



何雨馨,王佳妮,陈婷婷,等. 取代基对咪唑基阴离子功能化离子液体碳捕集性能的影响[J]. 能源环境保护, 2022, 36(5):60-65.

HE Yuxin, WANG Jiani, CHEN Tingting, et al. Effects of substituents on carbon capture properties of imidazole anion-functionalized ionic liquids[J]. Energy Environmental Protection, 2022, 36(5):60-65.

移动扫码阅读

取代基对咪唑基阴离子功能化离子液体碳捕集性能的影响

何雨馨,王佳妮,陈婷婷,许映杰*

(绍兴文理学院 化学系,浙江 绍兴 312000)

摘要:为了降低离子液体成本并提高碳捕集能力,制备了阳离子为三丁基乙基季膦($[P_{4442}]^+$),阴离子为咪唑($[Im]^-$)、4-甲基咪唑($[4-MeIm]^-$)、4-溴咪唑($[4-BrIm]^-$)或4-硝基咪唑($[4-NO_2Im]^-$)的咪唑基阴离子功能化离子液体(ILs),测定了密度、黏度和碳捕集性能,考察了阴离子4号位取代基电子效应对碳捕集性能的影响,采用 ^{13}C NMR和FT-IR研究了 $[P_{4442}][Im]$ 的碳捕集机理。结果表明:在30℃和0.1 MPa条件下,ILs碳捕集性能顺序为 $[P_{4442}][Im] > [P_{4442}][4-MeIm] > [P_{4442}][4-BrIm] > [P_{4442}][4-NO_2Im]$;甲基的弱推电子效应未能提升碳捕集性能,而溴或硝基的强吸收电子效应则会分散阴离子负电荷密度并抑制碳捕集性能;4号位取代基会增加ILs的密度和黏度, $[P_{4442}][Im]$ 的饱和吸收量高达1.0 mol CO₂/mol IL; $[Im]^-$ 能与CO₂发生化学作用,并由此提升了碳捕集能力。

关键词:离子液体;二氧化碳;碳捕集;咪唑基阴离子;取代基电子效应

中图分类号:X51

文献标识码:A

文章编号:1006-8759(2022)05-0060-06

Effects of substituents on carbon capture properties of imidazole anion-functionalized ionic liquids

HE Yuxin, WANG Jiani, CHEN Tingting, XU Yingjie*

(Department of Chemistry, Shaoxing University, Shaoxing 312000, China)

Abstract: In order to reduce the cost of ionic liquids (ILs) and improve their carbon capture capacity, four kinds of imidazolium-based anion-functionalized ionic liquids were prepared with ethyl tributyl phosphonium ($[P_{4442}]^+$) as cation and imidazole ($[Im]^-$), 4-methylimidazole ($[4-MeIm]^-$), 4-bromimidazole ($[4-BrIm]^-$) or 4-nitroimidazole ($[4-NO_2Im]^-$) as anions. The density, viscosity and carbon capture properties of ILs were measured. The effects of substituents on the 4th position of anions on carbon capture properties of ILs were investigated. The carbon capture mechanism of $[P_{4442}][Im]$ was studied by ^{13}C NMR and FT-IR. The results showed that the order of carbon capture capacity of ILs at 30 °C and 0.1 MPa was as follows: $[P_{4442}][Im] > [P_{4442}][4-MeIm] > [P_{4442}][4-BrIm] > [P_{4442}][4-NO_2Im]$, indicating that the weak electron-pushing effect of methyl group could not improve the carbon capture performance, while the electron-withdrawing effect of bromine or nitro group could significantly inhibit carbon capture capacity by dispersing negative charge density of anions. The substituents on 4th position increased the density and viscosity of ILs. The saturated CO₂ absorption of $[P_{4442}][Im]$ was as high as 1.0 mol CO₂/mol IL. $[Im]^-$ could chemically interact with

收稿日期:2022-07-13;责任编辑:金丽丽

基金项目:绍兴文理学院2021年校级学生科研项目:咪唑基功能化离子液体吸收二氧化碳性能

第一作者简介:何雨馨(2001—),女,浙江宁波人,本科在读,研究方向为离子液体吸收二氧化碳。

通讯作者简介:许映杰(1979—),男,浙江上虞人,博士,教授,研究方向为离子液体应用于气体的捕集及资源化。E-mail:xuyj@usx.edu.cn

CO_2 , thereby enhancing the carbon capture ability.

Key Words: Ionic liquids; Carbon dioxide; Carbon capture; Imidazolium-based anion; Electronic effects of substituents

0 前 言

离子液体(ILs)作为一种绿色溶剂被广泛应用于 CO_2 、 SO_2 、 NO_x 、 NH_3 和VOCs等气体捕集与转化,显示出了潜在应用价值^[1-5]。其中,采用功能化ILs为溶剂高效吸收 CO_2 是目前碳捕集分离的研究热点之一^[6-8]。Bates等^[9]首次采用氨基功能化ILs化学吸收 CO_2 ,常压下饱和吸收量为0.5 mol CO_2 /mol IL,远大于传统非功能化ILs物理溶解 CO_2 的能力,从而开启了功能化ILs碳捕集的研究热潮。受氨基与 CO_2 反应特性的影响,2 mol 氨基功能化ILs只能捕集1 mol CO_2 ,且氨基功能化ILs捕集 CO_2 后容易形成氢键网络结构,导致体系黏度迅速增加和吸收速率下降,这在一定程度上制约了此类功能化ILs的大规模使用^[10-11]。因此,设计合成新型功能化ILs用于高效碳捕集,引起了研究者的关注^[12-13]。

Wang等^[14]采用阳离子为三己基十四烷基季膦、阴离子为咪唑、吡唑和三唑的唑基功能化非质子型ILs进行碳捕集,首次实现了ILs对 CO_2 的等摩尔吸收,且此类唑基功能化非质子型ILs在碳捕集过程中不会形成氢键网络结构,有利于 CO_2 的传质与脱附;此外,作者还通过调整唑基阴离子中N原子位置和个数,来改变阴离子N原子上的负电荷密度,并实现了对碳捕集性能的调控,这为设计新型功能化ILs应用于高效碳捕集提供新思路^[14]。在前期工作中,本课题组通过有机强碱如DBU或DBN与咪唑、吡唑等之间的质子转移反应,制备了唑基功能化质子型ILs,它们同样也具备优良的碳捕集性能^[15]。因此,唑基功能化ILs是一类具有良好碳捕集应用前景的溶剂。

唑基阴离子具有芳香性,可以通过共轭效应分散其负电荷密度^[16]。唑基阴离子上的负电荷密度不仅与N原子位置和个数,而且还与阴离子的取代基电子效应相关。例如,取代基的供电子效应会增加唑基阴离子的负电荷密度,反之吸电子效应则会降低唑基阴离子的负电荷密度,进而影响其碳捕集性能。因此,掌握唑基阴离子上取代基的电子效应对其碳捕集性能的调控机制与规律,有利于设计功能化ILs应用于高效碳捕集。为

此,采用成本相对较低的三丁基乙基季膦($[\text{P}_{4442}]^+$)为阳离子,咪唑($[\text{Im}]^-$)、4-甲基咪唑($[4\text{-MeIm}]^-$)、4-溴咪唑($[4\text{-BrIm}]^-$)、4-硝基咪唑($[4\text{-NO}_2\text{Im}]^-$)为阴离子,制备了四种咪唑基阴离子功能化ILs,重点研究了咪唑基阴离子4号位取代基电子效应对ILs碳捕集性能的影响,并对其吸收机理进行了研究。

1 材料和方法

1.1 试验试剂与仪器

试剂:三丁基膦(AR)、溴乙烷(AR)、环己烷(AR)、氢氧化钠(AR)、717型碱性交换树脂(AR)、咪唑(AR)、4-甲基咪唑(AR)、4-溴咪唑(AR)和4-硝基咪唑(AR),均购于上海阿拉丁试剂有限公司。 CO_2 (>99.9%)和 N_2 (>99.99%)购于绍兴中旭气体有限公司。

仪器:磁力搅拌器(德国 IKA RCT 基本型),旋转蒸发仪(上海亚荣 RE2000A),含 ATR 附件的傅里叶红外光谱仪(美国 Nicolet 6700),核磁共振仪(瑞士 Bruker AVANCE III),卡尔费休水分测定仪(瑞士 Mettler Toledo C20S),超级冷冻干燥机(Labconco Freezone 1L),U型振动管密度计(奥地利 Anton Paar DMA 5000 M),落球式黏度计(奥地利 Anton Paar AMVn)。

1.2 试验方法和理论计算

1.2.1 离子液体的制备、表征与物性测定

将0.25 mol 的溴乙烷和0.2 mol 的三丁基膦在 N_2 保护下80 °C反应24 h,反应结束后加入环己烷除去未反应的原料,抽滤得到三丁基乙基膦溴化盐($[\text{P}_{4442}][\text{Br}]$),60 °C真空干燥24 h,收率为95%。再将 $[\text{P}_{4442}][\text{Br}]$ 经过强碱性交换树脂进行阴离子交换,制得氢氧化三丁乙基季膦($[\text{P}_{4442}][\text{OH}]$)的乙醇溶液。最后,室温下将 $[\text{P}_{4442}][\text{OH}]$ 分别与等摩尔咪唑或取代咪唑中和反应24 h,旋蒸除去乙醇和水,冷冻干燥48 h,制备得到相应的咪唑基阴离子功能化ILs,并采用¹H NMR(CDCl_3 为溶剂,TMS为内标)对它们的结构进行了表征,卡尔费休水分测定仪测定其水分含量,四个ILs的收率在95%~98%。制备过程的反应方程式见图1。

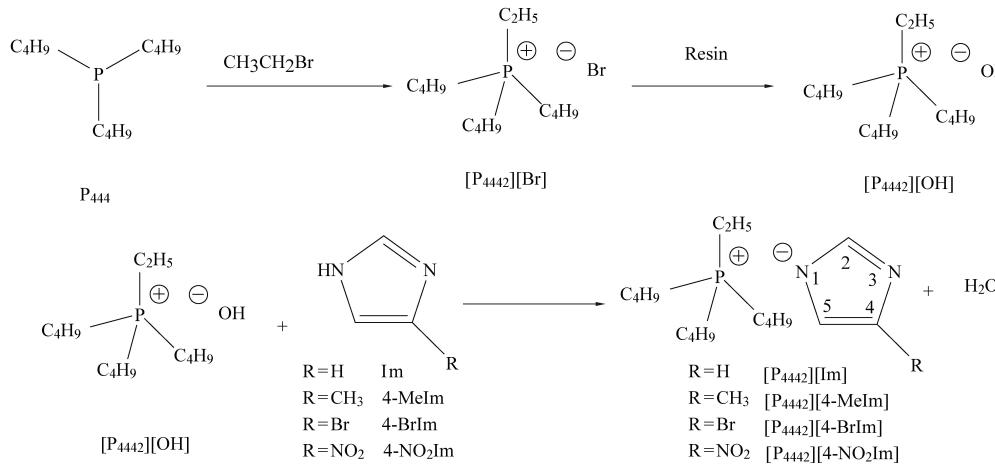


图 1 咪唑基阴离子功能化 ILs 的制备

Fig.1 Preparation of imidazolium-based anion-functionalized ILs

咪唑基阴离子功能化 ILs 密度和黏度的测定过程简单描述如下:在测量前,密度计采用标准水和空气进行校正,黏度计则采用标准油进行校正。测量温度由内置 Pt 温度计进行控制,控温精度为 ± 0.02 K。采用 5 mL 注射器进样,使样品均匀充满样品管,避免样品产生气泡,密度和黏度的测量精度分别为 $\pm 1 \times 10^{-5}$ g · cm⁻³ 和 ± 0.1 mPa · s。

1.2.2 CO₂吸收与脱附

CO₂吸收与脱附实验过程详见本课题组前期工作^[15,17-18]。简单描述如下:将约 1.0 g ILs 置于玻璃容器并磁力搅拌中,将流速为 60 mL/min 的 CO₂以鼓泡方式通入 ILs 中,控制吸收温度为 30 °C,间隔一定时间后用电子天平确定 CO₂的吸附量,直至达到吸收平衡;将升高至 100 °C,并在达到吸收平衡的 ILs 中通入 N₂使吸收的 CO₂脱附,直至 ILs 质量不变。将脱附后的 ILs 重复用于 CO₂吸收,考察 ILs 的循环使用性能。

1.2.3 CO₂吸收机理

通过比较咪唑基阴离子功能化 ILs 吸收 CO₂前后的¹³C NMR 和 FT-IR 谱图,根据新生成官能团的¹³C NMR 化学位移和红外吸收波数,确定新生成官能团的类型,从而确定 ILs 吸收 CO₂的机理。

1.2.4 DFT 计算

采用 Gaussian 09 D.01 程序,通过密度泛函理论(DFT)在 B3LYP/6-31++G(d, p)基组上,对 $[Im]^-$ 、 $[4\text{-MeIm}]^-$ 、 $[4\text{-BrIm}]^-$ 、 $[4\text{-NO}_2\text{Im}]^-$ 的几何优化进行了优化。当局部能量达到最小且没有虚频时,采用自然键轨道(NBO)分析获得上述阴离子中 N 原子的 Mulliken 电荷分布,考察 4 号

位取代基电子效应对阴离子中 N 原子电荷密度的影响。本文作者感谢浙江大学王勇教授提供 Gaussian 09 软件支持。

2 结果与分析

2.1 咪唑基功能化 ILs 的¹H NMR 数据和物性

咪唑基阴离子功能化 ILs 的水分含量均小于 800 ppm,其¹H NMR 数据如下:

$[P_{4442}][Im]$: 阳离子 δ (ppm), 0.95~0.99 (m, 9H, CH₃), 1.24~1.29 (m, 3H, CH₃), 1.50~1.54 (m, 12H, CH₂), 2.33~2.50 (m, 8H, PCH₂); 阴离子 δ (ppm), 7.06 (m, 2H, CH), 7.66 (s, H, N=CH)。

$[P_{4442}][4\text{-MeIm}]$: 阳离子 δ (ppm), 0.95~0.99 (m, 9H, CH₃), 1.30~1.56 (m, 12H, CH₂), 2.27~2.52 (m, 8H, PCH₂); 阴离子 δ (ppm), 1.00~1.23 (m, 3H, CH₃), 6.75 (m, H, CH), 7.54 (s, H, CH)。

$[P_{4442}][4\text{-BrIm}]$: 阳离子 δ (ppm), 0.95~0.99 (m, 9H, CH₃), 1.24~1.49 (m, 3H, CH₃), 1.50~1.54 (m, 12H, CH₂), 2.24~2.41 (m, 8H, PCH₂); 阴离子 δ (ppm), 7.02 (m, H, CH), 7.54 (s, H, CH)。

$[P_{4442}][4\text{-NO}_2\text{Im}]$: 阳离子 δ (ppm), 0.97~0.99 (m, 9H, CH₃), 1.23~1.32 (m, 3H, CH₃), 1.49~1.55 (m, 12H, CH₂), 2.17~2.33 (m, 8H, PCH₂); 阴离子 δ (ppm), 7.44 (m, H, CH), 8.03 (s, H, CH)。

30 °C 时咪唑基阴离子功能化 ILs 的密度和黏

度列于表 1 中,其中 $[P_{4442}][4-\text{NO}_2\text{Im}]$ 的实验数据超出了仪器的量程,故未提供。从表 1 中可知,咪唑基阴离子功能化 ILs 的密度和黏度大小顺序均为

$[P_{4442}][\text{Im}] > [P_{4442}][4-\text{MeIm}] > [P_{4442}][4-\text{BrIm}]$, 表明阴离子咪唑环上取代基的存在会导致 ILs 密度和黏度的增加。

表 1 30 °C时咪唑基阴离子功能化 ILs 的密度和黏度

Table 1 Density and viscosity of imidazolium-based anion-functionalized ILs at 30°C

ILs	密度/(g·cm ⁻³)	黏度/(mPa·s)
$[P_{4442}][\text{Im}]$	0.960 11	397.3
$[P_{4442}][4-\text{MeIm}]$	1.000 24	846.7
$[P_{4442}][4-\text{BrIm}]$	1.182 30	926.1 *

注:温度为 35 °C

2.2 咪唑基功能化 ILs 碳捕集行为及其影响因素

30 °C 和 0.1 MPa 时四种咪唑基阴离子功能化 ILs 吸收 CO₂行为如图 2 所示,饱和吸收量大小顺序为: $[P_{4442}][\text{Im}] > [P_{4442}][4-\text{MeIm}] > [P_{4442}][4-\text{BrIm}] > [P_{4442}][4-\text{NO}_2\text{Im}]$, 表明其碳捕集性能与阴离子 4 号位取代基密切相关。其中, $[\text{Im}]^-$ 为 π_5^6 共轭体系,最大的电荷密度集中在 N1, 具有很强的反应活性^[13]。因此, $[P_{4442}][\text{Im}]$ 在 20 min 内达到吸收平衡,30 °C 和 0.1 MPa 时饱和吸收量高达 1.0 mol CO₂/mol IL, 与 $[P_{66614}][\text{Im}]$ 在 23 °C 和 0.1 MPa 时的饱和吸收量相当^[14], 而当 $[\text{Im}]^-$ 阴离子的 4 号位有取代基时,会改变其阴离子电荷分布,并影响碳捕集性能。当取代基为强吸电子基团如—Br 或—NO₂时, $[P_{4442}][4-\text{BrIm}]$ 和 $[P_{4442}][4-\text{NO}_2\text{Im}]$ 的饱和吸收量明显下降,这是由于—Br 或—NO₂能通过吸电子共轭效应分散咪唑基阴离子上 N1 的负电荷密度,从而减弱了阴离子与 CO₂之间的相互作用。其中,—NO₂的吸电子能力大于—Br,导致 $[P_{4442}][4-\text{NO}_2\text{Im}]$ 饱和吸收量小于 $[P_{4442}][4-\text{BrIm}]$ ^[19]。当取代基为弱供电子基团如—CH₃时, $[P_{4442}][4-\text{MeIm}]$ 饱和吸收量虽小于 $[P_{4442}][\text{Im}]$,但仍大于 $[P_{4442}][4-\text{BrIm}]$ 和 $[P_{4442}][4-\text{NO}_2\text{Im}]$,这归因于—CH₃弱供电子效应不足以引起阴离子 N1 负电荷密度的集中。在前期工作中^[20],本课题通过吡咯探针法比较了咪唑基阴离子功能化 ILs 的碱性强弱,顺序为 $[P_{66614}][\text{Im}] > [P_{66614}][4-\text{MeIm}] > [P_{66614}][4-\text{BrIm}]$,这也表明 $[4-\text{MeIm}]^-$ 阴离子中 4 号位的—CH₃不足以增加阴离子 N1 的负电荷密度。相反, $[4-\text{MeIm}]^-$ 阴离子中 4 号位的—CH₃还可能引起位阻效应^[13],并增加 ILs 的黏度(见表 1),从而减弱其碳捕集能力。因此,通过咪唑基阴离子 4 号位上的取代基电子效应,可实现咪唑基阴离子功能化 ILs 的碳捕集性能的有效调控。

当咪唑基阴离子 4 号位无取代基时, $[P_{4442}][\text{Im}]$ 显示出最佳碳捕集性能。

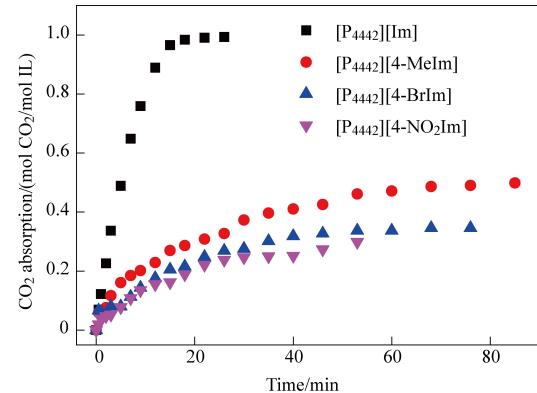
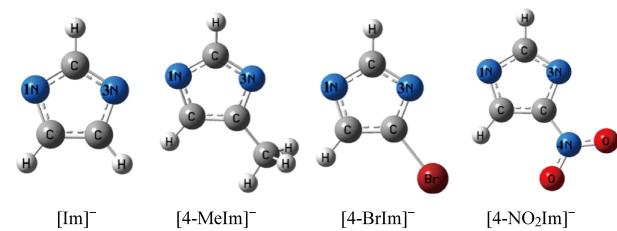
图 2 30 °C 和 0.1 MPa 时咪唑基阴离子功能化 ILs 吸收 CO₂行为Fig.2 CO₂ absorption behavior of imidazolium-based anion-functionalized ILs at 30 °C and 0.1 MPa

图 3 咪唑基阴离子的优化结构

Fig.3 Optimized structure of imidazolium-based anion

为证实取代基电子效应对咪唑基阴离子功能化 ILs 吸收 CO₂性能的影响,采用 DFT 计算在 B3LYP/6-31++G(d, p) 基组上优化了咪唑基的几何构型(图 3),并比较分析了它们的 Mulliken 电荷(表 2),考察了阴离子 N 原子电荷密度对 CO₂吸收性能的影响。从表 2 中看出,咪唑基阴离子 N1 的负电荷密度大于自身 N3 的负电荷密度,表明 CO₂主要与咪唑基阴离子的 N1 位点发生相互作用。此外,咪唑基阴离子 N1 上负电荷密度大小顺序为 $[\text{Im}]^- = [4-\text{MeIm}]^- > [4-\text{BrIm}]^- >$

$[4\text{-NO}_2\text{Im}]^-$, 随取代基吸电子能力增强而减弱, 这与咪唑基阴离子功能化 ILs 的 CO_2 饱和吸收量基本一致, 表明咪唑基阴离子 4 号位吸电子取代基会通过共轭效应分散 N1 的负电荷密度, 并导致与 CO_2 相互作用的减弱和 CO_2 吸收性能的下降。另外, 由物性实验可知, 咪唑基阴离子 4 号位上取代基的存在, 会大幅度增加 ILs 的黏度(见表 1), 这也不利于 CO_2 的传质过程, 并最终导致 ILs 的 CO_2 吸收性能下降。

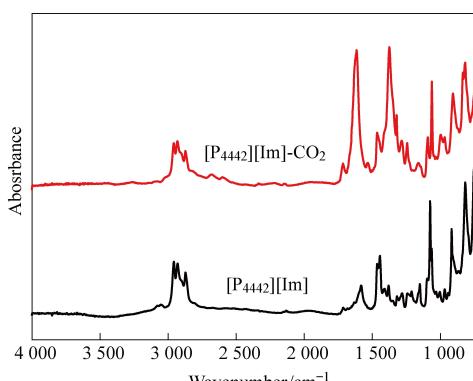
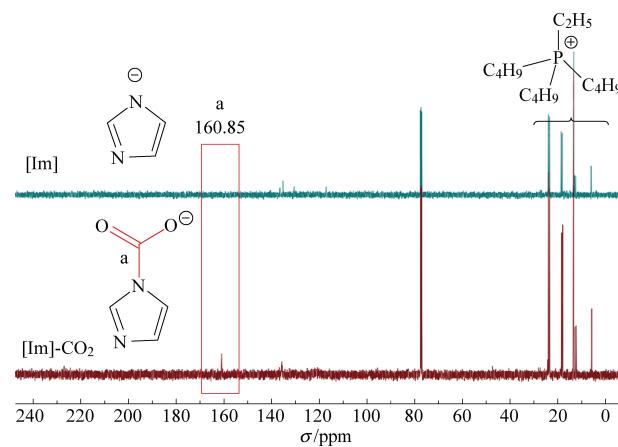
表 2 咪唑基阴离子 Mulliken 电荷

Table 2 Mulliken charge of imidazolium-based anion

阴离子	N1	N3
$[\text{Im}]^-$	-0.398	-0.398
$[4\text{-MeIm}]^-$	-0.398	-0.382
$[4\text{-BrIm}]^-$	-0.382	-0.309
$[4\text{-NO}_2\text{Im}]^-$	-0.378	-0.347

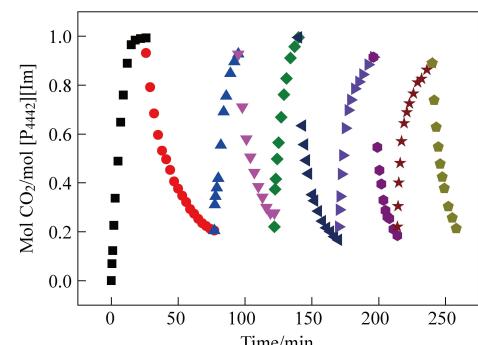
2.3 $[\text{P}_{4442}][\text{Im}]$ 碳捕集机理

以 $[\text{P}_{4442}][\text{Im}]$ 为例, 采用 FT-IR 和 ^{13}C NMR 研究了咪唑基阴离子功能化 ILs 碳捕集机理。如图 4 所示, $[\text{P}_{4442}][\text{Im}]$ 吸收 CO_2 后分别在 $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ 和 1290 cm^{-1} 出现了两个新的红外吸收峰, 归属于氨基甲酸盐的 C=O 和 $\text{N}-\text{C}$ 或 $\text{C}-\text{O}$ 吸收峰^[14,18], 表明 $[\text{Im}]^-$ 能通过化学作用吸收 CO_2 。由图 5 可知, $[\text{P}_{4442}][\text{Im}]$ 在吸收 CO_2 后在 160.85 ppm 处出现了一个新的共振峰, 归属于 $[\text{Im}]^-$ 与 CO_2 化学作用后新生成的碳基碳峰。因此, 通过对 $[\text{P}_{4442}][\text{Im}]$ 吸收 CO_2 前后的 FT-IR 和 ^{13}C NMR 图谱, 可以确定 $[\text{P}_{4442}][\text{Im}]$ 能与 CO_2 发生化学作用, 从而提高其碳捕集能力。考虑到咪唑基阴离子的电子效应, 可以推断咪唑基阴离子功能化 ILs 以化学作用为主进行碳捕集。

图 4 $[\text{P}_{4442}][\text{Im}]$ 吸收 CO_2 前后的 FT-IR 图Fig.4 FT-IR spectra of $[\text{P}_{4442}][\text{Im}]$ before and after absorbing CO_2 图 5 $[\text{P}_{4442}][\text{Im}]$ 吸收 CO_2 前后的 ^{13}C NMR 图Fig.5 ^{13}C NMR spectra of $[\text{P}_{4442}][\text{Im}]$ before and after absorbing CO_2

2.4 $[\text{P}_{4442}][\text{Im}]$ 循环使用性能

由于 $[\text{P}_{4442}][\text{Im}]$ 具有优异的碳捕集容量, 因此进一步考察了其循环使用性能。如图 6 所示, 经过 5 次吸收/脱附后, $[\text{P}_{4442}][\text{Im}]$ 仍具有较高的碳捕集能力, 饱和吸收量为 $0.9 \text{ mol CO}_2/\text{mol IL}$, 表明 $[\text{P}_{4442}][\text{Im}]$ 具有优异循环使用性能, 具有应用于实际碳捕集过程的潜力。

图 6 $[\text{P}_{4442}][\text{Im}]$ 5 次吸收(30°C)/脱附(100°C 时 N_2 作用) CO_2 Fig.6 Five cycles of CO_2 absorption of $[\text{P}_{4442}][\text{Im}]$ at 30°C and release at 100°C under N_2

3 结 论

在制备四种咪唑基阴离子功能化 ILs 的基础上, 研究了它们的密度、粘度以及 30°C 和 0.1 MPa 时的碳捕集行为, 重点考察了咪唑基阴离子 4 号位上取代基电子效应对 ILs 碳捕集性能的影响, 并对吸收机理进行了研究。结果表明, $-\text{Br}$ 或 $-\text{NO}_2$ 能通过吸电子共轭效应分散阴离子咪唑环上的负电荷密度, 从而降低 $[4\text{-BrIm}]^-$ 或 $[4\text{-NO}_2\text{Im}]^-$ 的吸电子能力, 使它们的碳捕集能力减弱。

Im^- 阴离子与 CO_2 的反应性能,这与 DFT 计算结果一致;而 $-\text{CH}_3$ 的弱供电子能力不足以增加阴离子咪唑环上的负电荷密度,却会引起位阻效应和 ILs 黏度的增加,导致 $[\text{P}_{4442}][4\text{-Melm}]$ 的饱和吸收量小于 $[\text{P}_{4442}][\text{Im}]$ 。因此, $[\text{P}_{4442}][\text{Im}]$ 显示出最佳碳捕集能力,30 °C 和 0.1 MPa 时,在 20 min 达到等摩尔吸收,而且经过 5 次吸收/脱附循环后,仍具有良好碳捕集能力,这归因于 $[\text{Im}]^-$ 与 CO_2 之间的化学作用。上述结果为唑基阴离子功能化 ILs 的设计、碳捕集性能的调控及后续碳捕集应用提供了指导。

参考文献

- [1] Cui G, Wang J, Zhang S. Active chemisorption sites in functionalized ionic liquids for carbon capture [J]. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45 (15): 4307–4339.
- [2] Liu J, Xu Y. NO_x absorption and conversion by ionic liquids [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 409: 124503.
- [3] Xu R, Dai C, Mu M, et al. Highly efficient capture of odorous sulfur-based VOCs by ionic liquids [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, 402: 123507.
- [4] Yang B, Bai L, Zeng S, et al. NH_3 separation membranes with self-assembled gas highways induced by protic ionic liquids [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 421: 127876.
- [5] Cui G, Zheng J, Luo X, et al. Tuning anion-functionalized ionic liquids for improved SO_2 capture [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52 (40): 10620–10624.
- [6] Jiang W, Li X, Gao G, et al. Advances in applications of ionic liquids for phase change CO_2 capture [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022: 136767.
- [7] Hospital-Benito D, Lemus J, Moya C, et al. Improvement of CO_2 capture processes by tailoring the reaction enthalpy of aprotic NH heterocyclic anion-based ionic liquids [J]. *Chemical Engineering Journal Advances*, 2022, 10: 100291.
- [8] Wang Y, He H, Wang C, et al. Insights into ionic liquids: From z-bonds to quasi-liquids [J]. *JACS Au*, 2022, 2 (3): 543–561.
- [9] Bates E D, Mayton R D, Ntai I, et al. CO_2 capture by a task-specific ionic liquid [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124 (6): 926–927.
- [10] Gutowski K E, Maginn E J. Amine-functionalized task-specific ionic liquids: A mechanistic explanation for the dramatic increase in viscosity upon complexation with CO_2 from molecular simulation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130 (44): 14690–14704.
- [11] Gurkan B, Goodrich B F, Mindrup E M, et al. Molecular design of high capacity, low viscosity, chemically tunable ionic liquids for CO_2 capture [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1 (24): 3494–3499.
- [12] Brennecke J F, Gurkan B E. Ionic liquids for CO_2 capture and emission reduction [J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2010, 1 (24): 3459–3464.
- [13] Zhu X, Song M, Xu Y. DBU-based protic ionic liquids for CO_2 capture [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5 (9): 8192–8198.
- [14] Wang C, Luo X, Luo H, et al. Tuning the basicity of ionic liquids for equimolar CO_2 capture [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50 (21): 4918–4922.
- [15] Xu Y. CO_2 absorption behavior of azole-based protic ionic liquids: Influence of the alkalinity and physicochemical properties [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2017, 19: 1–8.
- [16] Eseola A O, Sun W H, Li W, et al. Syntheses of new imidazole ligand series and evaluation of 1, 2- and 4, 5-imidazole substituent electronic and steric effects on N-donor strengths [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2010, 984 (1–3): 117–124.
- [17] Zema Z A, Chen T, Shu H, et al. Tuning the CO_2 absorption and physicochemical properties of K^+ chelated dual functional ionic liquids by changing the structure of primary alkanolamine ligands [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 344: 117983.
- [18] Lei X, Xu Y, Zhu L, et al. Highly efficient and reversible CO_2 capture through 1, 1, 3, 3-tetramethylguanidinium imidazole ionic liquid [J]. *RSC Advances*, 2014, 4 (14): 7052–7057.
- [19] Cui G, Zhao N, Wang 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.
- [20] Liu J, Tang X, Lu H, et al. Insight into the interactions between azole-anion-based ionic liquids and propargylic alcohol: Influence on the carboxylative cyclization of propargylic alcohol with carbon dioxide [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9 (14): 5050–5060.