

MOF 基 III 型多孔液体在 CO₂ 捕集中的应用研究进展

陶娟¹, 朱欣妍¹, 胡鹏鹏¹, 章辉², 曲琛^{3,*}

(1. 江西科技师范大学 生命科学学院, 江西 南昌 330013; 2. 江西川奇药业有限公司, 江西 南昌 330224; 3. 东北大学 材料科学高等研究所, 日本 仙台 9808577)

摘要: 多孔液体作为一类兼具固体永久孔隙与液体流动性的新型材料, 在 CO₂ 捕集领域潜力巨大。其中, 以有机金属框架(MOF)为主体材料的 III 型多孔液体因组分多样、合成简单而成为研究热点。本文系统综述了 MOF 基 III 型多孔液体的制备及其在 CO₂ 捕集中的应用研究进展。根据位阻溶剂类型, 将其分为有机溶剂、液态聚合物、低共熔溶剂和离子液体四类体系, 分别阐述各体系的构建策略、结构特征及 CO₂ 捕集性能。其次, 总结该类材料的结构表征、物性参数、稳定性及孔隙性等检测方法。当前, 该类材料仍面临 MOF 与位阻溶剂的界面相容性不足, 易导致颗粒团聚、分散不均, 以及体系黏度高、稳定性差等挑战。初步技术经济性分析表明, 材料成本及循环稳定性是制约工业化的主要因素。未来研究应聚焦于低成本、高性能 MOF 基多孔液体材料的定向设计, 低黏度、高 CO₂ 溶解能力的位阻溶剂体系开发, 面向真实烟气条件多孔液体体系优化。最终实现从实验室研究到工业化应用的跨越。

关键词: 多孔液体; 金属有机框架; 二氧化碳捕集; 位阻溶剂; 性能检测

中图分类号: X701

文献标识码: A

Research Progress on the Application of MOF-Based Type III Porous Liquids for CO₂ Capture

Tao Juan¹, Zhu Xinyan¹, Hu Pengpeng¹, Zhang Hui², Qu Chen^{3,*}

(1. School of Life Science, Jiangxi Science and Technology Normal University, Nanchang 330013, China; 2. Jiangxi Chuanqi Pharmaceutical Co., Ltd., Nanchang 330224, China; 3. Advanced Institute for Materials Research (AIMR), Tohoku University, Sendai 9808577, Japan)

Abstract: Under the strategic guidance of the "dual carbon" goals, carbon capture, utilization, and storage (CCUS) technologies have attracted widespread global attention, with carbon capture representing a critical step toward carbon neutrality. Conventional capture methods, such as chemical absorption, organic solvent adsorption, and membrane separation, are often hindered by severe equipment corrosion, high regeneration energy consumption, and low adsorption capacity, thereby necessitating the development of green and efficient alternatives. Porous liquids (PLs), first conceptualized in 2007, uniquely combine the permanent porosity of solid materials with the fluidity and processability of liquids, making them promising candidates for CO₂ capture. Among the four classical types of PLs, type III PLs—typically formed by dispersing porous host materials in steric solvents—have garnered significant attention due to their diverse material sources and facile preparation. Metal-organic frameworks (MOFs), characterized by well-defined pore architectures, high

收稿日期: 2026-03-25

修回日期: 2026-05-18

接受日期: 2026-05-21

DOI: 10.20078/j.eep.20260504

基金项目: 日本学术振兴会资助项目 (JP 22K05932)

第一作者: 陶娟 (1981—), 女, 河北新乐人, 讲师, 主要研究方向多孔液体制备。E-mail: 1020180301@jxstnu.edu.cn

*通讯作者: 曲琛 (1981—), 女, 辽宁沈阳人, 副教授, 主要研究方向生物质的催化转化。E-mail: qu.chen.e4@tohoku.ac.jp

specific surface areas, and excellent designability, are ideal host materials for constructing type III PLs. This review systematically summarizes recent advances in MOF-based type III PLs, with a focus on preparation methods, structural characteristics, and CO₂ capture performance. Depending on the type of steric solvent used, four main categories are discussed: organic solvents, liquid polymers, deep eutectic solvents (DES), and ionic liquids (ILs). Organic solvent-based systems are easy to prepare but suffer from volatility and environmental concerns. Liquid polymers utilize size-exclusion effects to preserve MOF porosity, although they often lead to increased viscosity. DES-based PLs offer advantages in sustainability and tunability, with emerging applications in integrated CO₂ capture and conversion. ILs, owing to their negligible vapor pressure and structural tunability, are among the most extensively studied solvent systems, enabling stable dispersion and retention of MOF porosity. Strategies for enhancing system stability, including MOF surface engineering and the use of dispersion aids, are also highlighted. Furthermore, key characterization techniques are discussed, including structural analysis via X-ray diffraction and electron microscopy, measurements of physical properties such as viscosity and density, and stability evaluation. Given the limitations of conventional gas adsorption techniques for probing porosity in liquid media, positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS) is introduced as an effective tool for verifying the permanent porosity of PLs. Preliminary techno-economic analysis indicates that material cost and cyclic stability remain the primary bottlenecks for large-scale application. Future research should therefore focus on (i) the rational design of low-cost, high-performance MOF-based porous liquid materials, (ii) the development of steric solvent systems with low viscosity and high CO₂ solubility, and (iii) the optimization of porous liquid systems under realistic flue gas conditions. Achieving these goals will facilitate the transition of MOF-based type III porous liquids from laboratory research to practical industrial applications.

Keywords: Porous liquids; Metal–organic frameworks (MOFs); CO₂ capture; Steric solvents; Performance characterization

0 前 言

在“双碳”目标引领下，碳捕集、利用与封存 (Carbon Capture, Utilization and Storage, CCUS) 技术受到全球广泛关注^[1-2]。其中，碳捕集是实现碳中和目标的重要手段之一。当前常用的 CO₂ 捕集方法主要包括化学吸收法、有机溶剂吸附法和膜分离法等，然而这些技术普遍存在设备腐蚀严重、再生能耗高、吸附容量低等不足^[3-5]。因此，开发绿色、高效 CO₂ 捕集技术成为当前研究的热点。

为了解决相关技术难题，科研人员开发了各种用于碳捕集的环保材料。例如，碳基材料、金属有机框架 (Metal Organic Frameworks, MOFs)、沸石 (zeolites)、二氧化硅、氧化铝等金属氧化物、胺基吸附剂以及其他多种复合材料^[6-7]。2007 年 O'Reilly 等^[8] 首次提出一类兼具孔隙性和流动性的新型材料，并将其定义为多孔液体 (Porous Liquids, PLs)，其核心优势在于既具有传统多孔固体材料的永久空隙，又具备液体材料的流动性和

可加工性，在 CO₂ 捕集与回收领域具有广阔的应用前景^[9-10]。根据结构特征，多孔液体主要分为 4 类 (图 1)^[11-12]：I 型由带空腔的单一刚性分子构成，无需额外溶剂，依靠分子自身维持液态与孔隙；II 型为刚性空腔主体分子溶于位阻溶剂，制备的关键在于确保位阻溶剂不填充孔隙；III 型是多孔材料分散于位阻溶剂中获得稳定的悬浮液。II 型与 III 型的主要区别在于材料在溶剂中的状态是溶解还是分散。近年来，也有研究者提出 IV 型多孔液体的概念，通常指 MOF 等晶态多孔材料在

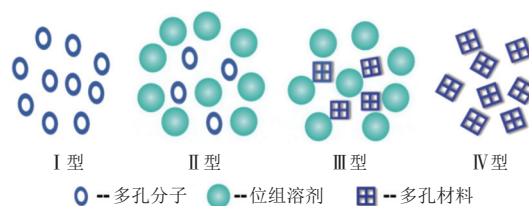


图 1 多孔液体结构示意图

Fig. 1 Schematic illustration of the structure of porous liquids

熔融状态下,通过分子间的瞬时配位作用形成局部有序结构,从而保持固有孔隙率^[13-14]。其中,Ⅲ型多孔液体因组分来源多样、制备工艺简单、应用前景广泛,逐渐成为研究热点。

MOF 作为有效的 CO₂ 捕集材料之一,是由金属离子或团簇与有机配体自组装而成的一类晶态多孔材料,具有规整的孔道分布、高比表面积和良好的可设计性,是制备多孔液体的理想主体材料^[15-16]。Cao 团队^[17]采用离子交换策略,将咪唑鎓盐功能化的阳离子型 Deim-UiO-66 表面的卤素阴离子置换为聚乙二醇磺酸盐(PEGS),成功制备了 Im-UiO-PLs。该材料不仅保留了 MOF 的永久孔隙率,还借助 PEGS 冠状层实现了体系的流动性,属于典型的 I 型多孔液体。研究表明,该材料对 CO₂ 的吸附量约为纯 PEGS 的 14 倍,并具备缓慢释放储存 CO₂ 的特性。

Mahdavi 等^[18]将 1%(无特殊说明,均为质量分数)ZIF-8 加入甲基咪唑(MIM)中,经超声分散制得一种高稳定性胶体,未出现任何沉降现象,属于Ⅱ型多孔液体。鉴于 MOF 晶体的不溶性及可调控性,目前多用作Ⅲ型多孔液体的主体材料^[19-20]。

本文旨在综述以 MOF 为主体材料的Ⅲ型多孔液体的制备方法、结构特性及 CO₂ 捕集性能,并总结该类材料的结构表征与物性检测方法(图 2),最后对其发展前景进行展望。

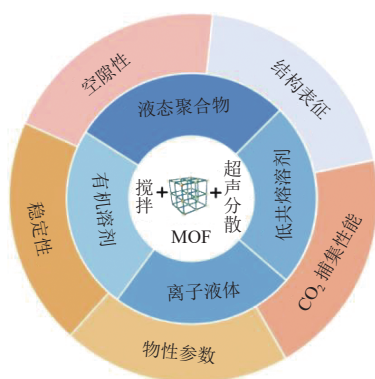


图 2 不同位阻溶剂Ⅲ型多孔液体的制备及性能

Fig. 2 Preparation and performance of type III porous liquids using different steric solvents

1 MOF 基Ⅲ型多孔液体的制备及其 CO₂ 捕集性能

制备 MOF 基Ⅲ型多孔液体的关键在于选择适配的位阻溶剂,将 MOF 晶体均匀稳定地分散于液相中,从而在保留 MOF 固有孔道结构的同时赋

予体系宏观流动性。目前,用于构筑该类多孔液体的溶剂体系主要分为 4 类:有机溶剂、液态聚合物、低共熔溶剂(Deep Eutectic Solvents, DES)以及离子液体(Ionic Liquids, ILs)。其中,传统有机溶剂虽易操作,但存在挥发性与环境安全隐患等局限;液态聚合物溶剂凭借其大分子位阻效应,可有效提升体系稳定性;DES 与 ILs 因其绿色、低挥发和结构可调性等优势,逐渐成为主流研究方向。本章将围绕这 4 类溶剂体系,系统阐述 MOF 基Ⅲ型多孔液体的制备方法及其 CO₂ 捕集性能的研究进展。

1.1 MOF/有机溶剂多孔液体

传统有机溶剂存在分子量小、挥发性强、毒性大、易造成环境污染等局限,因此作为位阻溶剂构筑多孔液体的研究相对较少。韩梦飞等^[21]以 2-[2-(二甲基氨基)乙氧基]乙醇(DMEE)为溶剂,采用混合与超声分散的方法成功制备了 UiO-66 基多孔液体。研究发现,当 UiO-66 添加量为 6% 时,体系既保持了良好的流动性,又显著提高了 CO₂ 的吸收性能。在 30 °C、250 kPa 条件下,UiO-66/DMEE 对 CO₂ 的吸收量达 0.548 mmol/g,较纯 DMEE 提高了 15.4%。采用恒温降压再生法,在 80 °C 条件下,经过 5 次循环后,UiO-66/DMEE 的 CO₂ 吸收能力保持稳定,吸收量仅下降约 8%,表明该体系可高效稳定循环使用,且比商用吸收剂的再生温度低,有助于降低能耗。

Hurlock 等^[22]分别将 ZIF-8 与二维结构 ZIF-L 分散于 2'-羟基苯乙酮(2HAP)中,利用溶剂分子的尺寸排阻效应,成功构筑了稳定的多孔液体。该体系不仅实现了 CO₂ 吸附性能的增强,同时提升了 CO₂/N₂ 的选择性。Ji 等^[23]借助分子动力学模拟,筛选出由 ZIF-67 与冠醚制备的多孔液体,其均具有良好的分散性与流动性。其中 ZIF-67/18-冠醚-6 在 0 °C、1 MPa 条件下,对 CO₂ 的吸附容量达 0.57 mmol/g,吸附效率为 85%,且可通过调节温度和压强实现循环吸附。

Mahdavi 等^[24]首次将磁性 MOF(MgFe₂O₄@ZIF-62)作为多孔材料分散于 1,3,5-三异丙苯(TPB)中,制备了磁性多孔液体。该材料在 298 K 和 0.2 MPa 条件下对 CO₂ 的最大吸附容量为 0.81 mmol/g,略低于 ZIF-62/TPB 体系的 0.85 mmol/g,主要是磁性颗粒的引入导致有效孔隙率与比表面积下降。然而,在磁场辐照作用下,磁性 MOF 表面能升高,削弱了 CO₂ 与多孔液体表面的相互作用,从而促

进 CO₂ 解吸, 实现气体的可逆捕集与释放。在 3 次吸附-解吸循环中, CO₂ 释放量保持稳定, 且再生能耗维持在较低水平, 展现出良好的应用前景。

表面工程是提升多孔液体稳定性的常用策略^[25-26]。通过调控 MOF 颗粒表面性质(图 3), 可有效抑制颗粒团聚并增强溶剂化作用, 从而获得稳定的分散体系。Mahdavi 等^[27]对 UiO-66 的有机配体进行预合成修饰, 在材料表面引入磺酸基(-SO₃H), 以 15-冠醚-5(CE)为位阻溶剂制备了多孔液体。尽管亲水溶剂 CE 与疏水有机配体的相容性较差, 但 UiO-66 表面引入的-SO₃H 显著改善了材料与溶剂的相容性, 促进了溶剂化作用的发生。同时, CE 具有较强的亲核性, 可与 UiO-66-SO₃H 表面的离子及官能团形成稳定的化学键合, 有效抑制 MOF 颗粒聚集, 最终形成稳定的多孔液体体系。

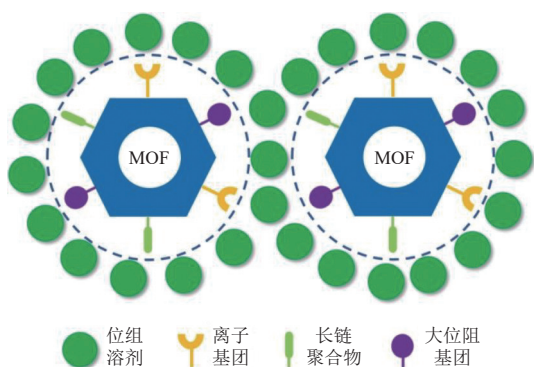


图 3 MOF 基Ⅲ型多孔液体表面工程技术示意图

Fig. 3 Schematic illustration of surface engineering technology for MOF-based type III porous liquids

1.2 MOF/液态聚合物多孔液体

在Ⅲ型多孔液体的研究中, 液态聚合物因具有低蒸气压和高热稳定性, 常被用作大体积位阻溶剂, 其核心在于通过尺寸排阻效应避免侵入 MOF 孔隙^[28-29]。Ma 等^[30]将高温煅烧 MOF-5 所得的 MOF 衍生碳基多孔材料与聚二甲基硅氧烷(PDMS)复合, 制备了一类新型多孔液体。该体系兼具低黏度(108 mPa·s)和低密度(0.551 g/cm³), 在 298 K、1 MPa 条件下该材料对 CO₂ 的吸附量达 1.89 mmol/g, 并表现出优异的循环稳定性。研究表明, 煅烧过程中形成的石墨烯层不仅强化了 MOF 的表面结构, 有效阻止位阻溶剂进入内部孔道, 还可与 PDMS 协同促进 CO₂ 吸附。该研究填补了利用 MOF 衍生碳制备Ⅲ型多孔液体的空白。

Koutsianos 等^[31]利用柔性 ZIF-7 和 ZIF-9 在气压驱动下可发生窄孔相-大孔相可逆结构转变

的特性, 将其分散于硅油中制备具有门控吸附特性的多孔液体, 亦称“呼吸型”多孔液体。该材料对 CO₂ 呈现 S 型吸附等温线, 表现出明显的吸附阶梯, 适用于变压或变温操作条件下的气体捕集。例如, 在 25 °C、0.1 MPa 条件下, 含 10% ZIF-7 的硅油多孔液体(PL7_10)对 CO₂ 的吸附容量达 4.1 cm³(STP)/g, 优于商业吸附剂 Genosorb 1753 的 2.33 cm³(STP)/g, 展现出良好的发展潜力。

然而, 单纯通过增大聚合物分子量维持位阻效应, 往往导致多孔液体黏度显著上升, 影响其流动性。He 等^[32]通过对 Cr 基介孔 MIL-101(孔径为 29 Å 和 34 Å)表面接枝改性, 引入 PDMS 甲基丙烯酸酯涂层。虽然 PDMS 基质获得良好的胶体稳定性, 但分子动力学模拟结果显示, 分子量为 600 Da 的 PDMS 仍较易渗入 MIL-101 孔道, 即便是 4 000 Da 的 PDMS, 其支链结构也存在部分渗入现象。为此, 该课题组通过巯基-炔烃点击化学反应合成了四臂星形 PDMS(分子量约为 4 000 Da), 利用其支化结构的空位阻效应, 使 MIL-101(Cr)的孔容保留率高达 90%。尽管该多孔液体在 0.1 MPa 下的 CO₂ 吸附量为 8.0 cm³/g, 略低于理论值 11.3 cm³/g, 但其黏度低于同分子量的线性聚合物, 且在极低剪切应变下仍表现出典型的类液态流变行为。

Li 等^[33]提出了一种双层表面编织策略。首先, 通过非共价表面引发原子转移自由基聚合(SI-ATRP)在 MOF 表面构建一层紧密且具有高玻璃化转变温度的聚甲基丙烯酸叔丁基酯网络(xPtBMA), 有效阻挡 PDMS 进入孔道。随后在其外层涂敷 xPDMS, 以提高 MOF 颗粒分散度并降低体系黏性。该策略成功应用于 UiO-66、MIL-101(Cr)和 NU-1000 等多种 MOF 材料, 所制得的多孔液体在 298 K 下对 CO₂ 的吸附量与原始 MOF 相当, 且可保留孔径达 3.1 nm 的介孔结构, 突破了传统小孔径填料+大分子溶剂的设计限制, 显著拓展了材料选择范围。

1.3 MOFs/DES 类多孔液体

DES 是由氢键供体与氢键受体按特定摩尔比混合形成的多组分液体体系, 其熔点显著低于任一纯组分^[34-35]。DES 具有合成简单、成本低廉、毒性低、可生物降解及易再生等优点, 作为一种新型绿色溶剂, 已成为构筑多孔液体的理想介质之一。Corsini 等^[36]将 ZIF-8 分散于由三苯基甲基溴化磷与甘油(摩尔比 1 : 3)组成的 DES 中, 成功制

备了多孔液体悬浮液,该悬浮液可稳定存在超过5个月。研究表明,与纯DES相比,所制得的多孔液体对气体的吸附能力显著增强。维持其孔隙率的原因,一方面,DES中阳离子与阴离子间的库仑内聚能抑制了小尺寸阴离子进入ZIF-8孔道;另一方面,ZIF-8自身的强疏水性以及在温和压力条件下孔道难以被溶剂分子打开。尽管该研究并未直接报道多孔液体的CO₂捕集性能,但5%ZIF-8/甘油混合体系在303K、0.1MPa条件下对CO₂吸附量较纯甘油提升了100%,表明ZIF-8孔道在体系中发挥了气体储存库的作用,与模拟结果一致。

制备MOF/DES多孔液体的关键在于有效防止DES进入MOF孔道。借助MOF表面结构的可修饰性,通过引入氢键供体或受体,使其与DES形成特异性相互作用,从而在保留孔道的同时实现稳定分散。陈荣伟^[37]以氯化胆碱(ChCl)为氢键受体、乙醇胺(MEA)等醇胺类物质为氢键供体,构建了系列DES体系。通过优化摩尔比和吸收温度,确定ChCl-MEA(1:5)在30℃下具有最优CO₂吸附性能,0~50min内最大吸附量达5.41mmol/g。在此基础上,该研究进一步以氨基功能化改性得到的MEA@ZIF-8为主体材料,与上述DES复合制备多孔液体。结果表明,当MEA负载量为50%,最佳固含量为5%时,所得多孔液体的CO₂吸附量最高可达7.04mmol/g,较纯DES提高了30%。经6次循环后,吸附量仍保持在4.91mmol/g,展现出良好的再生性能。该体系的吸收机制兼具MOF的物理吸附和DES的化学吸收,为CO₂的高效、绿色捕集研究提供了新思路。

Zhang等^[38]以氨基功能化UiO-66-NH₂为主体材料,采用三苯基甲基溴化磷与甘油(摩尔比1:3)构成的DES为位阻溶剂,按不同比例混合制备了系列多孔液体(PL-x)。该体系在-80~100℃的宽温度范围内表现出优异的热稳定性,其CO₂吸附容量相较纯DES提升超过90%。进一步研究发现,该多孔液体在CO₂与甘油环加成制备甘油碳酸酯的反应中,同时发挥催化剂与气体吸附增强剂双重作用。在65℃、常压的温和条件下反应2h,甘油碳酸酯的收率由纯DES体系的50.8%提升至70.8%,增幅约40%。此外,该体系具有良好的可重复使用性,连续5次循环后催化性能保持稳定。

尽管目前DES用于多孔液体的研究尚处于

起步阶段,但其可持续性、结构可调性以及与MOF之间相互作用的精准调控潜力,为发展绿色、高效CO₂捕集与转化技术开辟了新的方向。

1.4 MOF/ILs类多孔液体的研究

ILs由有机阳离子与有机或无机阴离子构成,具有低挥发性、高热稳定性及结构可调性等优点,通常在室温或低于100℃时呈液态^[39-40]。将来源广泛的MOF与商业化的ILs有机结合,构建兼具高孔隙率与良好流动性的多孔液体,是目前Ⅲ型多孔液体研究较多的一类体系。ILs作为位阻溶剂,在保留MOF孔隙率方面具有独特优势:首先,ILs阴阳离子之间存在的强库仑作用赋予其较高的内聚能,可有效抑制离子对分离,从而避免阴、阳离子单独进入MOF孔道;其次,当离子对体积足够大时,可凭借尺寸排阻效应阻止其侵入MOF内部孔隙;最后,ILs的阴阳离子可进行定向设计与修饰,实现对极性、黏度、配位能力等物化性质的精准调节,进而调节多孔液体的吸附、催化等功能。表1汇总了近年来MOF/ILs类多孔液体的制备及在CO₂捕集领域的研究进展。图4为离子液体的结构。

目前,MOF/ILs多孔液体的制备研究围绕制备具有高孔隙率的均一稳定悬浮液展开,常用以下3个策略。(1)通过筛选大尺寸的离子液体使其被有效拦截,以保证MOF的孔道不被填充。Shan等^[41]选择大尺寸阳离子型[DBU-PEG][NTf₂]作为位阻溶剂,与ZIF-8复合制备多孔液体,结果表明MOF的孔隙结构得以保留,且CO₂的吸附能力显著提升。Costa Gomes等^[43]将ZIF-8和HKUST-1分别分散于大尺寸的[P_{6,6,6,14}][NTf₂]中,成功制得稳定的多孔液体,其对CO₂、CH₄和N₂的吸附量较纯ILs均大幅提高,进一步证实了MOF孔道在复合体系中得到有效保留。(2)通过对MOF颗粒表面进行改性,提高其与ILs之间的界面能,抑制颗粒团聚,从而获得稳定的分散体系。Liu等^[44]采用甲醇浸润ZIF-8,显著增强了其与[Bpy][NTf₂]的固液界面相互作用,所得多孔液体可稳定存放数月。Zhao等^[49]将聚醚胺D2000接枝到UIO-66表面,并分散到[M2070][IPA]离子液体中,制得稳定性良好的多孔液体,其对CO₂的吸附量由纯ILs体系的2.86%提升至7.32%。(3)优化分散工艺,将干燥的MOF晶体直接加入离子液体中,通常难以分散均匀,湿法浸渍法则可有效克服该问题。该法借助甲醇^[44]或丙酮^[46]等低黏度、易挥

表 1 MOF/ILs 类多孔液体的研究汇总

Table 1 Summary of research on MOF/ILs-based porous liquids

MOF	ILs	MOF 添加量	温度	压力/MPa	应用	参考文献
ZIF-8	[DBU-PEG][NTf ₂]	30%	298 K	1.0	对CO ₂ 吸附容量达1.54 mol/mol, 约为纯IL的4.7倍	[41]
ZIF-8	10%[TEPA][Mim]/ 乙二醇	1.0 g/100 g	20 °C	—	对纯CO ₂ 和人工烟气最大捕获容量达2.22 mol/mol和2.03 mol/mol, 较纯IL高21.9%和31.6%, 4次循环后捕集效率保持80%以上	[42]
ZIF-8	[P _{6,6,6,14}][NTf ₂]	2%~5%	303 K	0.5	CO ₂ 、CH ₄ 和N ₂ 可逆吸附量纯IL分别增加63%、100%和150%	[43]
ZIF-8	[Bpy][NTf ₂]	20 mg/mL	298 K	0.1	CO ₂ 吸附量约2.5 mg/g	[44]
UiO-66	[BMMIM][NTf ₂]	0.017 g/g	298 K	0.1	远高于纯IL的0.008 g/g	[45]
UiO-66-NH ₂	[HEMIM][DCA]	0.4 g/2.0 g	298 K	0.1	CO ₂ 的吸附量为纯IL的5倍, 同时N ₂ 难以进入, 可用于CO ₂ 的选择性吸附	[46]
MXene-UiO-66-NH ₂	[Hmim][Br]	1 : 60	25 °C	1.0	CO ₂ 吸附容量为0.52 mmol/g, 较纯IL提高99.73%	[47]
CdS-UiO-66-NH ₂	[M2070][IPA]	0.2 g/0.2 g	—	—	光催化CO ₂ 还原制CO的产率为356.86 μmol/g, 高于同类报道, 且CO选择性高达100%	[48]

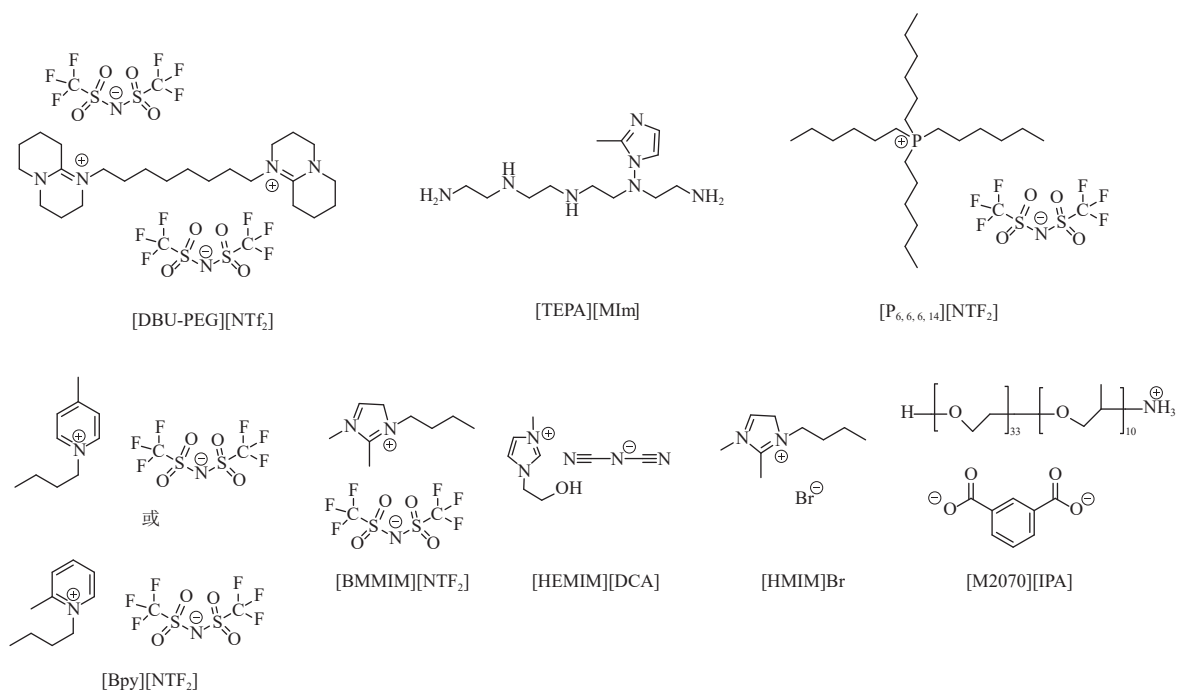


图 4 离子液体结构

Fig. 4 Chemical structure of ionic liquids

发的惰性溶剂作为分散助剂, 促进 MOF 与 ILs 混合均匀后, 再通过加热蒸发除去, 最终获得均一稳定的多孔液体体系。

2 MOF 基 III 型多孔液体的性能检测以及对 CO₂ 捕集性能的影响

多孔液体作为一种兼具固体多孔性和液体流动性的新型材料, 自 2007 年概念提出以来, 直到 2015 年才首次由研究者成功合成基于多孔有机笼

(POC) 的多孔液体^[50]。作为一种新兴材料, 其性能表征方法尚处于不断探索和完善阶段。目前报道的多孔液体性能检测主要包括结构表征与物性参数测定等材料领域的通用检测, 以及针对多孔液体稳定性、孔隙性与 CO₂ 捕集性能的专属测试。

2.1 结构表征

多孔液体通常通过核磁共振(NMR)、X 射线衍射(XRD)、红外光谱(IR)、扫描电镜(SEM)及透射电镜(TEM)等手段进行表征。通常情况下,

多孔液体能够保持原始 MOF 晶体及位阻溶剂结构。当 MOF 被包覆后, SEM 和 TEM 图像可清晰观察到半透明的包覆层, 这不仅增强了体系的稳定性, 同时有效保留了 MOF 的孔隙结构^[46]。

此外, 当 MOF 与位阻溶剂之间发生化学键合作用时, 相关表征手段也可提供直接证据。Xu 等^[48] 通过 XRD 图谱显示, 与 MOF 相比, CdS/NH₂-UIO-66 PL 在 3 100~3 400 cm⁻¹ 处的特征峰强度减弱, 表明氨基数量减少, 该变化归因于 [M2070] [IPA] 离子液体中间苯二甲酸与 CdS/NH₂-UIO-66 的氨基形成了酰胺键。同时, 该多孔液体在 1 375 cm⁻¹ 处出现新峰, 归属于酰氨基(—NHCO—), 进一步证实了酰胺键的形成。类似地, Xin 等^[47] 研究表明, 多孔液体的 FTIR 光谱与位阻溶剂整体相似, 但 C—H 振动峰出现一定程度的蓝移。该现象归因于多孔液体中主体材料 M-U2 与离子液体 [Hmim]Br 之间的氢键相互作用。

2.2 物性参数

多孔液体的黏度是影响其液体流动性与传质效率的关键参数。目前报道的大多数位阻溶剂在室温下均表现出较高的本征黏度, MOF 的引入往往进一步加剧体系的黏度上升。针对该问题, Yang 等^[42] 提出引入低黏度的乙二醇调控体系黏度。研究表明, 乙二醇与 ZIF-8 及离子液体均不发生化学反应, 所制备的多孔液体在 20~80 °C 存储 7 天未出现任何变化。

密度是衡量多孔液体结构特征的重要物性参数之一。由于孔结构的引入, 多孔液体的密度通常低于纯位阻溶剂。Costa Gomes 等^[43] 的密度测定结果表明, 在 298.15 K 下纯 [P_{6,6,6,14}][NTf₂] 的密度为 1.070 4 g/cm³, 而含 5% ZIF-8 的多孔液体的密度降至 1.068 9 g/cm³, 从侧面验证体系的孔隙率。

多孔液体的热稳定性一般优于纯位阻溶剂, 这主要归因于 MOF 与位阻溶剂之间的液-粒相互作用。Qiu 等^[45] 研究发现, 在 UiO-66 与 [BMMIM][NTf₂] 构成的体系中, 二者之间形成了 C—H…O 和 C—H…F 氢键作用。热重分析结果显示, 该多孔液体在 486~800 °C 范围内质量损失显著高于纯离子液体, 这是 UiO-66 的骨架坍塌、ZrO₂ 的生成以及有机组分的降解, 导致 UiO-66 与离子液体之间相互作用被破坏。

2.3 稳定性

稳定性是决定多孔液体应用性能的关键性质之一。由于 MOF 中交替排列的骨架结构表面存

在大量活性金属离子和有机配体, 相邻 MOF 颗粒之间易发生相互作用并形成键合, 进而引发团聚和沉降。为解决该问题, 通常采用 MOF 表面修饰或使 MOF 与溶剂发生化学键合等策略, 以提升多孔液体的稳定性。已有研究中, 一般通过静置存储一定时间(甚至长达数月)观察 III 型多孔液体是否出现沉降现象, 以评估其稳定性。部分多孔液体同时表现出胶体性质, 因此也可借助丁达尔效应对其分散稳定性进行验证^[44]。

Ma 等^[46] 测定了 [HEMIM][DCA]、UiO-66-NH₂ 以及由两者制备得到的多孔液体(UiO-66-PL) 在水中的 Zeta 电位, 分别为 -33.64、-33.08 和 -39.14 mV。研究表明, Zeta 电位的绝对值越高, 体系的分散稳定性越好。因此, UiO-66-PL 表现出最优的稳定性, 这归因于离子液体与 UiO-66-NH₂ 之间的液-粒相互作用。该多孔液体在室温条件下稳定存放半年以上, 未出现团聚和沉淀现象, 进一步验证了其优异的稳定性。

此外, 多孔液体在制备与应用过程中面临的重要挑战是主体材料的结构稳定性, 尤其是在位阻溶剂中可能出现骨架塌陷或分解。为此, Costa Gomes 等^[43] 利用 X 射线衍射对分散在离子液体中的 ZIF-8 材料进行表征, 结果显示其在多次气体吸附-脱附循环后仍能保持完整的晶体结构, 表明该材料在离子液体中具有良好的结构稳定性。

2.4 孔隙性

永久孔隙性是多孔液体的核心特征之一。然而, 基于物理吸附原理的 N₂、Ar 等惰性气体吸附法作为多孔固体材料孔结构表征的经典手段, 在应用于多孔液体时存在明显局限, 尤其当体系中含有一定蒸气压的有机溶剂或聚合物作为位阻溶剂时, 该方法难以准确反映液体中的孔隙状态。为此, 正电子湮灭寿命谱技术(Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy, PALS) 被引入分析多孔液体的孔隙特性。该技术以 ²²Na 为放射源, 产生的正电子注入样品后与环境电子结合形成正电子素(Ps)^[51-52]。其中, 处于三重态的正电子素(o-Ps)可在多孔液体的孔隙中扩散, 并与孔隙壁电子碰撞发生拾取湮没衰变, 其湮没寿命与孔隙尺寸呈单调递增关系, 基于 Tao-Eldrup 模型, 可将测得的 o-Ps 寿命定量转化为孔隙半径信息, 从而实现对多孔液体孔隙结构的定量表征。

Liu 等^[44] 测得 ZIF-8/[Bpy][NTf₂] 多孔液体的特征寿命 τ₃ 为 0.721 ns, 与 ZIF-8 固体自身的加权

平均寿命 $\tau_m=0.748$ ns 接近,表明 ZIF-8 在多孔液体中仍保持孔道的空置状态。Mahdavi 等^[18] 在研究 ZIF-62/1,3,5-三异丙基苯(ZIF-62/TPB)多孔液体时发现,其邻位正电子素的寿命高于各组分单独存在时的理论预期值,说明该体系形成了数量更多的孔隙结构,即存在新的孔道构型。该结果与密度测定结果高度一致,进一步验证了 PALS 技术在多孔液体孔隙结构表征中的有效性。

2.5 CO₂ 捕集性能

准确评估 CO₂ 吸附能力是衡量多孔液体性能的关键指标,其测定方法兼顾材料的两相特征。目前,研究中报道方法主要分为静态容量法、重量法等。

静态容量法是目前应用最广泛的 CO₂ 吸附测试技术。该法在恒定温度下,向密闭系统加入定量的吸附质气体,通过测量吸附前后系统压力的变化,结合气体状态方程计算被吸附的气体量。为确保测试结果的准确性,多孔液体需在 100 °C、真空条件下脱气数小时,以去除杂质气体干扰^[44]。

重量法通过直接测量吸附前后样品质量变化计算 CO₂ 吸附量,该方法操作简单,适合化学吸附。Zhang 等^[38] 首先通入 CO₂ 使多孔液体体系饱和,随后依次加入 NaOH 溶液(分解 MOF)H₂SO₄ 溶液(使得吸附的 CO₂ 完全释放),通过总质量差计算吸附的 CO₂ 质量。

3 MOF 基 III 型多孔液体的技术经济性与工业化应用分析

尽管在实验室研究中 MOF 基 III 型多孔液体展现出优异的 CO₂ 捕集性能,但其工业化应用仍需综合考虑经济成本、能耗水平及实际工况适用性。

3.1 技术经济性分析

材料成本是制约 MOF 基 III 型多孔液体规模化应用的主要因素之一。一方面,主体材料 MOF 及常用位阻溶剂 IL 的成本较高^[43];另一方面,目前文献报道的多孔液体 CO₂ 捕集循环次数一般在 10 次以内^[37-38],远低于传统胺法体系的数千次循环水平,直接影响其长期运行的成本。相比之下,DES 成本较低,在构筑多孔液体时更具优势。

在再生能耗方面,MOF 基 III 型多孔液体的解吸温度通常为 80~100 °C^[21],低于传统 30% 单乙醇胺(MEA)的 120 °C,有望降低再生能耗约 20%~30%。

与传统 MEA 法相比,MOF 基多孔液体主要瓶颈在于材料成本偏高及循环稳定性不足。与固体 MOF 吸附法相比,多孔液体则避免了固体材料的运输与传质限制,更适合连续操作,但需额外考虑液相输送能耗。

3.2 工业化应用分析

不同 CO₂ 捕集场景对材料的稳定性、选择性、再生条件具有差异化要求。

针对 CO₂ 浓度相对较高的燃煤电厂烟气,杂质(SO_x、NO_x、H₂O)是主要障碍,建议采用疏水型 MOF 与 IL 或 DES 复合体系,并优先选择耐酸性配体修饰的 MOF 材料。

对于天然气脱碳,操作压力较高。高压条件有利于维持位阻溶剂的稳定性,但需防止高压导致溶剂分子侵入 MOF 孔道。门控型 MOF(如 ZIF-7、ZIF-9)具有独特优势^[31]。

直接空气捕集面临 CO₂ 浓度极低、处理量大、操作成本高等严峻挑战,是目前碳捕集领域的技术难题。当前 MOF 基 III 型多孔液体的吸附容量与胺功能固体吸附剂相比仍有明显差距。未来需通过提高 MOF 的胺基负载量与溶剂协同吸收进行突破。

4 总结与展望

MOF 基 III 型多孔液体作为一类极具发展前景的新型功能材料,既保留了 MOF 材料的高比表面积、可控孔道结构及强大的靶向吸附能力,又兼具液体材料的流动性与传质特性,在 CO₂ 捕集领域展现出优异的协同性能。然而,当前该类材料在实际应用过程中仍面临诸多挑战。一方面,MOF 与位阻溶剂的界面相容性不足,易导致颗粒团聚、分散不均,进而削弱材料的孔隙特性与功能稳定性;另一方面,多数多孔液体体系存在熔点偏高、黏度过大、稳定性差等问题,制约了其在连续流动体系及工业化场景中的进一步推广。

为突破上述瓶颈,未来研究将从以下方向深入开展。(1)定向设计低成本、高性能 MOF 材料。针对 CO₂ 的分子尺寸与极化率特征,开发具有适宜孔径、高 CO₂/N₂ 选择性及强极化表面的 MOF 材料,增强对 CO₂ 的亲合力,同时兼顾 MOF 在位阻溶剂中的结构稳定性。(2)开发低黏度、高 CO₂ 溶解能力的位阻溶剂体系。在保证位阻效应的前提下降低体系黏度,提升 CO₂ 在液相中的扩散速率与吸收容量,从而提高多孔液体的捕集

性能。(3)面向真实烟气条件优化多孔液体体系。针对燃煤电厂、钢铁等行业烟气中 CO₂ 浓度低、杂质含量高等特点,开发具有抗杂质干扰能力、高低温适应性的多孔液体,并在模拟真实工况下系统评估其循环稳定性与再生能耗。

总体而言,虽然 MOF 基 III 型多孔液体为 CO₂ 捕集提供了一种兼具高效性与可调性的全新策略。多孔液体研究还处于实验室研究阶段,缺乏相关成熟的工程化应用案例。然而,随着材料设计、机理研究及工程应用的不断深入,该类材料有望在 CO₂ 捕集、储藏以及资源化等利用未来技术体系中占据重要地位,最终实现从实验室研究向工业应用的跨越。

参考文献 (References):

- [1] Leonzio G, Shah N. Recent advancements and challenges in carbon capture, utilization and storage[J]. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 2024, 46: 100895.
- [2] Yusuf M, Ibrahim H. A comprehensive review on recent trends in carbon capture, utilization, and storage techniques[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11(6): 111393.
- [3] Wang Pin, Liu Zhiming, Pan Zhen, et al. Advances in life cycle assessment of chemical absorption-based carbon capture technologies[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 346: 127252.
- [4] Yagmur Goren A, Erdemir D, Dincer I. Comprehensive review and assessment of carbon capturing methods and technologies: An environmental research[J]. *Environmental Research*, 2024, 240: 117503.
- [5] Hekmatmehr H, Esmaeili A, Pourmahdi M, et al. Carbon capture technologies: A review on technology readiness level[J]. *Fuel*, 2024, 363: 130898.
- [6] Wang Junya, Fu Rong, Wen Shikun, et al. Progress and current challenges for CO₂ capture materials from ambient air[J]. *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 2022, 5(4): 2721–2759.
- [7] Dziejarski B, Serafin J, Andersson K, et al. CO₂ capture materials: A review of current trends and future challenges[J]. *Materials Today Sustainability*, 2023, 24: 100483.
- [8] O'Reilly N, Giri N, James S. Porous liquids[J]. *Chemistry – A European Journal*, 2007, 13(11): 3020–3025.
- [9] Wang Dechao, Ying Yunpan, Xin Yangyang, et al. Porous liquids open new horizons: Synthesis, applications, and prospects[J]. *Accounts of Materials Research*, 2023, 4(10): 854–866.
- [10] Sheng Lisha, Ning Hailong, Wang Yi, et al. Porous liquids for gas capture and separation: Recent progress and future aspects[J]. *Green Chemistry*, 2025, 27(33): 9820–9845.
- [11] Mahdavi H, Smith S J D, Mulet X, et al. Practical considerations in the design and use of porous liquids[J]. *Materials Horizons*, 2022, 9(6): 1577–1601.
- [12] Jing Dongyu, Qi Dagang, Zhang Mengchao, et al. Advances in porous liquids and their application in liquid-liquid separation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 366: 132783.
- [13] Egleston B D, Mroz A, Jelfs K E, et al. Porous liquids—The future is looking emptier[J]. *Chemical Science*, 2022, 13(18): 5042–5054.
- [14] Wysokowski M, Makoś Chelstowska P, Brzęczek Szafran A, et al. Porous deep eutectic solvents—unfulfilled dream or the next breakthrough in scientific innovation?[J]. *Advanced Science*, 2025, 12(5): 2412622.
- [15] Payam A F, Khalil S, Chakrabarti S. Synthesis and characterization of MOF-derived structures: Recent advances and future perspectives[J]. *Small*, 2024, 20(32): 2310348.
- [16] Zhang Yiming, Yin Ben hang, Huang Lingzhi, et al. MOF membranes for gas separations[J]. *Progress in Materials Science*, 2025, 151: 101432.
- [17] Zou Yuhuang, Huang Yuanbiao, Si Duanhui, et al. Porous metal–organic framework liquids for enhanced CO₂ adsorption and catalytic conversion[J]. *Angewandte Chemie*, 2021, 133(38): 21083–21088.
- [18] Mahdavi H, Zhang Huacheng, Macreadie L K, et al. Underlying solvent-based factors that influence permanent porosity in porous liquids[J]. *Nano Research*, 2022, 15(4): 3533–3538.
- [19] Fulvio P F, Dai Sheng. Porous liquids: The next frontier[J]. *Chem*, 2020, 6(12): 3263–3287.
- [20] Dai Dejun, Luo Lianshun, Zhu Qinlin, et al. Preserving macroporosity in type III porous liquids[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2023, 62(25): e202303102.
- [21] 韩梦飞, 丁玉栋, 朱恂, 等. UiO-66 基多孔液体制备及其 CO₂ 吸收特性 [J]. *化工进展*, 2026, 45(1): 545–554. Han Mengfei, Ding Yudong, Zhu Xun, et al. Preparation of UiO-66-based porous liquids and its CO₂ absorption characteristics[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2026, 45(1): 545–554.
- [22] Hurlock M J, Lu Lu, Sarswat A, et al. Exploitation of pore structure for increased CO₂ selectivity in type 3 porous liquids[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16(38): 51639–51648.
- [23] Ji Deluo, Xue Chunlong, Wen Yutong, et al. Preparation and CO₂ adsorption behavior of ZIF-67-based porous

- liquids: A molecular dynamics study[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 347: 127564.
- [24] Mahdavi H, Sadiq M M, Smith S J D, et al. Underlying potential evaluation of the real-process applications of magnetic porous liquids[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(31): 16846–16853.
- [25] Qiu Liqi, Peng Honggen, Yang Zhenzhen, et al. Revolutionizing porous liquids: Stabilization and structural engineering achieved by a surface deposition strategy[J]. *Advanced Materials*, 2023, 35(32): 2302525.
- [26] Cheng Bo, Ma Jie, Ju Xiaoqian, et al. Metal-organic framework-based porous liquids via surface functionalization engineering for selective gas adsorption[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 350: 127994.
- [27] Mahdavi H, Eden N T, Doherty C M, et al. Underlying polar and nonpolar modification MOF-based factors that influence permanent porosity in porous liquids[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(20): 23392–23399.
- [28] Jie Kecheng, Zhou Yujuan, Ryan H P, et al. Engineering permanent porosity into liquids[J]. *Advanced Materials*, 2021, 33(18): 2005745.
- [29] Lai Beibei, Crawford D E, Wu Haochen, et al. Using porous liquids to perform liquid-liquid separations[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(41): e202409894.
- [30] Ma Haosheng, Ju Xiaoqian, Cui Baolu, et al. Type III porous liquids based on MOF-derived carbon for CO₂ capture[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2025, 17(9): 13836–13850.
- [31] Koutsianos A, Pallach R, Frenzel Beyme L, et al. Breathing porous liquids based on responsive metal-organic framework particles[J]. *Nature Communications*, 2023, 14: 4200.
- [32] He Sanfeng, Chen Lihan, Cui Jing, et al. General way to construct micro- and mesoporous metal-organic framework-based porous liquids[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(50): 19708–19714.
- [33] Li Siqi, Wang Dongxu, Lee Y, et al. Preserving mesoporosity in type III porous liquids through dual-layer surface weaving[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, 63(24): e202405288.
- [34] Xiao Tianyuan, Hou Minjie, Guo Xu, et al. Recent progress in deep eutectic solvent(DES) fractionation of lignocellulosic components: A review[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2024, 192: 114243.
- [35] Wang Minghui, Fu Xianshen, Chang Yongyao, et al. Recent advancements in Deep Eutectic Solvent (DES) pretreatment: Applications, mechanisms, and integration with emerging technologies for biorefinery[J]. *Industrial Crops and Products*, 2025, 229: 121028.
- [36] Corsini C, Correa C M, Scaglione N, et al. How do deep eutectic solvents form porous liquids? The example of methyltriphenylphosphonium bromide: Glycerol and ZIF-8[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2024, 128(10): 2481–2489.
- [37] 陈荣伟. MOFs基新型多孔液体的制备及其CO₂捕集性能研究[D]. 吉林: 东北电力大学, 2025: 29–46.
Chen Rongwei. Preparation of MOFs based novel porous liquids and their CO₂ capture performance study[D]. Jilin: Northeast Dianli University, 2025: 29–46.
- [38] Zhang Dong, Li Zijing, Zhu He. Porous liquids-enhanced CO₂ adsorption for glycerol carbonate synthesis[J]. *Journal of Colloid And Interface Science*, 2026, 701: 138673.
- [39] Lei Zhigang, Dai Chengna, Hallett J, et al. Introduction: Ionic liquids for diverse applications[J]. *Chemical Reviews*, 2024, 124(12): 7533–7535.
- [40] Xing Haoyu, Yu Fan, Li Xuhua, et al. Application of ionic liquids in CO₂ capture and conversion: A review[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 360: 130981.
- [41] Shan Weida, Fulvio P F, Kong Liyun, et al. New class of type III porous liquids: A promising platform for rational adjustment of gas sorption behavior[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(1): 32–36.
- [42] Yang Jiayi, Gao Dan, Zhang Heng, et al. Construction of ZIF-8 and amino functionalized porous ionic liquids for efficient CO₂ capture[J]. *Fuel*, 2024, 366: 131351.
- [43] Costa Gomes M, Pison L, Červinka C, et al. Porous ionic liquids or liquid metal-organic frameworks?[J]. *Angewandte Chemie*, 2018, 130(37): 12085–12088.
- [44] Liu Shengjun, Liu Jiandang, Hou Xudong, et al. Porous liquid: A stable ZIF-8 colloid in ionic liquid with permanent porosity[J]. *Langmuir*, 2018, 34(12): 3654–3660.
- [45] Qiu Wenxiang, Yin Jie, Liu Xinyu, et al. Accelerated production of active oxygen species in MOFs-based porous ionic liquids: Greatly enhancing catalytic oxidation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 371: 133315.
- [46] Ma Jie, He Libo, Yang Ruilu, et al. Porous liquid metal-organic frameworks with selectively high gas solubility[J]. *Fuel*, 2023, 344: 128051.
- [47] Xin Yangyang, Wang Dechao, Zhang Weirui, et al. A novel "pore-carrier transfer" strategy for preparation of porous liquids toward efficient CO₂ capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 497: 154765.
- [48] Xu Yangrui, Ren Yewei, Zhou Guosheng, et al. Amide-engineered metal-organic porous liquids toward enhanced CO₂ photoreduction performance[J]. *Advanced Functional Materials*, 2024, 34(19): 2313695.

- [49] Zhao Xuemei, Yuan Yihui, Li Peipei, et al. A polyether amine modified metal organic framework enhanced the CO₂ adsorption capacity of room temperature porous liquids [J]. [Chemical Communications](#), 2019, 55(87) : 13179–13182.
- [50] Giri N, Del Pópolo M G, Melaugh G, et al. Liquids with permanent porosity[J]. [Nature](#), 2015, 527(7577) : 216–220.
- [51] Mor J, Utpalla P, Bahadur J, et al. Porosimetry of zeolitic imidazolate frameworks using positron annihilation lifetime spectroscopy[J]. [Microporous and Mesoporous Materials](#), 2023, 348: 112389.
- [52] Yang Lan, Qian Libing, Cao Dawei, et al. Surface collapse of fine powders ground from HKUST-1 big crystals investigated by positron annihilation lifetime spectroscopy[J]. [Applied Surface Science](#), 2024, 646: 158937.