是一种多孔、高比表面积的新型纳米材料。离子液体(IL)具有稳定性好、功能可设计的特点,将IL负载到MOF的孔中,实现离子液体和MOF材料的有效组合,开发新型功能化复合多孔材料,有利于充分发挥两种材料的优势。本文主要介绍IL/MOF复合材料合成方法、分子模拟及其应用的最新研究。总结目前IL/MOF复合材料研究中存在的问题和机遇,并展望了IL/MOF复合材料的发展方向。

**关键词:** 金属-有机骨架(MOF); 离子液体; 复合材料; 相互作用; 应用前景

**中图分类号:** TB331 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2021)02-0298-17

## Research progress on synthesis, theoretical calculation and application of ionic liquid/Metal-organic framework composites

WEN Guilin, LI Ying\*, ZHANG Hongxing, XIAO Anshan

(SINOPEC Qingdao Research Institute of Safety Engineering, State Key Laboratory of Safety and Control for Chemicals, Qingdao 266101, China)

**Abstract:** Metal-organic framework (MOF) is a new type of nano-material with porous and high specific surface area. Ionic liquids (IL) are characterized by good stability and functional design. Loading IL into the pores of MOF to achieve an effective combination of ionic liquids and MOF materials to develop new composite materials is conducive to giving full play to the advantages of the two materials. This article mainly introduces the latest research on the synthesis methods, structural properties and applications of IL/MOF composites, summarizes the current problems and opportunities in the research of IL/MOF composite materials, and prospects the development direction of IL/MOF composite materials.

**Keywords:** metal-organic framework (MOF); ionic liquids; composite materials; interaction; application prospects

金属—有机骨架材料(MOF)是由金属中心与有机配体桥连形成的具有规则网络结构的纳米多孔材料,具有高比表面积、高孔隙率、孔径可调等特点,较其他多孔材料具有更广泛的应用前景,在吸附分离、催化剂、磁性和光学材料、小分子气体存储等领域均展示出较大的应用潜力。离子液体(IL)是一种由阴、阳离子组成的极性溶剂,具有稳定性高和环境友好的特点,而且IL能通过

改变阴、阳离子类型或离子所带基团实现功能化设计。近年来,将IL负载到MOF材料中合成新型IL/MOF复合材料的研究引起了众多学者的关注<sup>[1-5]</sup>。不同种类IL和MOF材料组合的IL/MOF复合材料之间物理化学性质及稳定性差异明显,各个国家和研究机构的科学家们探索了IL/MOF复合材料的设计合成方法及IL/MOF复合材料在不同方面的应用。

收稿日期: 2020-06-18; 录用日期: 2020-08-04; 网络首发时间: 2020-08-26 09:14:22

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200825.003>

基金项目: 国家自然科学基金(21701189)

通信作者: 李莹, 博士, 高级工程师, 研究方向为挥发性有机物吸附材料及安全功能材料 E-mail: [liyong.chemistry@outlook.com](mailto:liyong.chemistry@outlook.com)

**引用格式:** 文桂林, 李莹, 张红星, 等. 离子液体/金属-有机骨架复合材料制备方法、理论计算及应用研究进展 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(2): 298-314.  
WEN Guilin, LI Ying, ZHANG Hongxing, et al. Research progress on synthesis, theoretical calculation and application of ionic liquid/Metal-organic framework composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(2): 298-314(in Chinese).

## 1 IL/MOF 复合材料的制备方法

迄今为止,已开发了几种不同的制备 IL/MOF 复合材料方法(图 1),根据反应原理可分为 MOF 前体物质与 IL 在反应条件下的直接合成及 IL 对 MOF 材料的合成后改性。直接合成法(离子热合成)是最早被提出的 IL/MOF 复合材料的合成方法<sup>[6]</sup>,

之后研究者们又相继开发了几种通过 IL 与 MOF 孔壁之间相互作用将 IL 引入 MOF 结构中合成高性能 IL/MOF 复合材料的有效方法,如阳离子交换法<sup>[7]</sup>、金属取代法<sup>[8]</sup>、配体交换法<sup>[9]</sup>等将各种功能性金属和有机连接基引入结构的后合成修饰技术<sup>[10-11]</sup>。

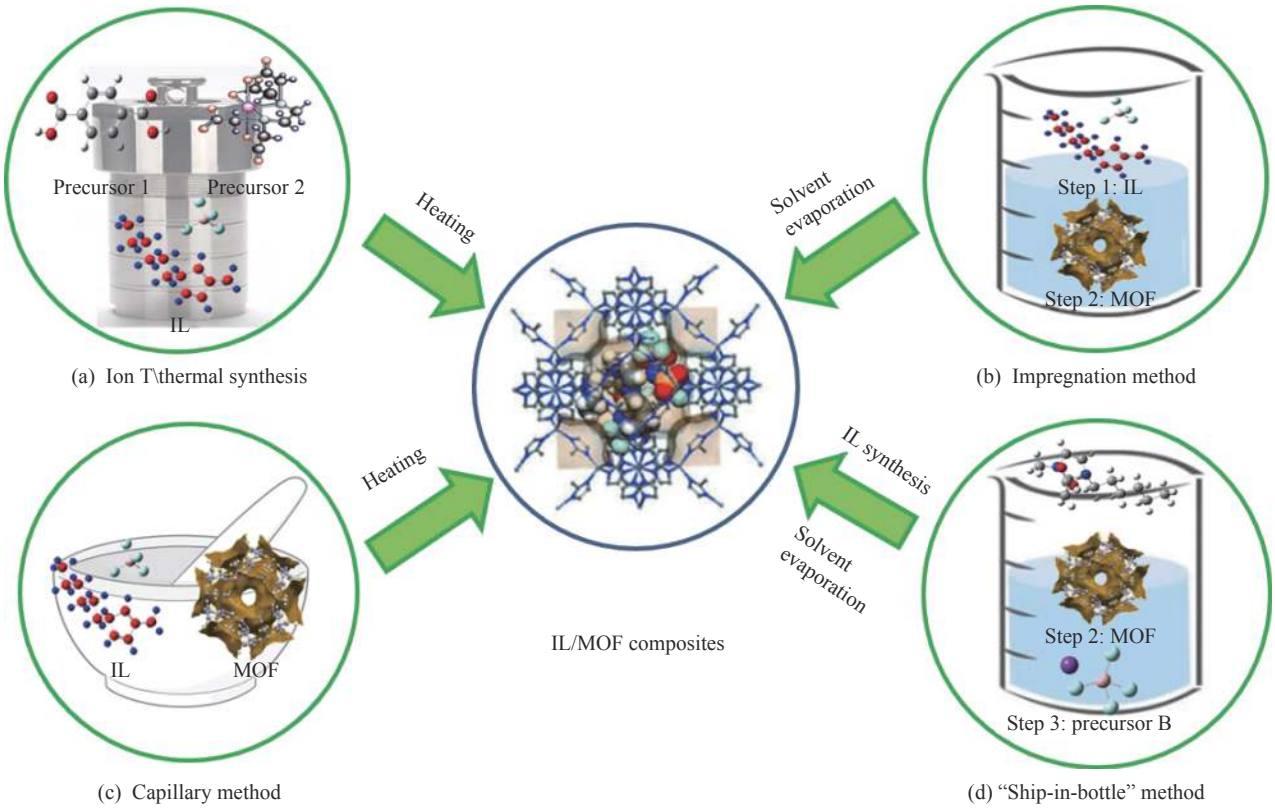


图 1 目前常用的几种离子液体/金属-有机骨架 (IL/MOF) 复合材料的合成方法

Fig. 1 Several commonly used synthesis methods of ionic liquid/metal-organic framework (IL/MOF) composite materials

### 1.1 离子热合成

离子热合成是 Russell E. Morris<sup>[6]</sup>首先提出的 IL/MOF 复合材料的合成方法。如图 1(a) 所示,在该方法中, IL 作为溶剂参与 MOF 材料的合成过程,一步合成 IL/MOF 复合材料。将 MOF 前体(无机金属盐和有机连接剂)完全溶解于 IL 溶剂中,并将该混合物置于封闭反应容器中,加热并保持在反应温度,充分反应后将体系冷却,结晶即得到 IL/MOF 复合材料,这种方法操作简单,但存在如下主要缺点:

#### (1) 复合结构中 IL 阳离子性质改变

离子热合成法制备的 IL/MOF 复合材料的 IL 阳离子表现出与自由 IL 不完全相同的特性<sup>[12]</sup>,这

可能是由于通过离子热合成法制备的 MOF 材料骨架带负电性,使 MOF 骨架与 IL 阳离子存在较强的主-客体相互作用,导致阳离子的性质发生一定变化。

#### (2) 合成失败率高

由于离子热合成反应对 MOF 和 IL 的结构性质都有严格的要求,使用热合成方法不仅要求 MOF 前体在 IL 中具有良好的溶解性,还须保证其与 IL 之间不发生化学反应。而 MOF 结构中包含多种官能团,在高温下 MOF 与 IL 间的化学反应活性会有所增加,因此在较高温度下 MOF 与 IL 之间可能发生某些不期望的配位反应,仅有限数量的 MOF 材料能通过热合成的方法合成 IL/MOF 复

合材料, 合成失败率高。

## 1.2 MOF 材料的合成后改性

由于离子热合成的适用范围有限, 研究者又开发了 MOF 材料合成后的 IL 改性方法以适应增长的 IL/MOF 复合材料的开发要求, 包括浸渍法、毛细管法和装瓶法等。

### 1.2.1 浸渍法

浸渍法是目前应用最多的 IL/MOF 复合材料合成方法, 首先需要将 IL 溶解于反应惰性的溶剂中, 再将 MOF 粉末与 IL 溶液混合, 经过数小时的搅拌获得均匀稳定的混合物, 之后将惰性溶剂挥发即可获得 IL/MOF 复合材料的粉末, 见图 1(b)。浸渍法是目前应用最广泛的 IL/MOF 合成方法<sup>[13-22]</sup>, 但是浸渍法对溶剂的要求较严格, 当在同一种 IL/MOF 材料的合成过程中运用不同溶剂制备, 所得的结果可能完全不同<sup>[23]</sup>。另外使用浸渍法合成时, 不能精确控制 IL/MOF 材料的质量比例, 这与 IL 基团与金属中心的相互作用有关<sup>[24]</sup>。

### 1.2.2 毛细管法

如图 1(c) 所示, 毛细管法是一种无溶剂的制备方式, 将纯化后的 MOF 与 IL 在研钵中通过研磨的方式混合, 并加热研磨后的样品以加速 IL 在 MOF 孔中的扩散<sup>[25-29]</sup>。

### 1.2.3 装瓶法

装瓶法是浸渍法的一种特殊方法, 将合成 IL 的一种反应物与 MOF 混合, 当 IL 这种前体物质充分扩散到 MOF 孔中后加入另一反应物使其反应, 待充分反应后使用溶剂洗去未反应的成分即可<sup>[24, 30-31]</sup>, 见图 1(d)。由于装瓶法是在 MOF 的孔腔中合成 IL, 反应得到的 IL 可能由于体积较大而牢牢困在 MOF 材料多孔结构之中。

## 2 理论计算

IL 的引入必将对 MOF 材料的构型、电荷分布、稳定性及物理化学性质等产生一定的影响。因此, 有必要深入探索 IL 与 MOF 之间的相互作用, IL 的引入是否改变了原始构型、是否产生了新的活性位点等。另外, 对于 IL/MOF 复合材料的组合设计, MOF 和 IL 均有数量庞大的候选者, 要想通过选择合适的 MOF 和 IL 实现理想的应用具有非常大的挑战性。如果能找到结构和性能之间存在的内在联系, 完善模拟计算预测模型, 那么通过计算筛选数千种可能组合中最有希望的 IL-MOF 组合, 或基于结构-性能关系优化复合材料的结构,

将从理论上为实验研究提供有力的支持, 大大减少时间和实验成本, 加快材料的研究进程。

Xue 等<sup>[32]</sup>通过分子模拟探究了 25℃ 和 0.1 MPa 条件下分散在 MOF 中的 IL 对 CO<sub>2</sub> 吸附的影响, 分析模拟结果发现 IL 在多孔材料中的分散受到材料拓扑结构的库仑相互作用的影响, 由于在其框架中存在金属离子, MOF 与 IL 分子表现出更强的库仑相互作用(与共价有机框架(COF)比较); 与具有 1D、2D 孔结构的材料相比, 位阻作用使 IL 在 3D 孔中的分散性更好。此外, 还提出具有强吸附位点的 MOF 材料不适合与 IL 复合用于气体吸附, 例如带有配位不饱和金属位点(CUS)的 MOF。一些其他研究也支持了这一结论<sup>[2, 33-36]</sup>, 这是由于 MOF 中的开放金属位点在气体吸附和分离应用中是有利的, 然而将与 MOF 的结合位点具有强相互作用的客体分子 IL 引入结构中时, IL 将占据强吸附位点, 从而阻止了气体吸附。

开展实验和模拟方法相结合的研究, 通过实验现象的指导提高模拟准确性, 推动模拟方法的开发, 从而可通过模拟对实验现象做出科学的解释。离子液体的缩写说明均见附表 1。Kinik 等<sup>[37]</sup>将实验与详细的原子模拟和密度泛函理论(DFT)的计算相结合, 探究将 [BMIM][PF<sub>6</sub>] 掺杂的 ZIF-8 材料对 CO<sub>2</sub> 的分离性能。由于 IL 的掺入, IL 和 MOF 之间的相互作用可能会显著改变 MOF 的吸附亲和力, 通用力场对 IL 掺杂的 MOF 进行分子模拟并不是很准确, 需要开发新的力场来表示这些结合了 IL 的 MOF 体系的吸附作用。模拟结果表明 [BMIM][PF<sub>6</sub>]/ZIF-8 在 ZIF-8 的基础上产生了新的吸附位, 对于每种气体, 每个吸附位点的亲和力都有不同的变化, IL 和 MOF 之间的直接相互作用导致 ZIF-8 的 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 选择性至少翻倍。但气体的吸收容量却大大减少, 这是由于 [BMIM][PF<sub>6</sub>] 会占据一部分孔体积, 从而减少了吸附位点的数量和可用孔体积。Polat 等<sup>[38]</sup>也应用实验和模拟相结合的方法, 探究了阳离子为 [BMIM]<sup>+</sup> 的 IL/CuBTC 复合材料对 CO<sub>2</sub> 的分离性能。与实验结果对比选择出了最合适的蒙特卡洛(GCMC)力场, 模拟预测了 7 种不同的 IL/CuBTC 复合材料的 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub> 气体吸附, 该方法准确地预测了新合成的 IL/CuBTC 复合材料的实验气体吸附量, 从而验证了该方法对不同的 IL 掺杂的 CuBTC 材料的模拟的可转移性。进一步分析了 IL/CuBTC

复合材料的二元混合气体分离性能及复合材料中气体的自扩散系数。结果表明, IL/CuBTC 复合材料具有比 CuBTC 更高的  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}_2/\text{N}_2$  和  $\text{CH}_4/\text{N}_2$  选择性。研究中描述的实验和分子模拟相结合方法, 将有助于高效筛选各种 IL/MOF 复合材料。

Lei 等<sup>[39]</sup> 利用杠杆规则, 将基团贡献法 (UNIFAC) 模型与 GCMC 相结合, 开发了预测 IL/MOF 混合分离剂中的总  $\text{CO}_2$  溶解度, 其中 UNIFAC 用来计算 IL 中  $\text{CO}_2$  的溶解度, GCMC 用于预测 MOF 中的  $\text{CO}_2$  吸附量, 并将该操作单元命名为 “Adsorptive absorption”, 实验和计算研究表明将 MOF 粉末分散在 IL 中形成的 IL-MOF 混合分离剂较单纯的 IL 溶剂, CO 和  $\text{CO}_2$  的溶解度显著增加。

Gupta 等<sup>[4]</sup> 首次发表了 MOF 材料支撑的 IL 膜的分子模拟研究, 通过原子模拟研究了 IRMOF-1 负载一种阳离子与不同阴离子组成的 IL 对  $\text{CO}_2$  的捕集。与阳离子相比, 阴离子与 IRMOF-1 的相互作用更强、结合更规则。体积较小的阴离子倾向于向金属簇靠近, 而体积较大的链状  $[\text{BMIM}]^+$  和  $[\text{Tf}_2\text{N}]^-$  位于苯环附近。真实溶剂似导体屏蔽模型 (COSMO-RS) 方法的预测结果表明随着 IL 与 IRMOF-1 的质量比增加, 无限稀释下的  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  选择性增强。在质量比为 1 的  $[\text{BMIM}][\text{SCN}]/\text{IRMOF-1}$  膜中, 质量比一定时膜对  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  的选择性顺序为  $[\text{SCN}]^- > [\text{BF}_4]^- > [\text{PF}_6]^- > [\text{Tf}_2\text{N}]^-$ 。之后 Gupta 等<sup>[40]</sup> 又进行了原子模拟探究疏水性和亲水性 MOF 材料作为支撑结构对 IL 膜的  $\text{CO}_2$  捕集作用的影响。运用 GCMC 考察具有相同拓扑结构和相似孔径的两种 MOF, 疏水性 ZIF-71 和亲水性 Na-rho-ZMOF 与  $[\text{BMIM}][\text{SCN}]$  膜的相互作用。结果显示, 阴离子  $[\text{SCN}]^-$  更倾向于 ZIF-71 的金属簇和 Na-rho-ZMOF 的  $\text{Na}^+$  离子附近, 而阳离子  $[\text{BMIM}]^+$  位于开放的笼子中。在两个膜中, 阴、阳离子之间的相互作用强于阴离子与 MOF 的相互作用。由于 Na-rho-ZMOF 中的  $\text{Na}^+$  离子具有很强  $\text{CO}_2$  的吸附结合位点,  $[\text{BMIM}][\text{SCN}]/\text{ZMOF}$  具有更高的渗透性和渗透选择性, 超过了许多聚合物膜、负载 IL 的聚合物膜及 Robeson 上限, 亲水性 MOF 作为支撑结构对 IL 膜的  $\text{CO}_2$  捕集具有更优异的性能。

这些研究为模拟手段的发展奠定了基础, 模拟研究结论为实验现象做出了精确深刻的解释, 进一步也为 IL/MOF 的合理设计和开发提供了重要参考。但现有模拟研究的非常有限, 一是相关

研究总量少; 二是研究范围窄, 主要为 IL/MOF 材料和 IL/MOF 膜材料的气体吸附模拟研究, 其中以  $\text{CO}_2$  气体的吸附居多。而对于更多的一些需要采用吸附法的气体的模拟研究严重不足, 比如挥发性有机气体 (苯、甲苯、二甲苯)、有毒有害气体 ( $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ ) 等。因此应当有关于 IL/MOF 材料在如催化、液相吸附等更多方面应用的模拟研究。此外, 由于每个体系的化学组成不同, 分子间相互作用可能存在较大差异, 分子模拟中通用力场无法满足模拟研究准确性的要求, 需要通过实验研究收集大量的实验数据, 针对不同体系开发出能准确描述分子间相互作用的力场, 完善模拟计算方法。

### 3 IL/MOF 复合材料的应用

实验现象和模拟结果都表明纳米多孔材料和 IL 的结合发生了一些性质的改进或带来了一些新的性质, 两个材料的优点协同作用势必使其成为材料科学中颇具潜力的复合材料。目前, IL/MOF 复合材料已在气体吸附分离、反应催化、离子传导等方面显示出了较大的应用前景<sup>[3]</sup>。文献 [41] 报道了 ZIF-8、MIL-101(Cr)、 $\text{NH}_2\text{-MIL-101(Cr)}$ 、MIL-100(Fe)、Cu-BTC、UiO-66、UiO-67 等多种 MOF 材料与 IL 成功合成了新型 IL/MOF 复合材料, 并在不同领域展现了出色的材料性能。

#### 3.1 气体吸收

气体的吸附分离是目前 IL/MOF 复合材料研究最多的应用方向。MOF 材料结构不仅具有很高的比表面积、孔隙率, 且一些结构中存在的饱和和金属配位点及配体官能团等可与气体分子间产生较强的亲和力, 使其在气体吸收中具有巨大的应用前景。MOF 材料在多种气体存在的混合体系分离中的选择性较差, 而 IL 的修饰致力于提高 MOF 材料吸附选择性。

##### 3.1.1 $\text{CO}_2$ 回收

近几十年来, 随着世界工业发展, 人口增加及火山爆发等原因, 大气中  $\text{CO}_2$  的浓度不断升高, 温室效应导致全球变暖, 不仅引起冰川融化、海平面上升, 还让处于地球两极的动物灭绝的速度加快。《METRO》报道了南极洲记录到的最高温度已经达到了  $20.75^\circ\text{C}$ , 人类与自然的生存环境正面临着前所未有的严峻挑战, 对工业生产和其他活动中产生的  $\text{CO}_2$  的捕集及有效利用是亟待解决的资源环境问题。

MOF 材料在 CO<sub>2</sub> 吸收中具有重要作用，由于 IL 对 CO<sub>2</sub> 良好的亲和性，将 IL 与 MOF 复合有望提高对 CO<sub>2</sub> 的吸收量和选择性<sup>[1]</sup>。探索发现 [Emim][EtSO<sub>4</sub>] 的引入对 Cu-BTC 表面吸附 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、N<sub>2</sub> 或 H<sub>2</sub> 未产生任何积极影响<sup>[28]</sup>。但将 IL/MOF 复合材料对 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 的选择性吸收实验中发现虽然吸附量没有提高，[BMIM][BF<sub>4</sub>] 的引入使 Cu-BTC 基质材料在 0.02 MPa 的压力下，选择性从初始的 26% 增加至 56% (30wt%IL)<sup>[17]</sup>。Kinik 等<sup>[37]</sup> 和 KOYUTURK 等<sup>[42]</sup> 通过实验研究发现在 ZIF-8 中引入 [BMIM][PF<sub>6</sub>] 或 [BMIM][BF<sub>4</sub>] 后，材料的 CO<sub>2</sub> 容量大大增加，这表明 IL 的引入使材料对 CO<sub>2</sub> 产生了新的接触位点；随着压力的升高，IL 与 MOF 之间的相互作用对分离作用影响变小，孔隙体积成为吸附的主导因素。类似地，Chen 等<sup>[43]</sup> 在研究中指出，CO<sub>2</sub> 优先吸附在 [BMIM][PF<sub>6</sub>]/IRMOF-1 的 [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> 位点。在低压下，IL/MOF 的吸附性能优于原始 MOF，随着压力升高，由于 IL 占据了部分孔隙体积而使 IL/MOF 的吸附性能低于单纯 MOF。将 [BMIM][MeSO<sub>4</sub>] 掺入 MIL-53(Al) 中<sup>[44]</sup>，表征结果表明，IL 与框架直接相互作用，从而显著改变了 MIL-53(Al) 内部的电子环境，对 MIL-53(Al) 气体吸收性能和热稳定性的影响。数据显示，加入 IL 后，在 0.5 MPa 压力下，MOF 对 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub> 的吸附容量分别从 112.0、46.4、19.6 降低至 42.2、13.0、4.3 cc(STP)/g，但增加了 CO<sub>2</sub> 的亲力的同时降低了 CH<sub>4</sub> 和 N<sub>2</sub> 的亲合力，从而使其对 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 分离选择性分别提高了 2 倍和 3 倍以上。除了出色的 CO<sub>2</sub> 分离性能，该材料在 6 个循环中几乎没有 CO<sub>2</sub> 吸附能力下降，也没有任何明显的 IL 浸出，说明 MIL-53(Al) 可与 IL 合成高效稳定的 IL/MOF 复合材料。

上文提到了将 IL 引入 MOF 中占据了部分空腔体积，使 IL/MOF 材料对气体吸收量降低。为了理解 IL/MOF 复合材料对 CO<sub>2</sub> 吸收量的减少的现象，对两种 IL([Emim][Gly] 和 [Emim][Phe]) 和两种 MOF 材料 (UiO-66 和 NU-1 000) 制备的不同种类的 IL/MOF 复合材料进行了实验和模拟研究。实验表明无论 IL 的量如何改变，IL/MOF 复合材料的 CO<sub>2</sub> 吸收量均减少；同时，由于负载 IL 前后 MOF 材料的孔径分布不发生改变，证实了负载的 IL 会导致 MOF 孔道阻塞。而分子模拟结果表明，与由 IL 随机分布组成的模型相比，孔道阻塞大大

降低了 CO<sub>2</sub> 吸收量<sup>[45]</sup>。Ferreira 等<sup>[46]</sup> 通过浸渍法生产了多种 IL/MOF 复合材料，IL 掺入后 ZIF-8 结构得以保留，并具有一定的热稳定性。对于大多数样品，每克 ZIF-8 获得的总孔体积和比表面积均相似，并且与 ZIF-8 中加入相同摩尔量的 IL 一致，但 [P<sub>66 614</sub>][NTf<sub>2</sub>]/ZIF-8 和 [C<sub>2</sub>MIM][Ac]/ZIF-8 的孔堵塞比其他 IL 小得多。与原始 ZIF-8 比较，高压下所有 IL/MOF 均表现出可逆性，IL/ZIF-8 复合材料的吸附能力均低于原始 ZIF-8，这是由于 MOF 孔的 IL 阻塞导致的总孔体积损失。在低压下，除 [C<sub>2</sub>MIM][Ac]/ZIF-8 在 0.05 MPa 时的 CO<sub>2</sub> 吸附容量略有增加 (由于其阴离子与该气体建立了非常强的相互作用)，其他所有复合材料的吸附能力均低于原始 ZIF-8。由于 [C<sub>6</sub>MIM][Cl]/ZIF-8，[C<sub>10</sub>MIM][NTf<sub>2</sub>]/ZIF-8，[C<sub>6</sub>MIM][N(CN)<sub>2</sub>]/ZIF-8 和 [C<sub>2</sub>MIM][Ac]/ZIF-8 结构和其与 CO<sub>2</sub> 的相互作用，显示出与 ZIF-8 明显不同的低压趋势，它们在较低的压力范围 (0~0.1 MPa) 下，CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 的选择性可以显著提高 40% 以上 (图 2)。

IL 对 CO<sub>2</sub> 的溶解度主要取决于阴离子，Anthony 等<sup>[47]</sup> 研究 CO<sub>2</sub> 与这些 [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> 的相互作用的强度较 [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 和 [PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> 会更强一点，但这与 CO<sub>2</sub> 吸收焓的结果不相符合，可能的解释是 [Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup> 阴离子的

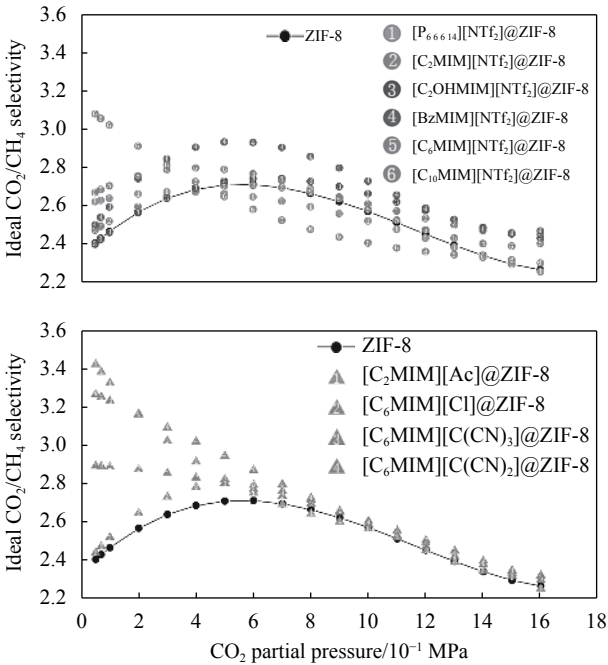


图2 ZIF-8 和多种 IL@ZIF-8 复合材料的理想 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 选择性随 CO<sub>2</sub> 分压的函数关系<sup>[46]</sup>

Fig. 2 Ideal CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity of ZIF-8 and IL@ZIF-8 composites as a function of CO<sub>2</sub> partial pressure<sup>[46]</sup>

尺寸较大,而 IL/MOF 材料中阴离子的体积对 CO<sub>2</sub> 的吸收作用具有消极影响。

以上研究表明,当选择性高的 IL 填充到 MOF 材料中,可以显著地提高吸附材料的选择性,但是 IL 自身的体积占据了一部分 MOF 吸附空间,使气体吸收量减少。Zeeshan 等<sup>[48]</sup>提出一种核-壳型 IL/MOF 复合材料的新概念。将 IL 用沉积的方式,合成了形成核(MOF)-壳(IL)型 [HEMIM][DCA]/ZIF-8 复合材料,其中 IL 充当客体分子 CO<sub>2</sub> 的选择性智能屏障。与纯 MOF 相比,核壳型 [HEMIM][DCA]/ZIF-8 复合材料在 0.1 kPa 和 25℃ 下的 CO<sub>2</sub> 吸收率高达约 5.7 倍,CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 选择性高达约 45 倍。

3.1.2 天然气脱硫

作为清洁能源的代表,天然气在未来将在全球能源中发挥重要作用<sup>[49-51]</sup>。但是,除了主要成分 CH<sub>4</sub> 之外,天然气中常含有酸性气体杂质(例如 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S)。如果在工艺处理过程中酸性成分脱除不达标,这些酸性杂质不仅会导致运输管道腐蚀,还会在使用中危害人类身体健康和自然环境<sup>[52-54]</sup>。因此,考虑到有效能源利用和环境保护的要求,高效脱硫已成为关于工业升级的重要方面<sup>[55-56]</sup>。目前,从天然气中去除 H<sub>2</sub>S 的一种常用策略是用胺进行液相化学洗涤,但这种方式存在胺损失、胺的过量腐蚀和再生成本高等问题<sup>[57-58]</sup>。

Song 等<sup>[59]</sup>合成并表征了高活性且稳定的负载

IL 型 Py/MOF 吸附剂 [Hnmp][H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]/MOF-199。结果表明,负载 IL 后,MOF-199 的规则八面体晶体结构得到了很好的保存,并且 [Hnmp][H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>] 固定在 MOF-199 的表面呈花朵状,Py/MOF 显示比 MOF-199 大的高度有序的孔道,如图 3 所示。IL 引入 MOF-199 后,硫化化合物与吸附剂之间的紧密接触,弱碱性硫化化合物的额外吸附酸性位点及带中孔的孔径增加,使吸附脱硫活性得到改善。Py/MOF 吸附不同硫化物的吸附脱硫活性依次为二苯并噻吩(DBT)>苯并噻吩(BT)>3-甲基噻吩(3-MTP)>噻吩(TP)>2,5-二甲基噻吩(2,5-DMTP),干扰组分对 Py/MOF 吸附脱硫性能的影响依次为环己烯>甲苯>水>乙醇。另外 Py/MOF 再生 4 次后,对 DBT 去除率仍为 93.8%,与新鲜吸附剂相比降低了 4.9%。

Li 等<sup>[49]</sup>通过分子模拟研究 Cu-TDPAT 与不同阴离子的 IL 组成的 IL/MOF 复合材料对 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>S 混合物分离,结果表明两种气体与 IL/MOF 的等规吸附热(Q<sub>st</sub>)大于与单纯 MOF,而基于 IL 与 H<sub>2</sub>S 的高极性,复合材料与 H<sub>2</sub>S 的 Q<sub>st</sub> 较复合材料与 CH<sub>4</sub> 的 Q<sub>st</sub> 高,IL 的引入使 MOF 材料对 H<sub>2</sub>S/CH<sub>4</sub> 分离选择性大大提高。阴离子 [Cl]<sup>-</sup>、[Tf<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>、[PF<sub>6</sub>]<sup>-</sup> 和 [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> 中,由于 [BMIM][Cl] 体积较小,[BMIM][Cl]/Cu-TDPAT 复合材料与 H<sub>2</sub>S 具有最高的 Q<sub>st</sub>,[BMIM][Cl]/Cu-TDPAT 复合材料同时具备最优的 H<sub>2</sub>S 的吸附容量和 CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>S 分离选择性。

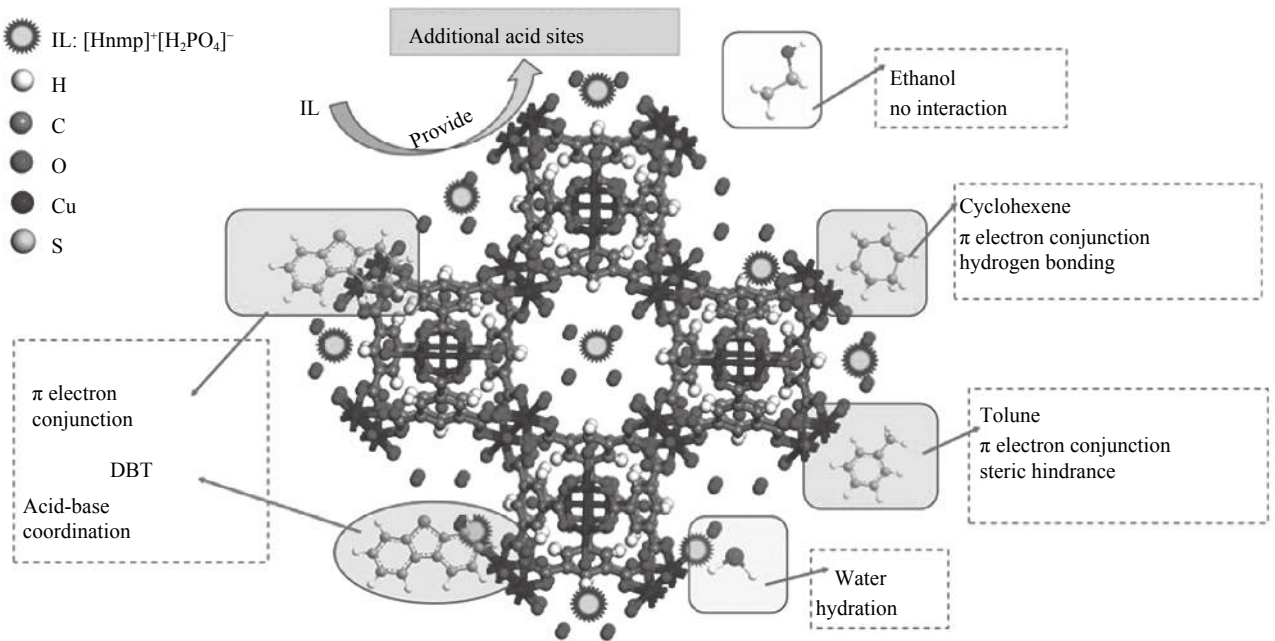


图 3 [Hnmp][H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]/MOF-199 复合材料的结构及其吸附性能示意图<sup>[59]</sup>

Fig. 3 Structure [Hnmp][H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>]/MOF-199 composite and its adsorption performance diagram<sup>[59]</sup>

以上综述了 IL/MOF 材料在  $\text{CO}_2$  和  $\text{H}_2\text{S}$  吸附方面的研究, MOF 对气体具有较大的吸附性, 但缺乏选择性, IL 掺杂可大大提高 MOF 材料的吸附选择性, 但 IL 可能占据一部分孔体积而使吸附容量有所下降, 特别是对于具有 CUS, IL 的引入可能导致 IL 占据金属位点而使 MOF 的对气体的吸附减弱。而核-壳结构的 IL/MOF 材料是充分利用了 IL 对气体的选择性及 MOF 材料的多孔吸附性能, 同时避免 IL 占据 MOF 材料孔体积, 根据这一思路可设计更多高选择性、高吸附量的 IL/MOF 材料, 在更多气体的吸附中发挥作用。

### 3.2 混合基质膜

混合基质膜(Mixed-matrix membranes, MMMs)是将无机组分均匀分散在聚合物基质中合成的一种新型膜材料, 填料包括  $\text{SiO}_2$ 、碳分子筛、沸石和 MOF 等, 具备优于有机膜的渗透性并避免了无机膜的制备困难, 已有文献探索其在气体分离等方面的应用<sup>[60-61]</sup>。当 IL/MOF 复合材料作为 MMMs 的填料时, IL 作为制造 IL/MOF 混合基质膜的第三种成分<sup>[62-64]</sup>, IL 被直接掺入 MOF 膜<sup>[65]</sup>或 MOF 膜被 IL 功能化的碳纳米管覆盖<sup>[66]</sup>。目前 IL/MOF 混合基质膜的研究主要考察基质渗透性、IL 的选择性和 IL/MOF 复合材料的粘合性<sup>[67]</sup>。

#### 3.2.1 IL 对 MMMs 性质的改善

为了探究 IL 的引入对 MOF/MMMs 的影响, Ban 等<sup>[1]</sup>分别在聚砜 (PSF) 膜中引入 ZIF-8 和 IL/ZIF-8, 检测结果显示, [BMIM][ $\text{TF}_2\text{N}$ ]/ZIF-8/MMMs 对  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}_2$  和  $\text{O}_2$  的渗透率大大提高, 而对  $\text{N}_2$  和  $\text{CH}_4$  的渗透率几乎没有什么影响, 从而使其对  $\text{H}_2/\text{N}_2$ 、 $\text{H}_2/\text{CH}_4$ 、 $\text{O}_2/\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2/\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  等混合气体的分离效率大大增强。Nabais 等<sup>[68]</sup>结合基于吡咯烷鎓的聚离子液体 (PIL)、IL 和三个具有高度  $\text{CO}_2$  选择性的 MOF (MIL-53(Al)、 $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$  和 ZIF-8) 的 MMMs, 用来纯化合成气。所制备的 MMMs 显示出在合成气流的温度范围内是热稳定的, 但 MOF 的引入使其丧失了机械稳定性。增加 MMMs 中 MOF 含量可提高  $\text{CO}_2$  渗透率和  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  选择性。在所选的三种 MOF 中, 基于 ZIF-8 的 MMMs 表现出最高的渗透性 (高达  $7.29 \times 10^{-16} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ), 而基于 MIL-53(Al) 的 MMMs 膜表现出最高的选择性增强 (13.3)。值得注意的是, 所有渗透结果均超过了  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  分离的上限, 具备气体分离的潜力。

#### 3.2.2 IL 对 MMMs 界面稳定性的影响

MMMs 中填料和所选聚合物之间的强界面相

互作用是获得高气体分离效率的关键因素。然而, 简单地将 MOF 掺入聚合物基质而不进行修饰不易获得强相互作用的填料/聚合物。Vu 等<sup>[69]</sup>研究微米级的 ZIF-67 颗粒涂有 3 种不同 IL 的薄层, 然后将涂覆的 ZIF-67 颗粒以不同的负载量加入 6FDA-二氢呋喃聚合物中, 以制备用于气体分离的 MMMs。IL 均发挥界面粘合剂的作用, 有效增强了聚合物/ZIF-67 的黏附力, 最大程度减少了非选择性界面缺陷的形成, 提高了对  $\text{CO}_2/\text{N}_2$ 、 $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  和  $\text{C}_3\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_8$  分离选择性, IL/ZIF-67 的组合可作为克服 MMMs 界面问题的一个方法, 特别是在较大的微米级填料应用中。

Ru 等<sup>[70]</sup>采用浸渍法制备了一种新型 IL/ $\text{NH}_2$ -MIL-101, 并将其引入具有侧羧基的磺化聚(亚芳基醚酮)(SPAEEK)作为纳米填料, SPAEEK 分子链上的侧链羧基和 MOF 骨架上的氨基之间形成酰胺, 合成了力学性能稳定的杂化质子交换膜 (如图 4 所示)。 $\text{NH}_2$ -MIL-101 的特殊结构有助于降低 IL 的泄漏, 从而在充分水合的条件下保持杂化膜的稳定质子传导性, IL 的存在使杂化膜的质子传导性提高到  $0.00184 \text{ S/m}$ 。由于无机纳米填料形成的交联结构, 使杂化膜显示出较原始 SPAEEK 低的甲醇渗透性 ( $7.53 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ) 和优异的选择性 ( $2.44 \times 10^{11} \text{ S} \cdot \text{s} \cdot \text{m}^{-3}$ )。特别是单电池效率几乎是 SPAEEK 的 2.3 倍 (峰值功率密度为  $3750 \text{ mW} \cdot \text{m}^{-2}$ )。电化学阻抗谱和扫描电子显微镜表明, 纳米填料不仅有助于更快的质子转移, 而且还导致了膜与催化剂之间更紧密的结合。因此, 基于 IL/ $\text{NH}_2$ -MIL-101 的杂化膜适用于直接甲醇燃料电池。

总的来看, IL/MOF/MMMs 由于 IL 可增加 MOF 与聚合物基质的相间相容性<sup>[71]</sup>及分离选择性。避免了非选择性界面空隙或任何其他可能对 MMMs 的气体分离性能产生不利影响的缺陷, 与 MOF 复合也避免了 IL 流失, 分子筛性质得到了强化。目前研究的 MOF 材料仅 ZIF-8、ZIF-67 和 MIL-101 等少数几种类型, 需要测试更多的材料类型的组合以确定最优异的结合类型。同时, 考虑实际应用, 还需要对 IL/MOF/MMMs 的制备条件、材料稳定性和重复利用性等进行多方面的考察。

### 3.3 IL/MOF 复合材料上的液相吸附

#### 3.3.1 液相中硫化物的吸附

石油除硫是炼油厂的主要升级转换要求之一, 为防止含硫化合物对油品质量<sup>[72]</sup>、环境<sup>[73-74]</sup>和催

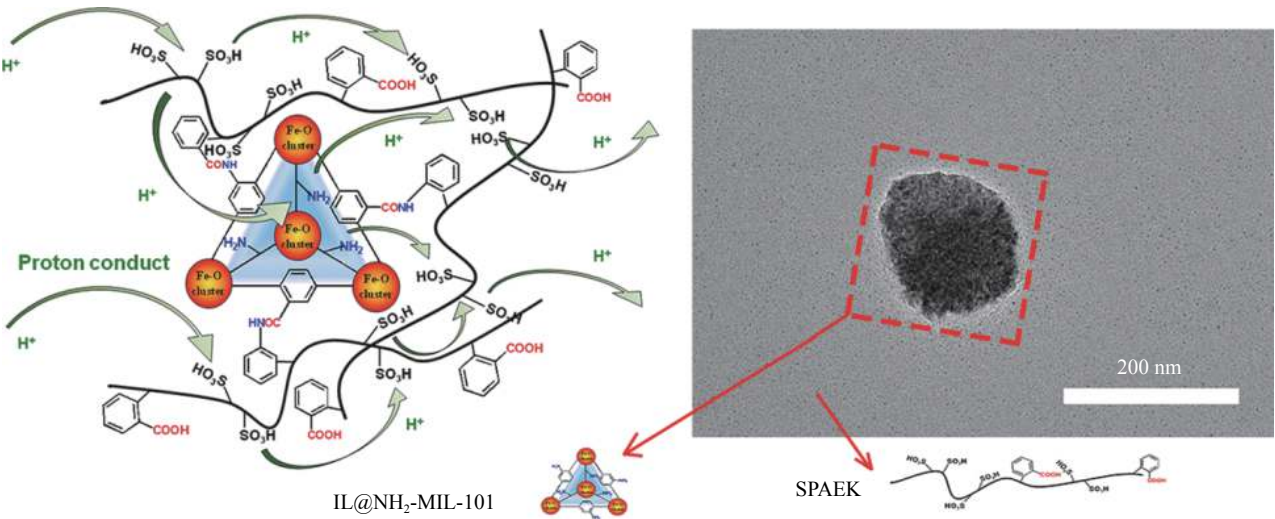


图 4 离子液体 (IL)/NH<sub>2</sub>-MIL-101 结构 (左)、IL/NH<sub>2</sub>-MIL-101 在 SPAEK 中的分散图 (右)<sup>[70]</sup>

Fig. 4 Structure of ionic liquid (IL)/NH<sub>2</sub>-MIL-101 (left), scatter diagram of IL/NH<sub>2</sub>-MIL-101 in SPAEK (right)<sup>[70]</sup>

化剂活性<sup>[75]</sup>等破坏,控制运输燃料在硫含量方面的要求日趋严格。IL/MOF 复合材料对液相中硫化物具有较好的吸附性能,基于 IL 与苯并噻吩之间的酸碱相互作用<sup>[13]</sup>,浸渍合成的 [BMIM][Cl]/MIL-101(Cr) 对苯并噻吩的吸附性能比单纯 MIL-101(Cr) 提高了 71%,且当 IL 含量较低时,随着 IL 质量分数越高,吸附性能越好。但当 IL 含量达到 50wt%,IL 大量占据 MOF 孔道,导致 IL/MIL-101(Cr) 对苯并噻吩的吸附性能降低。Khan 等<sup>[31]</sup>也在其研究中得到了类似的结论,并分别采用浸渍法和装瓶法探究不同复合材料配置方式对吸附性能和材料稳定性的影响,结果显示装瓶法合成的 IL/MOF 材料在吸附性和稳定性均表现出更优异的性能。

3.3.2 液相中有害元素的吸附

从工业废料中回收稀土元素钆 (Gd<sup>3+</sup>)<sup>[5]</sup> 可为清洁水生环境做出重要贡献。Ahmed 等<sup>[76]</sup>通过扩散作用在 UiO-66 依次引入 IL 反应物 1-甲基咪唑和 1-溴丁烷,从而实现 [C<sub>4</sub>mim][Br] 通过“装船法”被捕获在坚固的 UiO-66 的腔体内 ([C<sub>4</sub>mim][Br]/UiO-66)。由于庞大的体积被困在 MOF 孔中的 [C<sub>4</sub>mim][Br] 中咪唑 N-位与 Gd<sup>3+</sup> 离子之间有很强的相互作用, [C<sub>4</sub>mim][Br]@UiO-66 在 25℃ 下接触 3 h 后达到了实际吸附平衡, C<sub>4</sub>mim/UiO-66 的吸附容量 (85 mg/g) 大大高于原始的 UiO-66 对水中 Gd<sup>3+</sup> 的最大吸附容量 (17 mg/g),在其他金属离子 (Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>和 Fe<sup>3+</sup>) 存在时,该复合材料对 Gd<sup>3+</sup> 具有 82% 的高选择性。此外, C<sub>4</sub>mim/UiO-66 可以重

复使用 5 次,而吸附能力未受明显影响。

从蒸气或溶剂中高效捕获放射性碘是核废料处置和环境保护的一项艰巨任务。Tang 等<sup>[5]</sup>开发了一种新的策略,称为 IL 诱导的 IL/MOF 复合物中动态络合碘化物阴离子的形成,以制备有效的碘捕获吸附剂。[Bmim][Br]/PCN-333(Al) 复合材料对碘蒸气和溶液的碘吸附量分别达到创纪录的 7.35 g/g 和 3.4 g/g。该机制研究表明,IL 和碘分子中的溴离子可与 IL 的咪唑阳离子发生强烈的静电相互作用,从而可以动态形成复杂的碘化物阴离子。由于聚碘化物形成的可逆性,IL/PCN-333(Al) 也显示出优异的可回收性能。这项工作为加强中性分子与主体材料之间的相互作用提供了一种通用方法,可以在各种基于吸附的分离过程中找到应用。

水是一种极性较强的化合物,在 MOF 优先吸附位的研究中,发现添加 IL 成分会减少了水分子对金属中心的侵蚀,从而改善了 MOF 材料的稳定性<sup>[77]</sup>。

与 IL/MOF 在气相吸附中的应用一样,IL 可促进 MOF 材料的吸附性能,但 IL/MOF 中 IL 含量过大会由于占据太多 MOF 孔体积而使吸附性能降低。另外 IL/MOF 复合材料在液相环境中,特别是含水体系中的稳定性问题是需要特别关注。

3.4 IL/MOF 复合材料在催化中的应用

MOF 材料由于其多金属位点和多孔的结构特性,是良好的催化剂或催化剂载体<sup>[20]</sup>。MOF 的开孔尺寸对于催化应用很重要,它们的尺寸应足够大,可使反应物充分扩散到孔中,还能保证产物从孔中释放出来<sup>[78]</sup>。IL 具有的 Lewis 酸等特性可

在酯化、烷基化等反应中作催化剂, 还可通过结构优化获得高效催化活性<sup>[79]</sup>。将 IL 负载到 MOF 多孔材料中弥补了 IL 的黏度劣势, 最大程度发挥两种材料的优势<sup>[20]</sup>。

### 3.4.1 环氧加成反应

IL/MOF 在催化  $\text{CO}_2$  的环氧加成生成环状碳酸酯反应中表现出积极效果, Tharun 等<sup>[80]</sup>通过将 IL(1-氨基吡啶碘) 负载到 ZIF-90 中开发了一种新型的非均相催化剂 API/ZIF-90。该催化剂在温和的反应条件下成功催化了  $\text{CO}_2$  的无溶剂环加成反应, 最佳催化条件为 0.49mol% 的催化剂,  $120^\circ\text{C}$ ,  $\text{CO}_2$  压力 1 MPa 下反应 3 h。基于这些结果, 认为催化反应机制涉及路易斯酸性中心 (Zn) 活化环氧化物, 卤素离子展开亲核攻击提供开环中间体, 之后完成闭环步骤以生成环状碳酸酯。此外, IL/ZIF-90 通过离心分离回收可保证催化活性循环 5 次。Dai 等<sup>[81]</sup>通过将季磷酸盐 IL 接枝到 Cr-MIL-101 上, 制备了一种新型的 MOF 复合催化剂 (Cr-MIL-101-[BuPh<sub>3</sub>P]Br), 用于环氧化物和  $\text{CO}_2$  的加成反应。与母体 Cr-MIL-101-NH<sub>2</sub> 相比, 引入磷酸盐 IL 可以大大提高催化活性和稳定性。在没有任何溶剂和助催化剂的情况下, Cr-MIL-101-[BuPh<sub>3</sub>P]Br 在反应条件下对环加成反应有出色的催化活性。在最佳条件下, 碳酸亚丙酯的收率和翻转频率

(TOF) 分别达到 97.8% 和 1 086.7/h。其出色的催化性能是由于双功能位点的协同作用, 包括  $\text{Cr}^{3+}$  作为 MOF 中的 Lewis 酸性位点和  $\text{Br}^-$  作为 IL 中的亲核试剂, 可以通过  $\text{Cr}^{3+}$  位点与 O 原子的配位和  $\text{Br}^-$  对空间位阻较小的环氧化物  $\beta$ -碳原子的亲核攻击而促进环氧化物的开环。

### 3.4.2 酸催化反应

为了探究酸性 IL 负载到 MOF 后的催化性能, Luo 等<sup>[24]</sup>针对苯甲醛与乙二醇的缩醛化反应首次开发了酸性离子液体 (BAIL)/MIL-101 复合材料 (图 5), 由于 IL 的催化活性与 MIL-101 纳米笼中的微环境协同作用, 所得的咪唑 (IMIZ)-BAIL/MIL-101 和三亚乙基二胺 (TEDA)-BAIL/MIL-101 两种复合材料催化效果良好, 较纯 MIL-101 材料具有明显优势, 且 BAIL/MIL-101 复合材料在保证催化性能下至少可重复使用 6 次。另外, 研究还发现 IMIZ-BAIL/MIL-101 中的 N 原子与 MIL-101 中 Cr 原子配位能较低, 浸渍法合成的 IMIZ-BAIL/MIL-101 中 IL 含量较低, 因此催化性能略低于 TEDA-BAIL/MIL-101。

Wu 等<sup>[16]</sup>探究了负载 IL 对 MOF 材料对脱硫过程的催化活性的改善效果, [PSMIM][HSO<sub>4</sub>]/UiO-66 复合材料相较于 UiO-66, 负载 IL 使其对苯并噻吩的转化的催化活性大大提高, 且随着负载 IL

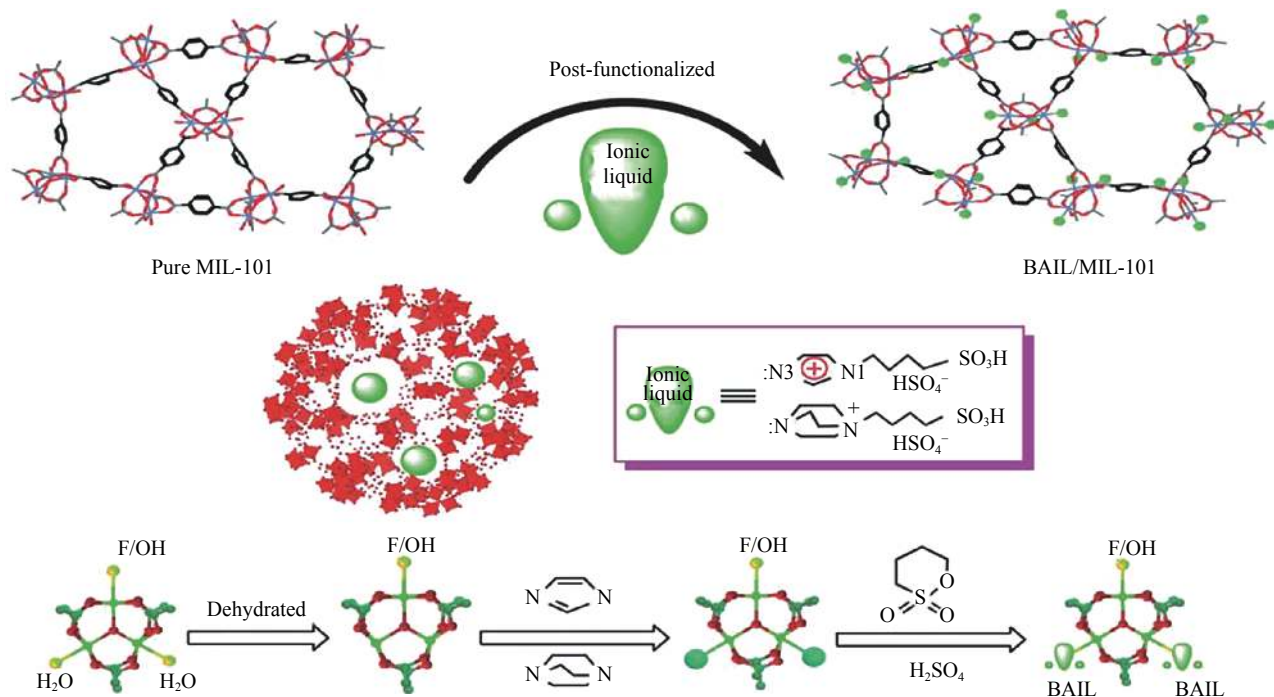


图 5 咪唑 (IMIZ)-酸性离子液体 (BAIL)/MIL-101 合成及其纳米笼中的微环境<sup>[24]</sup>

Fig. 5 Synthesis of imidazole (IMIZ)-bronsted acidic ionic liquid (BAIL)/MIL-101 and its microenvironment in nanocage<sup>[24]</sup>

质量分数的增加，转化率从 62% 提高至 93%。

3.4.3 碱催化反应

对碱催化的 Knevenagel 反应，IL/MOF 复合材料具有很好的应用前景，Luo 等<sup>[14]</sup>将阴离子 OH<sup>-</sup>的氨基官能化 IL(ABIL-OH) 和 Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> 通过简单浸渍(乙醇作为溶剂)和活化程序合成的 ABIL-OH/Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> 高活性催化剂，且在重复使用五次后仍能实现 >90% 的高转化率。探索 ABIL-OH/Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> 在不同尺寸反应底物下的催化活性。

如图 6 所示，结果显示苯甲醛 (6.64×0.464 nm) 的转化率为 100%；对氯苯甲醛 (7.25×0.464 nm) 的转化率为 82%；对甲氧基苯甲醛 (8.12×0.469 nm) 的转化率；对异丙基苯甲醛 (8.94×0.486 nm) 的转化率为 48%；4-(二甲氨基) 苯甲醛 (9.08×0.485 nm) 的转化率仅为 12.1%；且由于狭窄微环境中的旋转困难和空间因素，ABIL-OH/Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> 对反应物邻羟基苯甲醛 (6.65×0.541 nm) 和 3-甲氧基-4-羟基苯甲醛 (7.60×0.643 nm) 没有任何催化活性。表明复合催化剂对反应物分子的尺寸具有高选择性，在受限的微环境中，反应物的扩散动力学可能是 Knevenagel 反应的控制步骤，并且起着比取代基的性质更重要的作用。

对于封装在金属框架中的 IL 的化学行为，Luo 等<sup>[82]</sup>探究了非均相 ABIL/HKUST-1 催化剂在不同溶剂中的合成表现及其对苯甲醛和丙二腈 Knoevenagel 缩合反应的催化行为(图 7)。在 H<sub>2</sub>O 作溶剂的情况下，由于 ABIL 完全解离以游离态的烷基咪唑阳离子和羟基阴离子存在，强碱性环境 (pH=10~11) 中 HKUST-1 骨架内的过渡金属铜能与游离羟基阴离子之间形成强相互作用合成 Cu(OH)<sub>2</sub>，

使催化剂合成受阻；溶解在非质子溶剂二甲基甲酰胺 (DMF) 中的 ABIL 存在中性环境 (pH=7)，表明 ABIL 以分子状态溶解而没有羟基阴离子，合成的催化剂可以保持完整的骨架结构和表面形态。但与 HKUST-1 纳米腔中存在的 DMF 分子之间的竞争性吸附将导致 ABIL 的低负载量；对于乙醇溶剂体系，ABIL 也以分子状态溶解，由于存在少量的羟基阴离子而显示出非常弱的碱性 (pH =7~8)，这种环境下合成后的催化剂既保留了 HKUST-1 的固有骨架结构，也有 ABIL 的良好负载量，且催化活性物质 ABIL 通过 Cu-NH<sub>2</sub> 相互作用而限制在纳米腔中，良好的结构性能使其具有优异的催化性能。

3.4.4 催化剂稳定性

上述研究证明了将酸/碱功能化的 IL 均匀负载到 MOF 将大大提高催化剂的催化活性，Chen 等<sup>[18]</sup>尝试分别制备了含乙烯基 IL 和巯基官能化的 HKUST-1，在无水乙醇作溶剂进行充分的混合，在 80℃ 下反应 30 h 并经过洗涤干燥程序获得 IL/HKUST-1 催化剂。IL 修饰后的 HKUST-1 的催化活性从不足 10% 提高到 92%，但材料的稳定性能有所降低。

在 IL/MOF 复合材料中，MOF 孔中的 IL 有可能由于体积太小而从孔中“泄漏”。Han 等<sup>[20]</sup>用“浸渍-反应-封装”的方式合成了双阳离子-IL/MOF 材料使 IL 体积增大，并在油酸与甲醇的酯化反应中测试了复合催化材料的催化活性。与纯 MIL-100(Fe) 和其他广泛研究的催化剂相比，含有单/双阳离子 IL 复合的 MOF 催化剂均显示出更强的催化活性，但双阳离子 IL/MOF 复合材料的重复使用性更高。Wan 等<sup>[12]</sup>使用磺酸基团官能化的

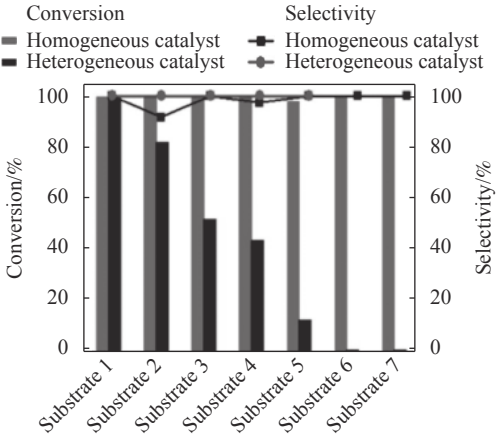
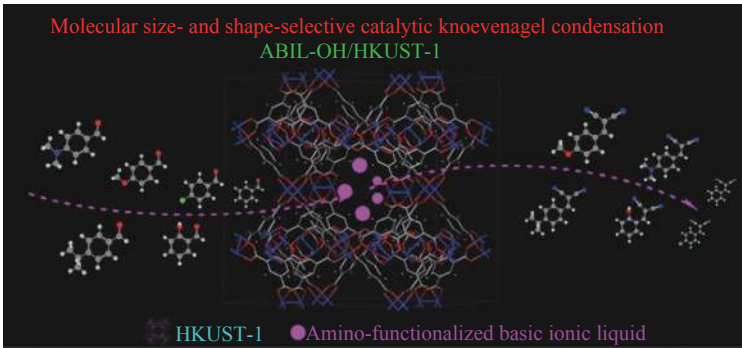
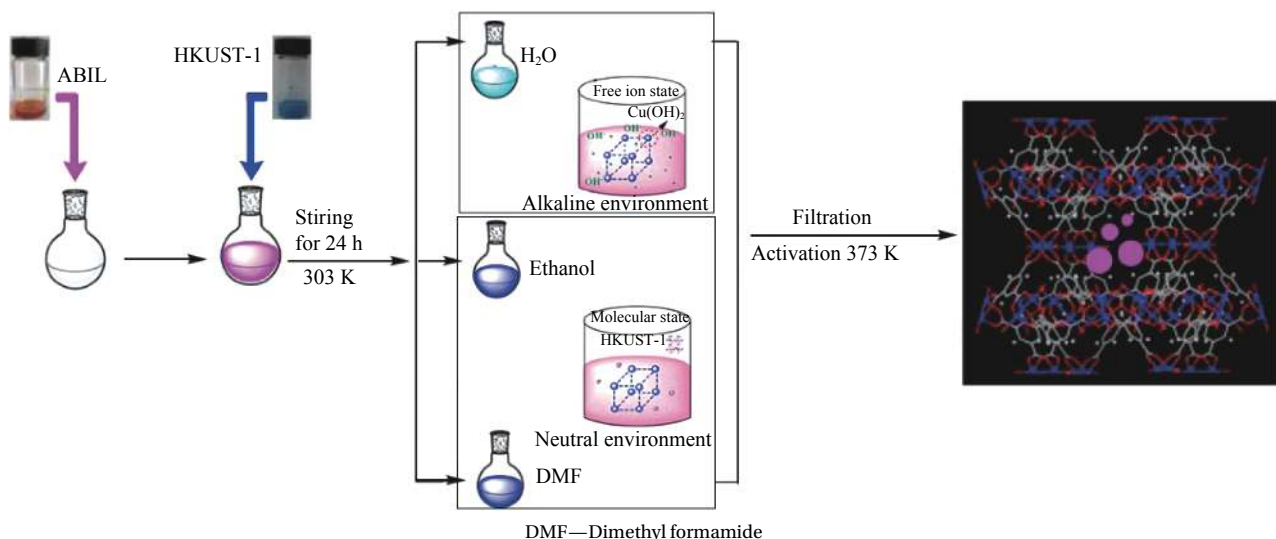


图 6 氨基官能化 IL(ABIL)-OH/Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> 在不同尺寸反应底物下的催化活性<sup>[14]</sup>

Fig. 6 Catalytic activity of amino functionalizes IL (ABIL)-OH/Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> under different size reaction substrates<sup>[14]</sup>

图7 非均相 ABIL/HKUST-1 催化剂在不同酸碱性溶剂中的合成表现<sup>[82]</sup>Fig. 7 Synthesis performance of heterogeneous ABIL/HKUST-1 catalyst in different acidity solvents<sup>[82]</sup>

IL 对多金属氧酸盐 POM-MOF 杂化材料进行进一步修饰, 以实现基于杂多阴离子的 IL 在 MOF 笼中的封装, 并且保持完整的 MIL-100 的结构。该杂化材料既具有 Lewis 酸位又具有 Brønsted 酸位, 对油酸与乙醇酯化反应催化活性很高, 采用响应面法 (RSM) 优化了酯化反应条件后油酸转化率达到 94.6%。此外, 该杂化催化剂易于回收并在保持高活性状态下重复使用 6 次。

#### 3.4.5 多活性位点催化剂

多个活性位点之间的协同作用是在催化中进行控制的有效方法, 但以协调方式将各种活性物质同时整合到多孔材料中是一个挑战。Sun 等<sup>[83]</sup>通过用钴离子部分取代 ZIF-8 中的 Zn 离子并将分子催化剂 IL([MPIIm][Br]) 包裹在 ZIF-8 空腔中, 产生 IL/ZIF-8(Zn/Co) 的骨架。与单一金属 MOF 相比, 双金属 MOF 与引入的 IL 带来多位点的协同作用, IL/ZIF-8(Zn/Co) 在环氧化物和 CO<sub>2</sub> 的环加成展现了较单一组分更加优越的性能。鉴于提出的策略适用于其他 MOF 材料和分子催化剂, 因此, 这种方法为将开发多功能 MOF 提供了新的途径, 以实现更广泛的应用。

上述研究表明, IL/MOF 复合材料在催化中的应用具有诱人的前景。通过 IL 浸渍, MOF 材料的催化转化效率和稳定性都大大提高, 但必须控制反应物与 MOF 孔径的相对尺寸大小, 若反应物太大将不易接触到 IL/MOF 的催化活性位点。IL/MOF 复合材料中若 IL 的尺寸小于 MOF 的开孔尺寸, 使用过程中可能发生 IL 的泄露情况, 可通

过调节 IL 官能团或者合成双阳离子基 IL 等方法改变 IL 尺寸, 使其稳定存在与 MOF 结构之中。另外, 需要特别关注 IL/MOF 催化剂的合成过程, 对于同一种反应体系, 不同的溶剂可能产生截然不同的效果。因此对于具体的催化体系, 除了催化活性, 还要充分考虑到催化剂合成和催化过程中尺寸的影响, 有针对性地筛选 IL 和 MOF 组合。

### 3.5 IL/MOF 复合材料电子导电性应用

#### 3.5.1 电解质

IL 是一类特殊的盐, 是由有机阳离子和无机/有机阴离子构成, 具有良好的离子传导性, 其作为电解质在二次电池和电容器之类的电化学装置具备较大的应用潜力<sup>[29]</sup>。这些电化学设备需要在 -20℃ 甚至更低的温度下也能稳定运行, 因此必须通过一定的手段阻止电解质的冻结, 但是若通过加入挥发性和可燃性的有机溶剂来防止电解质的冻结, 导电性将大大降低。通过引入质子载体 H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>、酸性基团—COOH 和电子-中性-质子-传导物质等<sup>[84]</sup>, MOF 材料可被制作成高取向晶体薄膜作离子传导用, 这得益于 MOF 材料独特的晶体框架及具有高浓度移动离子的可能动态行为<sup>[85-86]</sup>。因此, 将 MOF 用作 IL 电解质的宿主材料, 可通过调节 MOF 和 IL 之间主-客体相互作用来控制 IL 的动力学。

Fujie 等<sup>[25-26]</sup>采用 ZIF-8 作为 [EMIM][TFSA] 宿主材料研究 IL 相行为和离子电导率。[EMIM][TFSA] 在低温下发生相变, 当温度低于 -9℃ 时电导率递减, 而 [EMIM][TFSA]/ZIF-8 复合材料在 -23℃ 甚

至更低的温度下仍然具备良好的电导率,从而说明 IL/MOF 复合材料可作为低温电子设备的优良的电导材料。在此基础上, Fujie 等<sup>[29]</sup> 合成了掺杂 Li<sup>+</sup>的 [EMIM]<sub>0.8</sub>Li<sub>0.2</sub>][TFSA] 探究其在低温下的导电性和其与 MOF 材料复合对相变性质的影响,获得了上述研究相似的结果。如图 8 所示,单纯的 [EMIM]<sub>0.8</sub>Li<sub>0.2</sub>][TFSA] 在低温下凝固导致电导率下降,而 [EMIM]<sub>0.8</sub>Li<sub>0.2</sub>][TFSA]/ZIF-8 随着温度的降低电导率没有明显降低。与 [EMIM][TFSA]/ZIF-8 相比, [EMIM]<sub>0.8</sub>Li<sub>0.2</sub>][TFSA]/ZIF-8 复合材料的电导率较低,说明阳离子 Li<sup>+</sup>对离子电导率有负面影响。另外,研究还发现单纯 [EMIM]<sub>0.8</sub>Li<sub>0.2</sub>][TFSA] 的导电性是 ZIF-8 中 [EMIM]<sub>0.8</sub>Li<sub>0.2</sub>][TFSA] 的百倍,这说明与 ZIF-8 复合对 IL 的导电性产生了不利的影响。不过 [EMIM]<sub>0.8</sub>Li<sub>0.2</sub>][TFSA]/ZIF-8 复合物的离子电导率随着 IL 负载量的增加而增强。

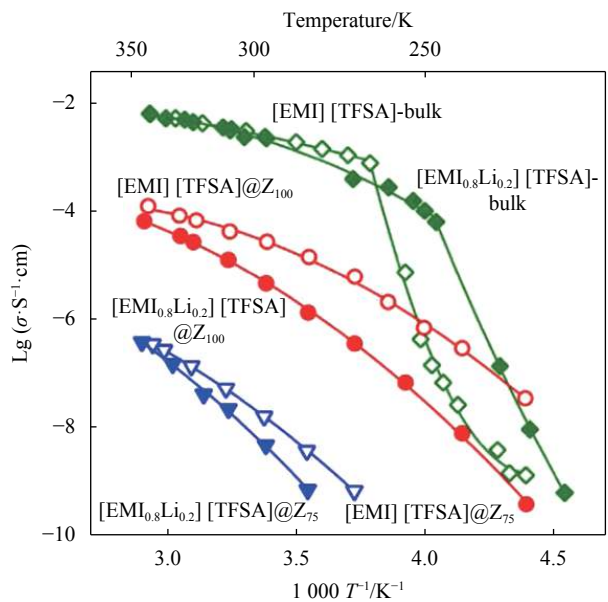


图 8 加热过程中离子电导率的阿伦尼乌斯图<sup>[29]</sup>  
Fig. 8 Arrhenius plot of the ionic conductivity in the heating process<sup>[29]</sup>

有研究<sup>[27]</sup> 将 [EMIM][Tf<sub>2</sub>N] 首次渗入三维 COF 材料 (COF-320) 的纳米孔中探索 IL 相行为变化。纳米孔中的 [EMIM][Tf<sub>2</sub>N] 在 -160 至 190℃ 之间没有相变发生,这证明孔内 IL 呈固体形式。NMR 实验结果显示 COF-320 孔壁与 [EMIM][Tf<sub>2</sub>N] 之间存在范德华力、氢键和疏水相互作用等非共价键相互作用,这些相互作用引起了 [EMIM][Tf<sub>2</sub>N] 的异常相行为。

3.5.2 质子交换膜

良好的离子电导率使 IL 也应用于燃料电池的

开发了碱性阴离子交换膜 (AAEM) 技术中,为燃料电池的电化学反应过程中的离子交换提供足够的氢氧离子。但存在 IL 可能从聚合物基质中泄漏的问题<sup>[87]</sup>。LIU 等<sup>[88]</sup> 提出通过离子热合成将 IL 固定在 MOF 中,并将所得的 IL/MOF 复合材料用作聚合物基质中的填料,文中比较了离子液体 (氢氧化胆碱) 与 MOF(ZIF-8) 合成的 IL/MOF 复合材料和单纯 MOF 材料与聚合物基质混合形成的电导率,在水中浸泡一段时间后,获得电导率达到稳定值,其中 MOF 与聚合物基质形成的膜电导率仅为 IL/MOF 聚合物基质膜的三分之一,因此 MOF 孔隙中复合的 IL 增强了膜的电导率。

为了提高 AAEM 的离子电导率,需要开发具有良好几何结构和化学性质的纳米孔道结构。Li 等<sup>[30]</sup> 通过装瓶法将聚离子液体 (PIL) 掺入 MIL-101(Cr) 的高度有序的孔中来构建离子纳米通道,从而制造出高导电性的 AAEM。PIL / MIL-101(Cr) 膜样品仅有 0.97% 的 IL 泄漏,可以认为离子液体被牢牢固定在 AAEM 中,电导率实验表明,尽管 PIL/MIL-101(Cr) 膜的氢氧化物电导率低于 ImPEEK (咪唑官能化的聚醚醚酮) 膜,但它比最常用的 Nafion 膜的质子电导率高。Sun 等<sup>[89]</sup> 通过引入新型二元 IL 来调节 MOF 的离子电导率,将 EIMS-HTFSA(EIMS 和 HTFSA 的混合物) 浸渍到 MIL-101(Cr) 的孔中,以获得用于燃料电池的固态质子传导材料。EIMS-HTFSA/MIL-101(Cr) 复合材料的 H<sup>+</sup>电导率比原始 MIL-101(Cr) 高出六个数量级,而在 140℃ 的空气中, MIL-101(Cr) 在所有基于 MOF 的材料中具有最高的电导率。此外,与其他质子传导材料相比,它具有更高的热稳定性,可以在高达 320℃ 的温度下使用(其他报道的杂环质子载流子仅在 112℃ 以下才稳定)。因此,二元 IL 也可合成 IL/MOF 复合材料在电池等方面应用。

MOF 规则的孔道结构和 IL 良好的导电性赋予了 IL/MOF 成为良好的导电材料的潜力,而优异导电材料的开发需要大量实验筛选 MOF 和 IL,特别是 IL 的阳离子。而对于离子交换膜,还需要开发良好的纳米孔道结构以进一步提高离子电导率。因此,进一步深入的实验和理论研究有望为低温电容器等领域提供新的解决方案。

4 结论和展望

由于离子液体 (IL) 与金属-有机骨架 (MOF) 两种材料具备的优异特性和庞大的家族成员,可能

设计合成出具有各种优良特性的新型离子液体/金属-有机骨架复合材料 (IL/MOF), 在许多领域中具有巨大的应用潜力。本文综述了 IL/MOF 复合材料近年来在合成方法、理论模拟计算、应用研究等方面的研究进展, 主要结论总结如下。

(1) 近十几年来的实验和少数模拟研究表明, IL/MOF 复合材料已在气/液相吸附、膜分离、催化剂和导电材料等领域展示了其独特的优势。特别是 IL/MOF 复合材料在气体选择性吸附和催化方面的研究较深入, 若对于具体的目标体系, 在现有基础上继续开展相关研究, 可能解决现有生产中的一些关键问题。

(2) 复合的两种材料 IL 和 MOF 均未实现广泛的工业应用, IL 及 MOF 材料合成和纯化过程复杂, 导致这两种材料的价格比较昂贵。因此在 IL/MOF 材料的工业化进程中, 可重点优化材料的合成工艺, 降低应用成本, 并进一步提高材料的重复利用性。

(3) IL/MOF 在很多领域展现了诱人的前景, 而其研究时间较短, 存在一些尚未解决的问题, 如高效稳定的合成工艺、化学和机械稳定性、材料组成的筛选, 特别是对于应用中尚不明确的作用机制需要进一步的理论和实验研究。

附表 1 离子液体的缩写说明

Attached Table 1 Abbreviations of ionic liquids

Abbreviation	Ionic liquid
[BMIM][PF <sub>6</sub> ]	1-Butyl-3-methylimidazole hexafluorophosphate
[BMIM][Tf <sub>2</sub> N]	1-Butyl-3-methylimidazole bis(trifluoromethylsulfonyl)imide
[BMIM][SCN]	1-Butyl-3-methylimidazole thiocyanate
[BMIM][BF <sub>4</sub> ]	1-Butyl-3-methylimidazole tetrafluoroborate
[BMIM][MeSO <sub>4</sub> ]	1-Ethyl-3-methylimidazole methyl sulfate
[BuPh <sub>3</sub> P][Br]	(4-Bromobutyl) triphenylphosphonium bromide
[C <sub>2</sub> MIM][Ac]	1-Ethyl-3-methylimidazole acetate
[C <sub>4</sub> MIM][Br]	1-Butyl-3-methylimidazole bromide
[C <sub>6</sub> MIM][Cl]	1-Hexyl-3-methylimidazole chloride
[C <sub>10</sub> MIM][NTf <sub>2</sub> ]	1-Decyl-3-methylimidazole bis(trifluoromethanesulfonyl)imide
[C <sub>6</sub> MIM][N(CN) <sub>2</sub> ]	1-Hexyl-3-methylimidazole dicyanamide
[C <sub>6</sub> MIM][C(CN) <sub>3</sub> ]	1-Hexyl-3-methylimidazole melamine
[EMIM][TFSA]	1-Ethyl-3-methylimidazole bis(trifluoromethylsulfonyl)amide
EIMS	1-(1-Ethyl-3-imidazolium)propane-3-sulfonate
[Emim][EtSO <sub>4</sub> ]	1-Ethyl-3-methylimidazole ethyl sulfate
[Emim][Gly]	1-Ethyl-3-methylimidazole glycinate
[Emim][Phe]	1-Ethyl-3-methylimidazole phenylpropionate
[Hnmp][H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ]	1-Methyl-2-pyrrole dihydrogen phosphate
[HEMIM][DCA]	1-(2-Hydroxyethyl)-3-methylimidazole dicyandiamide
HTFSA	N,N-Bis(trifluoromethanesulfonyl)amide
[MPIm][Br]	1-Propyl-3-methylimidazole bromide
[P <sub>66 614</sub> ][NTf <sub>2</sub> ]	Trihexyltetradecylphosphine bis(trifluoromethylsulfonyl)amide
[PSMIM][HSO <sub>4</sub> ]	1-Methylimidazole-3-propylsulfonic acid hydrogen sulfate

参考文献:

[ 1 ] BAN Y, LI Z, LI Y, et al. Confinement of ionic liquids in nanocages: Tailoring the molecular sieving properties of ZIF-8 for mem-brane-based CO<sub>2</sub> capture[J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 54(51): 15483-15487.

[ 2 ] BAE Y, LEE C Y, KIM K C, et al. High propene/propane selectivity in isostructural metal-organic frameworks with high densities of open metal sites[J]. *Angewandte Chemie*, 2012, 51(8): 1857-1860.

[ 3 ] KAZUYUKI F, HIROSHI K. Ionic liquid transported into metal-organic frameworks[J]. *Coordination Chemistry Re-*

*views*, 2016, 307: 382-390.

[ 4 ] HOSSEIN S, GOMAA A M A, VAHID S. Metal-organic framework supported ionic liquid membranes for CO<sub>2</sub> capture: Anion effects[J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2012, 14(16): 5785-5794.

[ 5 ] TANG Y, HUANG H, LI J, et al. IL-induced formation of dynamic complex iodide anions in IL@MOF composites for efficient iodine capture[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(31): 18324-18329.

[ 6 ] MORRIS R E. Ionothermal synthesis-ionic liquids as functional solvents in the preparation of crystalline

- materials[J]. *Chem Commun (Camb)*, 2009, 40(21): 2990-2998.
- [7] AN J, ROSI N L. Tuning MOF CO<sub>2</sub> adsorption properties via cation exchange[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(16): 5578-5579.
- [8] BAN Y, LI Y, PENG Y, et al. Metal-substituted zeolitic imidazolate framework ZIF-108: Gas-sorption and membrane-separation properties[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20(36): 11402-11409.
- [9] THOMPSON J A, VAUGHN J T, BRUNELLI N A, et al. Mixed-linker zeolitic imidazolate framework mixed-matrix membranes for aggressive CO<sub>2</sub> separation from natural gas[J]. *Microporous and Mesoporous Material*, 2014, 192: 43-51.
- [10] HU Z, XU Q L. Metal-organic frame-work composites[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(16): 5468-5512.
- [11] UZUN A, KESKIN S. Site characteristics in metal organic frameworks for gas adsorption[J]. *Progress in Surface Science*, 2014, 89(1): 56-79.
- [12] WAN H, CHEN C, WU Z, et al. Encapsulation of heteropoly-anion-based ionic liquid within the metal-organic framework MIL-100(Fe) for biodiesel production[J]. *ChemCat-Chem*, 2015, 7(3): 441-449.
- [13] KHAN N A, HASAN Z, JHUNG S H. Ionic liquids supported on metal-organic frameworks: Remarkable adsorbents for adsorptive desulfurization[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20(2): 376-380.
- [14] L UO, Q X, SONG X D, et al. Molecular size-and shape-selective Knoevenagel condensation over microporous Cu<sub>3</sub>(BTC)<sub>2</sub> immobilized amino-functionalized basic ionic liquid catalyst[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2014, 478: 81-90.
- [15] ABEDNATANZI S, ABBASI A, MAJID M F. Immobilization of catalytically active polyoxotungstate into ionic liquid-modified MIL-100 (Fe): A recyclable catalyst for selective oxidation of benzyl alcohol[J]. *Catalysis Communications*, 2017, 96: 6-10.
- [16] WU J, GAO Y, ZHANG W, et al. Deep desulfurization by oxidation using an active ionic liquid-supported Zr metal-organic framework as catalyst[J]. *Applied Organometallic Chemistry*, 2015, 29(2): 96-100.
- [17] SEZGINEL K B., KESKIN S, UZUN A. Tuning the gas separation performance of CuBTC by ionic liquid incorporation[J]. *Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids*, 2016, 32(4): 1139-1147.
- [18] CHEN C, WU Z, QUE Y, et al. Immobilization of a thiol-functionalized ionic liquid onto HKUST-1 through thiol compounds as the chemical bridge[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(59): 54119-54128.
- [19] MA J, YING Y, GUO X, et al. Fabrication of mixed-matrix membrane containing metal-organic framework composite with task-specific ionic liquid for efficient CO<sub>2</sub> separation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(19): 7281-7288.
- [20] HAN M, GU Z, CHEN C, et al. Efficient confinement of ionic liquids in MIL-100(Fe) frameworks by the “impregnation-reaction-encapsulation” strategy for biodiesel production[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(43): 37110-37117.
- [21] NASROLLAHPOUR A, MORADI S E. Hexavalent chromium removal from water by ionic liquid modified metal-organic frameworks adsorbent[J]. *Microporous Mesoporous Materials*, 2017, 243: 47-55.
- [22] DA SILVA F W M, MAGALHÃES G M, JARDIM E O. CO<sub>2</sub> adsorption on ionic liquid-modified Cu-BTC: Experimental and simulation study[J]. *Adsorption Science & Technology*, 2015, 33: 223-242.
- [23] IZATT R M. Macrocyclic and supramolecular chemistry: How izatt-christensen award winners shaped the field[M]. Hoboken: John Wiley & Sons, 2016: 10-37.
- [24] LUO Q X, JI M, LU M H, et al. Organic electron-rich N-heterocyclic compound as a chemical bridge: Building a Brønsted acidic ionic liquid confined in MIL-101 nanocages[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(22): 6530-6534.
- [25] FUJIE K, YAMADA T, IKEDA R, et al. Introduction of an ionic liquid into the micropores of a metal-organic framework and its anomalous phase behavior[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(42): 11302-11305.
- [26] FUJIE K, OTSUBO K, IKEDA R, et al. Low temperature ionic conductor: Ionic liquid incorporated within a metal-organic framework[J]. *Chemical science*, 2015, 6(7): 4306-4310.
- [27] X IN, Y, WANG C, WANG Y, et al. Encapsulation of an ionic liquid into the nanopores of a 3D covalent organic framework[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(3): 1697-1700.
- [28] DHUMAL N R, SINGH M P, ANDERSON J A, et al. Molecular interactions of a Cu-based metal-organic framework with a confined imidazolium-based ionic liquid: A combined density functional theory and experimental vibrational spectroscopy study[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(6): 3295-3304.
- [29] FUJIE K, IKEDA R, OTSUBO K, et al. Lithium ion diffusion in a metal-organic framework mediated by an ionic liquid[J]. *Chemistry of Material*, 2015, 27(21): 7355-7361.
- [30] LI Z, WANG W, CHEN Y, et al. Constructing efficient ion nanochannels in alkaline anion ex-change membranes by the in situ assembly of a poly (ionic liquid) in metal-organ-

- ic frameworks[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(6): 2340-2348.
- [31] KHAN N A, HASAN Z, JHUNG S H. Ionic liquid@ MIL-101 prepared via the ship-in-bottle technique: Remarkable adsorbents for the removal of benzothiophene from liquid fuel[J]. *Chemical Communications*, 2016, 52(12): 2561-2564.
- [32] XUE W, LI Z, HUANG H, et al. Effects of ionic liquid dispersion in metal-organic frameworks and covalent organic frameworks on CO<sub>2</sub> capture: A computational study[J]. *Chemical Engineering Science*, 2016, 140: 1-9.
- [33] CHEN B, OCKWIG N W, MILLWARD A R, et al. High H<sub>2</sub> adsorption in a microporous metal-organic framework with open metal sites[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(30): 4745-4749.
- [34] XIANG S, ZHOU W, GALLEGOS J M, et al. Exceptionally high acetylene uptake in a microporous metal-organic framework with open metal sites[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(34): 12415-12419.
- [35] WU H, ZHOU W, YILDIRIM T. High-capacity methane storage in metal-organic frameworks M<sub>2</sub>(dhtp): The important role of open metal sites[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(13): 4995-5000.
- [36] DIETZEL P DC, BESILOTIS V, BLOM R. Application of metal-organic frameworks with coordinatively unsaturated metal sites in storage and separation of methane and carbon dioxide[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(39): 7362-7370.
- [37] KINIK F P, ALTINTAS C, BALCI V, et al. [BMIM][PF<sub>6</sub>] incorporation doubles CO<sub>2</sub> selectivity of ZIF-8: Elucidation of interactions and their consequences on performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(45): 30992-31005.
- [38] POLATA H M, ZEESHAN M, UZUN A, et al. Unlocking CO<sub>2</sub> separation performance of ionic liquid/CuBTC composites: Combining experiments with molecular simulations[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 373: 1179-1189.
- [39] LEI Z, DAI C, SONG W. Adsorptive absorption: A preliminary experimental and modeling study on CO<sub>2</sub> solubility[J]. *Chemical Engineering Science*, 2015, 127: 260-268.
- [40] GUPTA K M, CHEN Y, JIANG J. Ionic liquid membranes supported by hydrophobic and hydrophilic metal-organic frameworks for CO<sub>2</sub> capture[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(11): 5792-5799.
- [41] KINIK F P, UZUN A, KESKIN S. Ionic liquid/metal-organic framework composites: From synthesis to applications[J]. *ChemSusChem*, 2017, 10(14): 2842-2863.
- [42] KOYUTURK B, ALTINTAS C, KINIK F P, et al. Improving gas separation performance of ZIF-8 by [BMIM][BF<sub>4</sub>] incorporation: Interactions and their consequences on performance[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(19): 10370-10381.
- [43] CHEN Y, HU Z, GUPTA K M, et al. Ionic liquid/metal-organic framework composite for CO<sub>2</sub> capture: A computational investigation[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115(44): 21736-21742.
- [44] KULAK H, POLAT H M, KAVAK S, et al. Improving CO<sub>2</sub> separation performance of MIL-53(Al) by incorporating 1-n-butyl-3-methylimidazolium methyl sulfate[J]. *Energy Technol (Weinh)*, 2019, 7(7): 1900157.
- [45] XIA X, HU G, LI W, et al. Understanding reduced CO<sub>2</sub> uptake of ionic liquid/metal-organic framework (IL/MOF) composites[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2(9): 6022-6029.
- [46] FERREIRA T J, RIBEIRO R P P L, MOTA J P B, et al. Ionic liquid-impregnated metal-organic frameworks for CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2019, 2(12): 7933-7950.
- [47] ANTHONY J L, ANDERSON J L, MAGINN E J, et al. Anion effects on gas solubility in ionic liquids[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(13): 6366-6374.
- [48] ZEESHAN M, NOZARI V, YAGCI M B, et al. Core-shell type ionic liquid/metal organic framework composite: An exceptionally high CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> selectivity[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(32): 10113-10116.
- [49] LI Z, XIAO Y, XUE W, et al. Ionic liquid/metal-organic framework composites for H<sub>2</sub>S removal from natural gas: A computational exploration[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(7): 3674-3683.
- [50] 武晓博, 范远, 韩昕儒, 等. 天然气脱硫过程分析及应对措施[J]. *中国石油和化工标准与质量*, 2019, 39(12): 171-172. WU Xiaobo, FAN Yuan, HAN Xinru, et al. Analysis and countermeasures of natural gas desulfurization process[J]. *China Petroleum and Chemical Standards and Quality*, 2019, 39(12): 171-172(in Chinese).
- [51] 刘恒. 天然气脱硫脱碳工艺的进展分析[J]. *能源与环保*, 2019, 41(3): 122-125. LIU Heng. Progress analysis of natural gas desulfurization and decarbonization process[J]. *China Energy and Environmental Protection*, 2019, 41(3): 122-125(in Chinese).
- [52] LAMBERT T W, GOODWIN V M, STEFANI D, et al. Hydrogen sulfide (H<sub>2</sub>S) and sour gas effects on the eye: A historical perspective[J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 367(1): 1-22.
- [53] CHOU, CH S J. Concise international chemical assessment document 53[R]. Geneva: World Health Organization,

- 2003.
- [54] 屈志伟. 浅析天然气脱硫主要方法[J]. 山东工业技术, 2019(10): 83.
- QU Zhiwei. Analysis on the main methods of natural gas desulfurization[J]. Shandong Industrial Technology, 2019(10): 83(in Chinese).
- [55] BAREA E, MONTORO C, NAVARRO J A R. Toxic gas removal-metal-organic frameworks for the capture and degradation of toxic gases and vapours[J]. *Chemical Society Reviews*, 2014, 43(16): 5419-5430.
- [56] DHAGE P, SAMOKHVALOV A, REPALA D, et al. Regenerable Fe-Mn-ZnO/SiO<sub>2</sub> sorbents for room temperature removal of H<sub>2</sub>S from fuel reformates: Performance, active sites, operando studies[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(6): 2179-2187.
- [57] SHIRAZI A, RAEISPOUR L, MOHAMMAD N. Modeling H<sub>2</sub>S solubility in aqueous N-methyldiethanolamine solution using a new ePC-SAFT-MB equation of state[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2019, 502: 112289.
- [58] LI Y, MATHER A E. Correlation and prediction of the solubility of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S in aqueous solutions of methyldiethanolamine[J]. *Industrial Engineering Chemistry Research*, 1997, 36(7): 2760-2765.
- [59] SONG H, LI X, JIANG B, et al. Preparation of novel and highly stable Py/MOF and its adsorptive desulfurization performance[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(42): 19586-19598.
- [60] ERUCARI, YILMAZ G, KESKIN S. Recent advances in metal-organic framework-based mixed matrix membranes[J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2013, 8(8): 1692-1704.
- [61] 张晶晶, 张亚涛. 基于MOF的混合基质膜在气体分离中的研究进展[J]. 现代化工, 2019, 39(8): 38-42.
- ZHANG Jingjing, ZHANG Yatao. Research progress in applications of MOFs-based mixed matrix membrane in gas separation[J]. *Modern Chemical Industry*, 2019, 39(8): 38-42(in Chinese).
- [62] JOMEKIAN A, BAZOOYAR B, BEHBAHANI R M, et al. Ionic liquid-modified Pebax® 1657 membrane filled by ZIF-8 particles for separation of CO<sub>2</sub> from CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>[J]. *Journal of Membrane Science*, 2017, 524: 652-662.
- [63] HAO L, LI P, YANG T, et al. Room temperature ionic liquid/ZIF-8 mixed-matrix membranes for natural gas sweetening and post-combustion CO<sub>2</sub> capture[J]. *Journal of Membrane Science*, 2013, 436: 221-231.
- [64] CLARA C C, ANA F B, BEATRIZ Z, et al. Synthesis and characterisation of MOF/ionic liquid/chitosan mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(124): 102350-102361.
- [65] TZIALLA O, VEZIRI C, PAPATRYFON X, et al. Zeolite imidazolate framework-ionic liquid hybrid membranes for highly selective CO<sub>2</sub> separation[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(36): 18434-18440.
- [66] HUANG Y, XIAO Y, HUANG H, et al. Ionic liquid functionalized multi-walled carbon nanotubes/zeolitic imidazolate framework hybrid membranes for efficient H<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separation[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(97): 17281-17284.
- [67] DEIKO G S, ISAEVA V I, KUSTOV L M. New molecular sieve materials: composites based on metal-organic frameworks and ionic liquids[J]. *Petroleum Chemistry*, 2019, 59(8): 770-787.
- [68] NABAISA A R, MARTINSB A P S, ALVES V D, et al. Poly(ionic liquid)-based engineered mixed matrix membranes for CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2019, 222: 168-176.
- [69] VU M T, LIN R, DIAO H, et al. Effect of ionic liquids (IL) on MOF/polymer interfacial enhancement in mixed matrix membranes[J]. *Journal of Membrane Science*, 2019, 587: 117157.
- [70] RU C, GU Y, NA H, et al. Preparation of a cross-linked sulfonated poly(arylene ether ketone) proton exchange membrane with enhanced proton conductivity and methanol resistance by introducing an ionic liquid-impregnated metal organic framework[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(35): 31899-31908.
- [71] LI H, TUO L, YANG K, et al. Simultaneous enhancement of mechanical properties and CO<sub>2</sub> selectivity of ZIF-8 mixed matrix membranes: Interfacial toughening effect of ionic liquid[J]. *Journal of Membrane Science*, 2016, 511: 130-142.
- [72] 罗资琴. 石油及其产品中硫危害的分析[J]. 宁夏石油化工, 2003(3): 8-10.
- LUO Ziqin. The analysis on the damages caused by sulfur in petroleum and its products[J]. *Ningxia Petroleum and Chemical Industry*, 2003(3): 8-10(in Chinese).
- [73] SRIVASTAVA V C. An evaluation of desulfurization technologies for sulfur removal from liquid fuels[J]. *RSC Advances*, 2012, 2(3): 759-783.
- [74] JAVADLI R, ARNO D K. Desulfurization of heavy oil[J]. *Applied Petrochemical Research*, 2012, 1(1-4): 3-19.
- [75] SAMOKHVALOV A, TATARCHUK B J. Review of experimental characterization of active sites and determination of molecular mechanisms of adsorption, desorption and regeneration of the deep and ultradeep desulfurization sorbents for liquid fuels[J]. *Catalysis Reviews*, 2010, 52(3): 381-410.
- [76] AHMEDA I, ADHIKARYB K K, LEE Y R, et al. Ionic liquid entrapped UiO-66: Efficient adsorbent for Gd<sup>3+</sup> capture

- from water[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 370: 792-799.
- [77] GUTIERREZ-SEVILLANO J J, VICENT-LUNA J M, DUBELDAM D, et al. Molecular mechanisms for adsorption in Cu-BTC metal organic framework[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(21): 11357-11366.
- [78] ZHANG Y, DEGIRMENCI V, LI C, et al. Phosphotungstic acid encapsulated in metal-organic framework as catalysts for carbohydrate dehydration to 5-hydroxymethylfurfural[J]. *ChemSusChem*, 2011, 4(1): 59-64.
- [79] 孙健, 李岱霖, 倪菲, 等. 离子液体应用的研究进展[J]. *应用化工*, 2019, 48(7): 1724-1727, 1733.  
SUN Jian, LI Dailin, NI Fei, et al. Advances in the applications of ionic liquids[J]. *Applied Chemical Industry*, 2019, 48(7): 1724-1727, 1733(in Chinese).
- [80] THARUN J, BHIN K M, ROSHAN R, et al. Ionic liquid tethered post functionalized ZIF-90 framework for the cycloaddition of propylene oxide and CO<sub>2</sub>[J]. *Green Chemistry*, 2016, 18(8): 2479-2487.
- [81] DAI W, MAO P, LIU Y, et al. Quaternary phosphonium salt-functionalized Cr-MIL-101: A bi-functional and efficient catalyst for CO<sub>2</sub> cycloaddition with epoxides[J]. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, 2020, 36: 295-305.
- [82] LUO Q, AN B, JI M, et al. Metal-organic frameworks HKUST-1 as porous matrix for encapsulation of basic ionic liquid catalyst: Effect of chemical behaviour of ionic liquid in solvent[J]. *Journal of Porous Materials*, 2014, 22(1): 247-259.
- [83] SUN Y, JIA X, HUANG H, et al. Solvent-free mechanochemical route for the construction of ionic liquid and mixed-metal MOF composites for synergistic CO<sub>2</sub> fixation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(6): 3180-3185.
- [84] MASAAKI S, TEPPEI Y, HIROSHI K. Proton conductivity control by ion substitution in a highly proton-conductive metal-organic framework[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(38): 13166-13169.
- [85] XU G, OTSUBO K, YAMADA T, et al. Superprotonic conductivity in a highly oriented crystalline metal-organic framework nanofilm[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(20): 7438-7441.
- [86] HORIKE S, UMEYAMA D, KITAGAWA S. Ion conductivity and transport by porous coordination polymers and metal-organic frameworks[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(11): 2376-2384.
- [87] WANG G, WENG Y, CHU D, et al. Preparation of alkaline anion exchange membranes based on functional poly(etherimide) polymers for potential fuel cell applications[J]. *Journal of Membrane Science*, 2009, 326(1): 4-8.
- [88] LIU C, ZHANG G, ZHAO C, et al. MOF synthesized by the ionothermal method addressing the leaching problem of IL-polymer composite membranes[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(91): 14121-14124.
- [89] SUN X, DENG W, CHEN H, et al. A metal-organic framework impregnated with a binary ionic liquid for safe proton conduction above 100 °C[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2017, 23(6): 1248-1252.