

分 类 号: \_\_\_\_\_

密 级: \_\_\_\_\_

学校代码: 10414

学 号: 2014010715



江西师范大学

# 硕士研究生学位论文

## 碱性功能化离子液体的设计合成及 碳捕集研究

The Design and Synthesis of Functionalized Ionic  
Liquids for Efficient Carbon Capture

陈凤凤

院 所: 化学化工学院 导师姓名: 陶端健

学科专业: 有机化学 研究方向: 离子液体

二〇一七年六月

## 独 创 性 声 明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名： 签字日期： 年 月 日

## 学 位 论 文 版 权 使用 授 权 书

本学位论文作者完全了解江西师范大学研究生院有关保留、使用学位论文的规定，有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅。本人授权江西师范大学研究生院可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

(保密的学位论文在解密后适用本授权书)

学位论文作者签名： 导师签名：  
签字日期： 年 月 日 签字日期： 年 月 日

## 摘要

近年来，随着工业的迅猛发展，人们对化石燃料的过度依赖，二氧化碳( $\text{CO}_2$ )大量排放引起“全球气候变暖”问题，受到了世界各国的广泛关注。离子液体(ILs)具有独特性质，可作为 $\text{CO}_2$ 捕集的良好吸收剂。迄今为止，离子液体作为吸收剂捕集 $\text{CO}_2$ 等酸性气体，其两大关键科学问题仍然有待于突破：一是离子液体吸收位点有限，二是功能化离子液体的粘度普遍偏高( $\geq 100 \text{ cP}$ )；两者均限制了离子液体在酸性气体分离领域的实际应用。针对这些困境，本文将多位点吸收策略引入到离子液体碳捕集过程中提高了吸收容量，然后设计了一种高效的二元混合离子液体吸收剂提高了 $\text{CO}_2$ 的吸收速率。与此同时，一氧化碳(CO)作为一种重要的C<sub>1</sub>资源，发展高效的CO分离与转化技术，有着重要的科学和现实意义。为此，本文设计合成了碳负阴离子功能化离子液体，利用碳负离子具有超强亲核性，首次实现了离子液体高效化学吸收CO。

首先，通过在甘氨酸阴离子上引入吸电子取代基乙酸根，合成出一类氨基多羧酸离子液体用于捕集 $\text{CO}_2$ 。通过降低阴离子中氨基的负诱导效应，显著提高了羧酸根与 $\text{CO}_2$ 的相互作用，首次实现了氨基酸离子液体中氨基和羧酸根对 $\text{CO}_2$ 的多位点吸收( $1.69 \text{ mol mol}^{-1}$ )，打破了目前氨基酸离子液体等摩尔吸收的局限，达到了明显提高 $\text{CO}_2$ 捕集容量的目的，展现了优良的循环性能，具有良好的工业应用前景。

其次，氨基酸离子液体(AAILs)吸收 $\text{CO}_2$ 之后形成的巨大氢键网络，使得离子液体体系的粘度急剧增加，从而产生巨大的传质阻力，最终导致 $\text{CO}_2$ 吸收速率显著下降。为此，本文制备合成出一种二元混合离子液体吸收剂，采用氨基酸离子液体为化学吸收剂，1-乙基-3-甲基-咪唑乙酸盐([emim][Ac])为化学稀释剂，在保持 $\text{CO}_2$ 高吸收容量同时，显著提高了 $\text{CO}_2$ 的吸收速率，为氨基酸离子液体吸收 $\text{CO}_2$ 的进一步工业应用奠定了重要基础。

作为一种重要的C<sub>1</sub>资源，CO是制备许多精细化学品的工业原料气体，因而研究CO的高效分离与催化转化具有重要的意义。本文创新性地合成了碳负功能化离子液体，并用于CO捕集，首次实现了碳负离子液体高效化学吸收CO，吸收容量高达 $0.046 \text{ mol mol}^{-1}$ ，超出目前普通离子液体[Bmim][Tf<sub>2</sub>N]物理溶解CO的20多倍，并进一步根据量化理论计算和谱学实验结果，提出了CO与碳位点作用

形成醛基的吸收机理。与此同时，碳负离子液体捕获的CO可在温和条件下通过羧基酯化反应，进一步转化为具有高附加值的苯甲酸酯等精细化学品。

综上所述，本文设计合成了几类新型离子液体并用于碳捕集，考察了离子液体对碳捕集的性能及循环使用性，利用谱学表征和量化理论计算深入研究了吸收机理，为设计良好的吸收剂提供了新策略，为离子液体的气体分离捕集奠定了基础。

**关键词：** 离子液体；CO<sub>2</sub>捕集；CO吸收；低粘度；多摩尔吸收

## Abstract

Recently, the emission of carbon dioxide ( $\text{CO}_2$ ) due to the rapid development of industry has attracted a wide attention for their contribution to climate change. Ionic liquids (ILs) have been considered as potential  $\text{CO}_2$  absorbent because of their unique properties. However, the capture of  $\text{CO}_2$  in ILs have drawbacks such as limited absorption-site and high viscosity ( $\geq 100 \text{ cP}$ ), resulting in low capacity ( $\leq 0.10 \text{ g/g}$ ) and low absorption kinetics. Thus, we proposed a new strategy for the absorption of  $\text{CO}_2$  through multi-sites interaction to enhance  $\text{CO}_2$  capacity, and designed effective hybrid solvents for  $\text{CO}_2$  capture to improve absorption kinetics. Besides, CO is an important industrial gas feedstock for  $\text{C}_1$  chemistry, research into the removal, purification, and utilization of CO is very important in chemical industry fields. We present a new method for significantly enhanced CO capture by several carbanion-functionalized ILs by making use of supernucleophilicity of carbanions. To the best of our knowledge, this is the first example for CO chemisorption by pure ILs.

Firstly, multi-molar absorption of  $\text{CO}_2$  in amino acid ionic liquids is reported by activating a carboxylate group in aminopolycarboxylate-based amino acid ionic liquids. It was illustrated that introducing an electron-withdrawing site to amino acid anions could reduce the negative inductive effect of the amino group while simultaneously activating the carboxylate group to interact with  $\text{CO}_2$  very efficiently. An extremely high absorption capacity of  $\text{CO}_2$  ( $1.69 \text{ mol mol}^{-1}$ ) in aminopolycarboxylate-based amino acid ionic liquids was thus achieved. It breaks the upper limit of the equimolar capture of  $\text{CO}_2$  in amino acid liquids. In addition, excellent reversible process by those ILs can provide a potential alternative for  $\text{CO}_2$  capture.

Amino acid ionic liquids (AAILs) are chemical solvents with high reactivity to  $\text{CO}_2$ . However, they suffer from drastic increase in viscosity upon the reaction with  $\text{CO}_2$ , which significantly limits their application in the industrial capture of  $\text{CO}_2$ . Thus, 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ([emim][Ac]) which also exhibits chemical affinity to  $\text{CO}_2$  but low viscosity, and its viscosity does not increase drastically after

$\text{CO}_2$  absorption, was proposed as the diluent for AAIALs to fabricate hybrid materials. The AAIAL+[emim][Ac] hybrids were found to display enhanced kinetics for  $\text{CO}_2$  absorption, and their viscosity increase after  $\text{CO}_2$  absorption are much less significant than pure AAIALs. More importantly, owing to the fact that [emim][Ac] itself can absorb large amount of  $\text{CO}_2$ , the AAIAL+[emim][Ac] hybrids still have high absolute capacities of  $\text{CO}_2$ . Such hybrid materials consisting of a chemical solvent plus another chemical solvent are believed to be a class of effective absorbents for  $\text{CO}_2$  capture.

CO is an important industrial gas feedstock for  $\text{C}_1$  chemistry. Then it is very important to study on CO separation and utilization. A novel method for highly efficient and reversible capture of CO in carbanion-functionalized ionic liquids (ILs) via C-site interaction is reported. It was demonstrated that the carbanion in ILs, because of its supernucleophilicity, could absorb CO efficiently. As a result, a relatively high absorption capacity for CO (up to  $0.046 \text{ mol mol}^{-1}$ ) was achieved under ambient conditions, over 20 times more than CO solubility in a commonly used IL [Bmim][Tf<sub>2</sub>N] ( $2 \times 10^{-3} \text{ mol mol}^{-1}$ ). The results of quantum mechanical calculations and spectroscopic investigation confirmed that the chemical interaction between C-sites in the carbanion and CO resulted in the superior CO absorption capacities. Furthermore, the subsequent conversion of captured CO to valuable chemicals with good reactivity was also realized through the alkoxy carbonylation reaction under mild conditions. In summary, in this thesis, a series of novel ionic liquids were designed and applied for carbon capture to test their capacity and reversibility. The absorption mechanism was also studied systematically through spectroscopic investigations and quantum chemical calculations. We believe that our work can provide a new way of designing novel absorbent and lay a foundation for gas separation using ILs.

**Key words:** Ionic liquids;  $\text{CO}_2$  capture; CO absorption; low viscosity; multiple site.

# 目 录

摘 要 .....	I
<b>Abstract</b> .....	III
目 录 .....	V
<b>第1章 绪 论</b> .....	1
1.1 引言.....	1
1.2 碳捕集的方法.....	1
1.3 CO <sub>2</sub> 捕集的研究现状 .....	2
1.3.1 固体材料吸附 CO <sub>2</sub> .....	2
1.3.2 膜材料分离 CO <sub>2</sub> .....	3
1.3.3 低温冷凝法.....	3
1.3.4 吸收法.....	3
1.3.5 ILs 捕集 CO <sub>2</sub> .....	4
1.4 CO 捕集的研究意义 .....	9
1.4.1 一氧化碳的结构性质.....	9
1.4.2 CO 的捕集方法.....	10
1.4.3 ILs 捕集 CO .....	11
1.5 本论文的研究目的、意义和主要内容.....	12
<b>第2章 “激活”羧酸根实现氨基酸离子液体多位点吸收 CO<sub>2</sub></b> .....	13
2.1 前言 .....	13
2.2 实验部分 .....	14
2.2.1 实验试剂和仪器.....	14
2.2.2 ILs 的合成及表征 .....	14
2.2.3 ILs 捕集 CO <sub>2</sub> 的研究和检测.....	17
2.3 实验结果与讨论.....	18
2.3.1 APC-ILs 的吸收速率曲线 .....	18
2.3.2 APC-ILs 循环稳定性考察 .....	20
2.3.3 不同阴阳离子对 CO <sub>2</sub> 吸收影响以及与文献值比较 .....	22
2.3.4 理论计算焓值与实验焓值对比.....	23
2.3.5 NBO 电荷计算以及吸收机理研究 .....	25

2.3.6 不同 APC-ILs 捕集 CO <sub>2</sub> 比较.....	27
2.4 本章小结.....	28
<b>第 3 章 二元混合离子液体用于高效捕集 CO<sub>2</sub> 的研究 .....</b>	<b>30</b>
3.1 前言.....	30
3.2 实验部分.....	31
3.2.1 实验试剂和仪器.....	31
3.2.2 ILs 的合成及表征 .....	31
3.2.3 二元混合离子液体捕集 CO <sub>2</sub> 的研究 .....	33
3.3 结果与讨论.....	33
3.3.1 离子液体的物理化学性质表征.....	33
3.3.2 离子液体的 CO <sub>2</sub> 吸收性能研究 .....	35
3.3.3 离子液体的 CO <sub>2</sub> 吸收机理研究 .....	40
3.3.4 离子液体的 CO <sub>2</sub> 重复吸收研究 .....	41
3.4 本章小结.....	42
<b>第 4 章 碳负离子液体的设计合成以及 CO 捕集的研究 .....</b>	<b>43</b>
4.1 前言.....	43
4.2 实验部分.....	44
4.2.1 实验试剂和仪器.....	44
4.2.2 碳负离子液体的合成与表征.....	44
4.2.3 ILs 捕集 CO 的研究.....	47
4.3 实验结果与讨论.....	47
4.3.1 碳负离子液体的 CO 吸收性能 .....	47
4.3.2 理论计算以及 CO 吸收的解释 .....	50
4.3.3 碳负离子吸收 CO 的实验机理探索 .....	52
4.3.4 离子液体的重复利用以及 CO 的原位转化 .....	54
4.4 本章小结.....	57
<b>结论与展望 .....</b>	<b>58</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>60</b>
<b>个人简历 .....</b>	<b>74</b>
<b>在读期间公开发表论文（著）及科研情况 .....</b>	<b>75</b>
<b>致    谢 .....</b>	<b>77</b>

## 第1章 緒論

### 1.1 引言

近年来，人类文明的进步带动了工业的迅速发展，能源的需求量急剧增长。大量化石燃料的燃烧使得大气中二氧化碳（CO<sub>2</sub>）含量逐年升高。二百多年来，大气中CO<sub>2</sub>的含量从280 ppm增长到390 ppm<sup>[1]</sup>，引起了全球气候变暖。每年由于人类活动造成的CO<sub>2</sub>排放量已高达257亿吨，超出自然界正常循环的3.9%<sup>[2,3]</sup>。联合国机构预测到2050年，全球CO<sub>2</sub>排放量将达到700亿吨，并且全球气温将会升高1.5~4.5 ℃<sup>[4]</sup>。随着人类活动所引起的全球气候变暖已经成为公认的事实和国际的热点问题。碳捕集与封存（Carbon Capture and Storage，简称CCS），是应对全球气候变化的一个重要途径，受到了广泛的重视。此外，CCS技术还是目前最有潜力的可行方案<sup>[5-7]</sup>，已经成为了21世纪重点研究的课题之一<sup>[8]</sup>。经国际能源署的研究表明，在降低温室气体含量的所有减排技术当中，仅CCS就贡献了20%，CCS技术对于大规模温室气体的减排具有优越的发展潜力，CCS技术有利于实现高碳能源的低碳化和集约化利用。当前，全球主要的能源机构包括国际能源机构（IEA）在内的已经将CCS技术作为未来的主要碳减排技术<sup>[9,10]</sup>。因此，发展新型、高效、可循环的技术，用于捕集CO<sub>2</sub>是十分必要的。

### 1.2 碳捕集的方法

CCS主要是一项应用于减少温室气体的排放的技术，主要应用于发电和油气生产<sup>[7]</sup>。而CCS应用于发电领域的途径主要有以下三种：燃烧前捕集CO<sub>2</sub>，富氧燃烧技术以及燃烧后捕集CO<sub>2</sub><sup>[11]</sup>。燃烧前捕集技术主要应用于煤气化联合循环系统（IGCC）上。原料煤经气化成CO和H<sub>2</sub>O（如图1-1所示），然后CO和H<sub>2</sub>O在催化剂和氧气的作用下转化成CO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>混合气，由于这时混合气中的CO<sub>2</sub>浓度达到了35%~45%。因此如果在燃烧前把CO<sub>2</sub>分离出去，转化成没有碳的燃料，这有利于减小运行成本。这种技术处理的烟气量少，CO<sub>2</sub>浓度比较高。富氧燃烧是用高纯氧助燃，同时在锅炉内加压，使得排除的CO<sub>2</sub>在浓度和压力上与IGCC相当，

接着用燃烧后的捕集技术捕集CO<sub>2</sub>。这种方法虽然降低了前期投入和捕集成本，看似完美无缺的解决方案，但是存在一个非常大的技术难题，使用的高纯氧成本太高，这一种技术在经济上并没有太大的优势。燃烧后的捕集技术是针对燃烧后烟气中CO<sub>2</sub>的分离，这种技术实用性强，发展相对成熟。但是由于气体处理量大，以及烟气中CO<sub>2</sub>的浓度较低等造成运行成本较高、工艺流程复杂以及项目投资大等方面的根本性问题尚未解决。因此，发展一种高效、可再生、经济型捕集CO<sub>2</sub>的新型材料和工艺受到了高度的重视<sup>[12]</sup>。

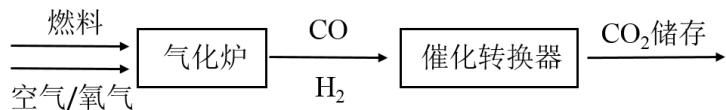


图1-1 燃烧前捕集脱碳示意图

### 1.3 CO<sub>2</sub>捕集的研究现状

CO<sub>2</sub>的分离和固定包括CO<sub>2</sub>捕集，运输和长时间的封存CO<sub>2</sub>，是指从电厂烟道气中回收CO<sub>2</sub>，并安全将它存储和再次利用<sup>[13]</sup>。因此发展具有高性能和低能耗的CO<sub>2</sub>捕集新材料具有重要的现实意义。近几十年来，CO<sub>2</sub>捕集的新技术逐渐被开发。目前CO<sub>2</sub>捕集的技术主要有吸附、膜分离、低温冷凝以及吸收等<sup>[14,15]</sup>。其中吸收法应用最为广泛。

#### 1.3.1 固体材料吸附CO<sub>2</sub>

固体吸附法的研究主要是致力于多孔材料如金属氧化物<sup>[16,17]</sup>、活性炭<sup>[18,19-22]</sup>、沸石<sup>[23,24]</sup>等材料。这些固体材料具有很高的比表面积，然后通过对固体材料的表面进行化学修饰，例如对一些固体材料进行氨基官能团的修饰，使其达到较高 CO<sub>2</sub> 的吸附量和选择性。这一些材料具有分离速率快、设备腐蚀小以及再生所需能耗小的优点，但是这一类材料的吸附量和选择性很难达到工业上的需求。在沸石以及活性炭材料发展的同时，金属有机骨架材料（MOFs）受到了科学家们的广泛关注，其通过结构的设计合成达到了目前报道较高 CO<sub>2</sub> 吸附量<sup>[24,25,26-32]</sup>。尽管固体材料在吸附量上取得了比较好的进展，但是还需在材料的稳定性以及成本方面进行进一步的研究才能够适用于工业过程<sup>[33-36]</sup>。

### 1.3.2 膜材料分离CO<sub>2</sub>

在固体材料吸附 CO<sub>2</sub> 发展的同时，膜材料为 CO<sub>2</sub> 捕集也提供了良好的发展契机。膜分离法是基于混合气体中 CO<sub>2</sub> 与其他组分在通过膜时渗透速率不同从而达到分离 CO<sub>2</sub> 的效果，这种方法适用于天然气脱碳<sup>[37-40]</sup>，但是与此同时，大部分膜分离过程对气体的分离选择性很差<sup>[41,42]</sup>。因此为了得到高性能的气体分离膜，研究者们对膜材料引入能与 CO<sub>2</sub> 发生作用的胺基官能团，从而来提高对 CO<sub>2</sub> 的分离选择性<sup>[43-47]</sup>。但是膜的造价太大以及气体处理量太少限制了膜分离技术的实际应用。

### 1.3.3 低温冷凝法

低温分离法是一种通过低温冷凝分离 CO<sub>2</sub> 的过程，利用 CO<sub>2</sub> 与其他组分沸点的差异性，即 CO<sub>2</sub> 在 31 °C、7.39 MPa 下即可液化的特点，通过液化接着蒸馏来实现分离的过程<sup>[48]</sup>。这一种技术对于混合组分中 CO<sub>2</sub> 浓度较高的气体会更显经济效益。

### 1.3.4 吸收法

吸收法可以分为物理吸收法、化学吸收法和物理化学吸收法<sup>[49]</sup>。

(1) 物理吸收是酸性气体在有机溶剂具有一定的物理亲和性，从而吸收来达到分离 CO<sub>2</sub> 的目的。由于气体与有机溶剂只存在物理作用，并不会发生化学反应，这种作用力较弱。因此溶剂的再生可以简单的通过升高温度和降低压力来实现，这样的吸收再生所需的能量比较少。正是由于这种方法的吸收剂对 CO<sub>2</sub> 的作用力比较弱，吸收容量也较低，因此解析比较简单，适用于高压下的 CO<sub>2</sub> 捕集。

(2) 化学吸收法中，目前传统工业 CO<sub>2</sub> 的化学吸收剂主要是乙醇胺类水溶液或者是 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液<sup>[49-51]</sup>，其工艺流程图如下图 1-3 所示。以醇胺水溶液为例：将 30% 的醇胺水溶液喷淋至有烟道气通过约 40 °C 的吸收塔，CO<sub>2</sub> 与醇胺形成氨基甲酸盐，来实现 CO<sub>2</sub> 可逆吸收，其化学吸收机理如图 1-2 所示：

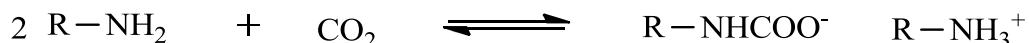


图 1-2 活性胺法捕集 CO<sub>2</sub> 机理

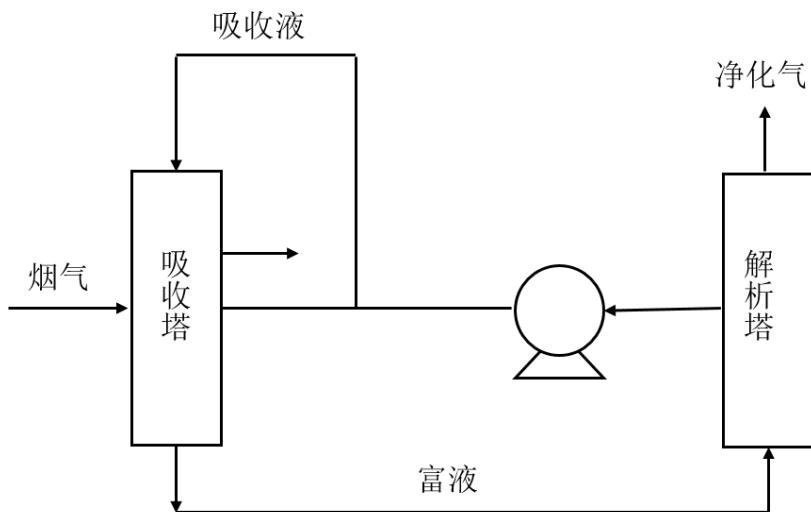


图 1-3 化学吸收法工艺流程

随后通过大概 120 °C 的解析塔进行解析 CO<sub>2</sub>，从而对吸收剂进行回收，回收的吸收剂再次循环回到吸收塔<sup>[52]</sup>。这个传统的吸收工艺具有吸收剂成本低、反应性能好、吸收容量大的优点。但是这种方法 2 mol 胺基只能固定 1 mol CO<sub>2</sub>，并且解析温度有点高，导致能耗比较大，另外由于水和醇都是挥发性溶剂，导致溶剂的损耗和降解以及吸收能力下降、设备腐蚀等问题<sup>[53-56]</sup>。因此开发一种高效低成本的 CO<sub>2</sub>吸收剂具有重大的发展意义。

(3) 物理化学吸收法主要是通过有机胺与一些高沸点溶剂混合从而分别达到化学物理固定 CO<sub>2</sub>的一种方法。

### 1.3.5 ILs捕集CO<sub>2</sub>

离子液体 (Ionic liquids, ILs) 是近年来研究比较热门的一种新型溶剂，它是完全由阴阳离子组成并且通常是 100 °C 以下成液体的盐。它具有许多与传统有机溶剂不同的特殊性质，如熔点较低、难挥发性、热稳定性好、液程范围宽、溶解能力强以及高度的可设计性<sup>[57-59]</sup>。因此，可以通过设计和调控阴阳离子的结构来改变离子液体的性质，从而达到特定应用的目的，基于这些特性，ILs 为 CO<sub>2</sub>的分离提供了机遇。

1999 年，Brennecke et.al<sup>[60]</sup>在 Nature 上首次报道了 CO<sub>2</sub>在 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 ([Bmim][PF<sub>6</sub>]) 的溶解性能，测了 298.2 K 压力高达 40 MPa 下的物理溶解度，研究发现 CO<sub>2</sub>在[Bmim][PF<sub>6</sub>]中具有非常可观的溶解度。这一开创性成果引起了研究者们对 ILs 捕集 CO<sub>2</sub>的兴趣，之后一系列传统 ILs 捕集 CO<sub>2</sub>的工

作被报道<sup>[61-67]</sup>, 经研究发现 CO<sub>2</sub> 在咪唑型 ILs 中的溶解度非常大, 在 50 bar 的高压下, 1 mol 的咪唑 ILs 可以溶解 0.5 mol CO<sub>2</sub>。分离 CO<sub>2</sub> 的关键就是提高 ILs 对 CO<sub>2</sub> 的吸收容量, 因此大量工作都关注于如何提高 CO<sub>2</sub> 在 ILs 中溶解度的问题。总的来说: 阴离子的结构对 CO<sub>2</sub> 的溶解度起决定性的作用, 不管在阳离子还是阴离子上增加氟原子的个数都有利于 CO<sub>2</sub> 的物理溶解, 阳离子链越长 CO<sub>2</sub> 的溶解度越高<sup>[68-71]</sup>。尽管如此多的研究, 还是不能满足离子液体工业化应用的需求, 由于 ILs 与 CO<sub>2</sub> 只有物理溶解的作用, 所以吸收量太低远远达不到 CO<sub>2</sub> 分离的效果。因此, 一类功能化 ILs 可以与 CO<sub>2</sub> 发生化学作用的新策略被提出用来解决物理吸收 CO<sub>2</sub> 吸收容量低的问题。

2002 年, Davids et al. 首次报道了氨基功能化 ILs 以化学吸收的方式捕集 CO<sub>2</sub>, 与工业传统醇胺溶液的作用位点类似, 利用氨基嫁接在咪唑阳离子上, 以生成氨基甲酸盐的机理最后在 1 bar 下得到了 0.5 mol mol<sup>-1</sup> 的吸收量<sup>[72]</sup>。吸收机理如图 1-4 所示, 这与醇胺溶液捕捉 CO<sub>2</sub> 的机理类似, 即以 2:1 形式生成氨基甲酸盐的吸收机理。那么为了突破这一吸收局限, 张锁江课题组首次报道了将氨基嫁接在阴离子氨基酸上, 使用的阳离子是四丁基磷<sup>[73]</sup>, 吸收量达到 0.6 mol mol<sup>-1</sup>,

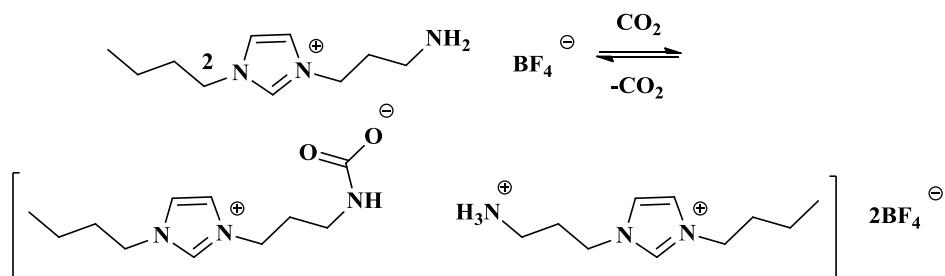


图 1-4 氨基功能化 IL 与 CO<sub>2</sub> 反应的机理

遗憾的是, 其吸收机理仍然是两分子的 ILs 吸收 1 分子的 CO<sub>2</sub>, 为 2:1 的吸收机理, 多出的 0.1 mol mol<sup>-1</sup> 为物理溶解的 CO<sub>2</sub>。2010 年, Brennecke 等人研究了<sup>[74,75]</sup>氨基酸离子液体, 三己基十四烷基季膦蛋氨酸盐[P<sub>66614</sub>][Met] 和三己基十四烷基季膦脯氨酸盐[P<sub>66614</sub>][Pro]吸收 CO<sub>2</sub> 可以达到 0.9 mol mol<sup>-1</sup> 的吸收量。吸收机理如

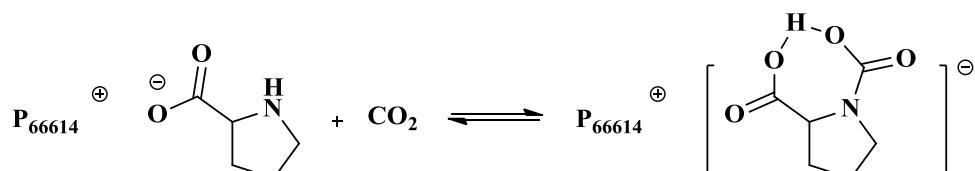


图 1-5 [P<sub>66614</sub>][Pro] 与 CO<sub>2</sub> 反应的机理

图 1-5 所示, 即 1:1 的吸收机理, 最终达到了等摩尔吸收。基于离子液体的可设计性, 为了突破氨基酸离子液体吸收 CO<sub>2</sub> 的 1:1 吸收机理, 提高吸收容量, 双胺基功能化 ILs 被设计合成用来吸收 CO<sub>2</sub>。基于上述的研究启发, 将氨基分别嫁接到阴阳离子上面, 张锁江课题组报道了一系列这样的离子液体<sup>[76]</sup>, 例如 3-丙胺-三丁基膦氨基酸盐 ([aP<sub>4443</sub>][AA], 如图 1-6 所示)。理论上说这一类 ILs 可以达

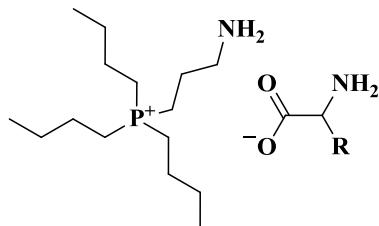


图 1-6 [aP<sub>4443</sub>][AA]的结构示意图

到 1.5 mol mol<sup>-1</sup> 的 CO<sub>2</sub> 吸收量, 但是遗憾的是只达到 1.0 mol mol<sup>-1</sup> 的吸收量。针对这一局限, Riisagerr et al. 再次对结构进行设计并改进, 在阴离子上面引入两个氨基官能团, 最终在平衡 24 h 之后达到了 2.1 mol mol<sup>-1</sup> 的吸收量<sup>[77]</sup>, 吸收机理如图 1-7 所示, 嫁接在阳离子上的两个氨基分别与 CO<sub>2</sub> 形成氨基甲酸的结构。

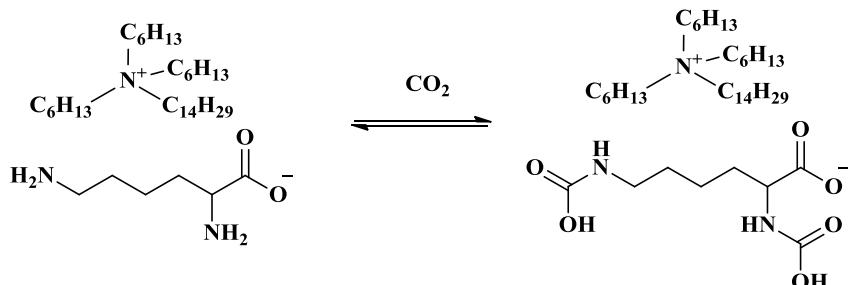


图 1-7 双胺基 IL 吸收 CO<sub>2</sub> 的机理图

除此之外, 更多的新型结构的离子液体被设计合成以及新策略用来高效捕集CO<sub>2</sub>。戴胜课题组<sup>[78]</sup>提出了利用超强碱跟一系列弱质子给体例如咪唑、三氟乙醇、吡咯烷酮等新型的阴离子功能化离子液体等摩尔捕集CO<sub>2</sub>, 如图 1-8 所示。Rogers课题组<sup>[79]</sup>对咪唑乙酸类离子液体进行了研究, 他认为在这个吸收的过程中形成了卡宾, 这是因为咪唑C2H在DMSO的pK<sub>a</sub>是21-24<sup>[80,81]</sup>, 它容易去质子化形成卡宾, 图1-9展示了咪唑乙酸与CO<sub>2</sub>反应的机理, 作者认为该一个IL中阳离子的C2H转移到了另一分子IL的醋酸阴离子上, 两分子共同形成了[H(OAc)<sub>2</sub>], 咪唑阳离子上的C2H形成卡宾与CO<sub>2</sub>发生了反应。近期,

咪唑类和酚类阴离子功能化的ILs被设计合成用于CO<sub>2</sub>的捕集，并且都能达到

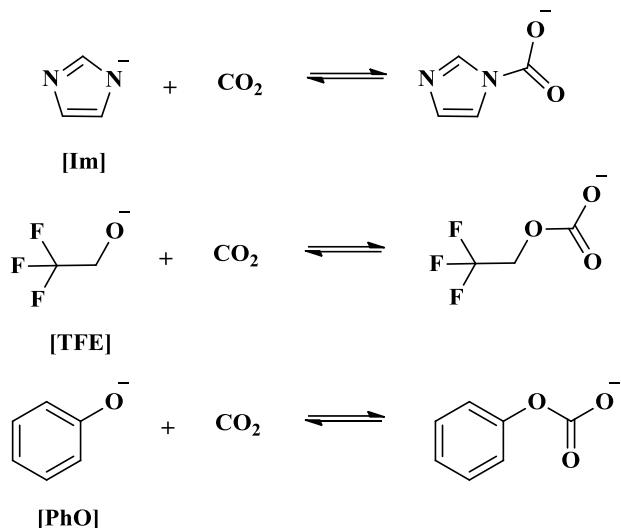


图1-8 阴离子功能化ILs吸收CO<sub>2</sub>机理

等摩尔吸收<sup>[82-85,86]</sup>，这些ILs通常都是通过N负离子或者O负离子跟CO<sub>2</sub>以1:1的吸收机理形式形成羧酸盐。另外，2014年，王从敏课题组<sup>[87]</sup>设计了一种吡啶酚类阴离子的离子液体，通过氧负离子与吡啶环上氮原子的协同效应可以达到多位点吸收CO<sub>2</sub>，吸收机理如1-10所示。该工作将N原子引入到酚羟基中，利用阴离子上的O负离子可以将负电荷与吡啶环上的N原子发生共轭作用，使得环上的吡啶N原子也可以化学捕集CO<sub>2</sub>。除此之外，该课题组提出了一系列改进CO<sub>2</sub>捕集的新策略，例如通过碱性调控<sup>[84]</sup>，阴离子调控<sup>[88]</sup>，熵效应<sup>[89]</sup>，分子内氢键<sup>[90,91,92]</sup>，电子离域效应<sup>[93]</sup>。将这些策略用于CO<sub>2</sub>的捕集当中，有效的提高了CO<sub>2</sub>的吸收量以及提高了吸收速率，降低了CO<sub>2</sub>吸收焓和吸收后的粘度。以上这些是通过调控阴阳离子的结构从而提高CO<sub>2</sub>的吸收量。除此之外，还有一部分研究是致力于ILs的粘度问题开展了一系列的研究。

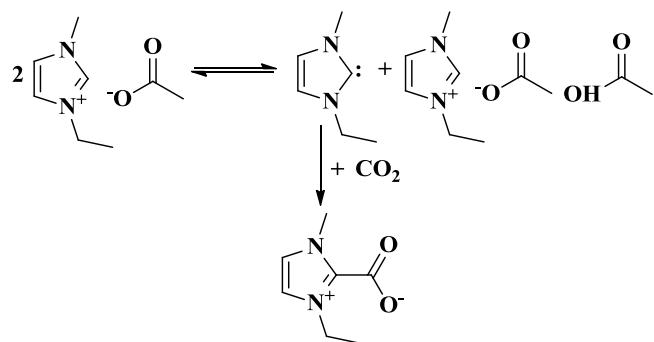
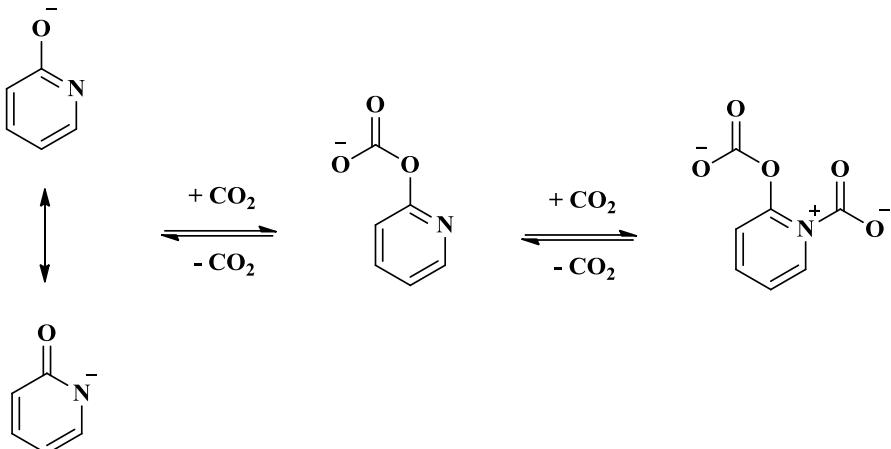


图1-9 CO<sub>2</sub>与咪唑醋酸离子液体形成的卡宾反应机理

图1-10 吡啶酚多位点捕集CO<sub>2</sub>的吸收机理

通过大量研究科学家们发现对于氨基功能化 ILs 捕集 CO<sub>2</sub>之后的粘度呈现多个数量级的改变，从而形成胶状物甚至固体从而影响气体的传质过程导致 CO<sub>2</sub>的吸收速率慢，这是一大难以克服的难题。对于一些氨基酸 ILs 例如 [P<sub>66614</sub>][Gly]、[P<sub>66614</sub>][Ala]、[P<sub>66614</sub>][Sar] 以及 [P<sub>66614</sub>][Ile] 等阴离子上含有氨基官能团<sup>[94]</sup>，这一类 ILs 的吸收机理是形成氨基甲酸，在 25 °C 和 1 bar 下分别增加了 48, 117, 189, 240 倍，文中指出粘度急剧增大的主要原因是由于体系形成复杂的氢键网络结构。另外，由于各种功能化离子液体的制备成本高和粘度大，从而不利于其在工业上的利用，目前研究比较有效的扩展 ILs 应用性方法主要有两种，分为有机胺与普通 ILs 相结合以及功能化 ILs 与有机溶剂结合。

一是考虑到 ILs 的粘度以及成本的问题，Noble 课题组<sup>[95]</sup>首次报道了一种类似的具有潜在工业应用价值的 CO<sub>2</sub>捕集方法。Larachi<sup>[96]</sup>等人也提出了类似的想法。该方法是利用 ILs 与醇胺配成不同比例的溶液从而调节 CO<sub>2</sub>的捕集行为，研究发现这种溶液可以在 20 min 内达到吸收平衡，并且在这个体系中生成的氨基甲酸盐最终以沉淀的形式析出，从而促使溶液往 CO<sub>2</sub>捕集的方向进行。最终 50 mol% 单乙醇胺的 ILs 溶液可以高效快速的吸收 0.5 mol mol<sup>-1</sup> 胺的 CO<sub>2</sub>。另外，王从敏课题组<sup>[97]</sup>提出醇胺和碱金属离子配位形成一种类似冠醚的结构的 ILs，这可以改变配体的大小从而调控 CO<sub>2</sub>的捕集行为，通过醇胺与碱金属阳离子之间的多位点螯合作用，达到明显提高醇胺的稳定性，同时提高 CO<sub>2</sub>的吸收容量和吸收速率。

二是对于氨基功能化 ILs 吸收 CO<sub>2</sub>后粘度急剧增加的问题，吴有庭课题组<sup>[98]</sup>同样采用氨基酸离子液体，利用 [C<sub>2</sub>(N<sub>114</sub>)<sub>2</sub>][Gly]<sub>2</sub> 做为吸收剂，配制不同浓度的水溶液研究 CO<sub>2</sub>捕集的行为，如图 1-11 所示。那么选择混合离子液

体分离 CO<sub>2</sub>主要是基于粘度以及溶解性的相互补充，达到更好的分离效果。但是对于目前的这些研究来说，都存在于循环不稳定，吸收容量有所降低，吸收剂的损耗等缺点，设计一种高效捕集 CO<sub>2</sub>的混合吸收剂既可以降低粘度从而提高吸收速率，同时 CO<sub>2</sub>的吸收容量相比于氨基功能化离子液体的 CO<sub>2</sub>吸收量不会有所下降具有重大的研究意义。

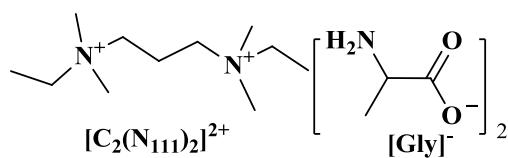


图1-11 [C<sub>2</sub>(N<sub>114</sub>)<sub>2</sub>][Gly]<sub>2</sub>的结构图

## 1.4 CO 捕集的研究意义

合成气中的一氧化碳（CO）是重要的碳一化学资源，具有重要的工业价值。但是 CO 往往在反应中导致催化剂中毒甚至严重失活，其作为反应有害杂质必须要去除，另一方面，CO 作为重要的 C<sub>1</sub> 资源，可以转化成更多高附加值的产品如醇，醛，酸和酯等等。因此发展高效的 CO 分离与脱除技术，以满足含 CO 工业产品和尾气中各物质的分离、净化和提纯有着重要的科学发展意义。

### 1.4.1 一氧化碳的结构性质

CO 分子中，碳的 p 轨道上的两个价电子进入到氧的 p 轨道上与两个单电子配对成键，形成两个  $\pi$  键；氧的 p 轨道的一对孤电子填充到碳的 p 轨道，形成一个配键。CO 作为键能最强的双原子分子<sup>[99]</sup>，总共有十个价电子，碳原子和氧原子中均有 2s 和 2p 价键轨道，即 C<sub>2s</sub><sup>2</sup>2p<sup>2</sup> 和 O<sub>2s</sub><sup>2</sup>2p<sup>4</sup> 基态 CO 分子的价层电子组态为 (1 $\sigma$ )<sup>2</sup> (2 $\sigma$ )<sup>2</sup> (1 $\pi$ )<sup>4</sup> (3 $\sigma$ )<sup>2</sup>，CO 分子轨道能级图如 1-12 所示。CO 作为一个  $\pi$  酸配体<sup>[100]</sup>，一方面可以提供 3 $\sigma$  电子与金属配位络合形成配位键<sup>[101]</sup>，另一方面 2 $\pi$  轨道可以接受金属 d 轨道的电子形成反馈  $\pi$  键（如图 1-13 所示）<sup>[102]</sup>。由上两种作用方式得知，CO 分子活化的有效途径是采用络合或者采用适当的方式输入电子。了解 CO 的基本结构是研究其基本性质的前提，正是由于 CO 分子中原子的成键方式以及分子结构，决定了 CO 活化的两种方式。

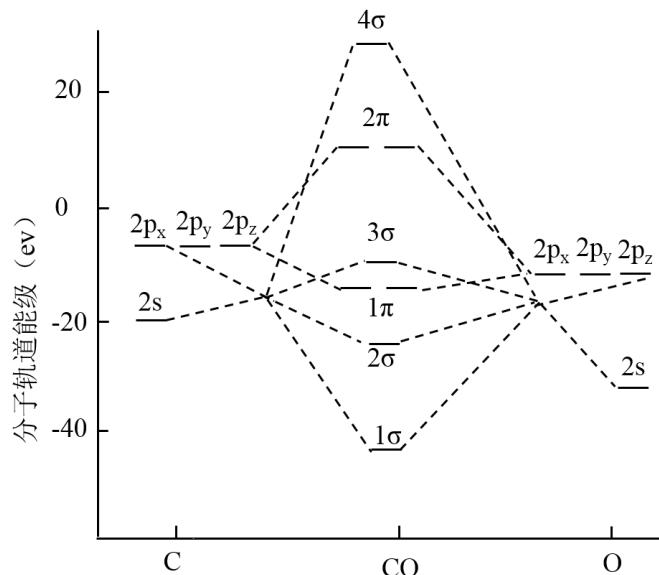


图 1-12 CO 分子轨道能级图

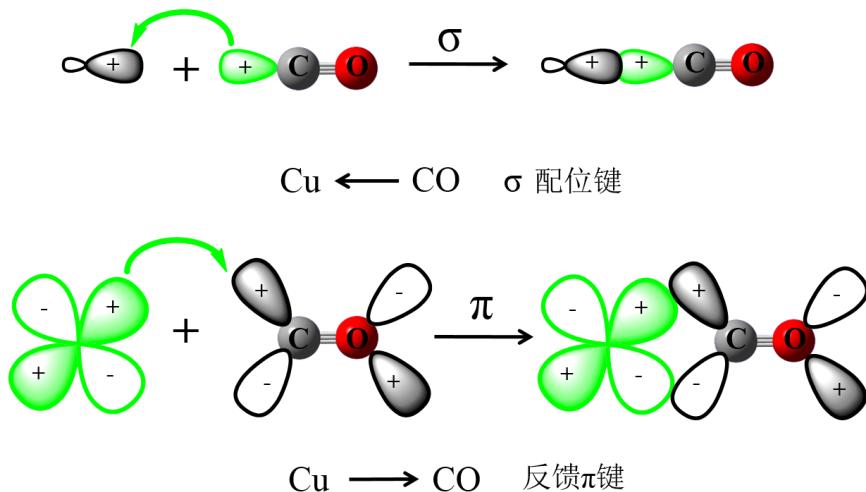


图 1-13 一价铜与 CO 形成羰基络合物结构

#### 1.4.2 CO的捕集方法

在碳一化工，甲醇化工的发展中，高纯度 CO 是重要的化工原料之一，CO 广泛存在于各种工业废气当中。随着化工产业的迅猛发展，含 CO 的工业废气越来越多，据统计，我国工业废气中的 CO 源十分丰富。1983 年，仅全国的重要钢铁企业高炉气中的 CO 就达 1720 万吨，比当年全国天然气的产量还多<sup>[103]</sup>。目前 CO 的主要处理方法有两个：一是通过贵金属氧化形成 CO<sub>2</sub>，但是这一定程度加重了 CO<sub>2</sub> 的排放，导致温室效应更加剧烈，同时也是对 C<sub>1</sub> 资源的极度浪费。

另一方面通过传统的技术将 CO 分离。所以 CO 的分离和纯化显得尤为重要。目前工业上用于 CO 吸收分离的方法主要有铜氨液法, Cosorb 法等等。

(1) 铜氨液法是利用利用氯化亚铜和氯化铵的氨水溶液形成的铜络合物,



图 1-14 铜氨溶液吸收 CO 的机理

(如图 1-14 所示) 对 CO 进行络合吸收, 然后经过减压分离得到高纯度的 CO。虽然这种方法吸收 CO 的吸收量很高, 工艺成熟, 但是吸收剂很不稳定, 亚铜离子容易发生歧化反应生成铜, 所以循环使用性能不佳, 容易堵塞管道。

(2) Cosorb 法的分离过程如图 1-15 所示: 采用双金属络合物作为吸收剂, 利用四氯化铜铝-甲苯作为吸收剂对 CO 进行分离纯化。Cosorb 法是一种能在常

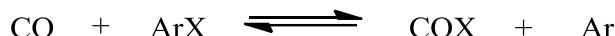


图 1-15 Cosorb 法吸收 CO 的机理

(其中 Ar 代表 Cu(I)-AlCl<sub>3</sub> 络合物, 并且溶解在苯或者甲苯等溶剂中)

温常压下对 CO 进行高效分离的工艺。由于这种工艺跟铜氨液法存在类似的缺点, 也就是吸收剂不稳定, 并且设备腐蚀严重, 因此开展新型的 CO 分离纯化吸收剂具有重大的研究意义。近年来, 离子液体作为一种新型的绿色溶剂, 对 CO 的分离纯化有一些文献报道。

### 1.4.3 ILs 捕集 CO

2004 年, Laurenczy<sup>[104]</sup>课题组首次利用 <sup>13</sup>CNMR 光谱技术研究了 CO 在 37 种 ILs 和传统有机溶剂里的溶解度, 其中[Bmim][Tf<sub>2</sub>N]在 1 bar 下达到了  $1.25 \times 10^{-3}$  mol mol<sup>-1</sup> 的吸收量。随后, Peters<sup>[105]</sup>进一步研究了[Bmim][Tf<sub>2</sub>N]在高温高压下的溶解度, 并且还研究了 CO 混合气的分离性能, 对水煤气的变换具有重大的指导意义。然而吸收剂对 CO 进行化学吸收, 发生化学反应, 也是 CO 活化的一种方式, 而吸收的 CO 在一定程度上已经被活化, 进而可以发生羧基化反应转化为高附加值产品。因此, 受铜氨液法吸收 CO 机理的启发, 主要是利用一价铜与 CO 发生络合达到吸收的目的, 因此 Urtiaga<sup>[106,107]</sup>研究了 CO 在二元混合离子液体中 CuCl/[hmim][Cl]的溶解度, 研究认为吸收剂对 CO 发生了化学作用, 最后吸收量

在 298.2 K 和 1 bar 下高达了  $0.02 \text{ mol mol}^{-1}$ 。但是，这个与传统的铜氨液法吸收 CO 存在一样的缺点，即亚铜离子很容易发生歧化反应而变质，从而堵塞管道，增加维修成本，并且这种吸收剂对水很不稳定。因此，设计一种新型的离子液体可以对 CO 发生化学作用，还是一个非常具有挑战性的课题。

## 1.5 本论文的研究目的、意义和主要内容

碳资源的高效及循环利用一直以来是研究的热点，碳捕集以及转化具有重要理论意义和实际应用价值。通过以上简单的总结，我们可以看出，虽然研究最多的氨基功能化的 ILs，这一种 ILs 可以与  $\text{CO}_2$  发生化学吸收，吸收容量很高。但是目前主要是 ILs 与  $\text{CO}_2$  以 2:1 和 1:1 的机理进行捕集的，仍然没有突破等摩尔吸收的机理。然而在氨基酸 ILs 吸收  $\text{CO}_2$  存在一个很大的问题就是这一类 ILs 由于吸收  $\text{CO}_2$  之后形成巨大的氢键网络，使得粘度急剧增加，严重降低气体传质速率，从而限制了离子液体在  $\text{CO}_2$  分离领域的实际应用，而目前已报道的研究不能很好在吸收速率和溶解性能之间达到相互补充。ILs 独特的性能使得在  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}$  和  $\text{NO}_x$  等气体都有很好的溶解度，并且大量文献被报道。作为重要的 C<sub>1</sub> 资源之一的 CO，同样大量存在工业废气当中，对于 CO 的分离与转化具有重大的研究意义，然而 ILs 对 CO 的报道却很罕见，尤其是能化学吸收 CO 的 ILs。

因此，本文首先设计合成了一类新型的氨基多羧酸类的离子液体，用于高效快速捕集  $\text{CO}_2$ ；同时采用谱学和量化计算等方式，解释新型离子液体吸收  $\text{CO}_2$  的作用机理，并且解释活化羧酸根的机理，从而达到多位点吸收  $\text{CO}_2$ 。其次，为了改善氨基酸 ILs 吸收  $\text{CO}_2$  之后粘度急剧增大这一问题，我们设计了一种二元混合离子液体，利用[emim][Ac]作为化学稀释剂，AAILs 作为化学吸收剂，制备了一种化学吸收剂与化学稀释剂等摩尔混合的吸收剂，高效可逆的应用于  $\text{CO}_2$  捕集，并且大大降低了吸收  $\text{CO}_2$  后的粘度，提高吸收动力学的同时进一步的提高了吸收容量。最后，我们设计了一种具有超强亲核性的碳负离子液体，利用碳负离子液体的 C-site 与 CO 发生化学作用，从而达到高效，可逆的吸收 CO。而吸收剂对 CO 进行化学吸收，同时将 CO 活化，在 1 atm 的条件下实现 CO 的转化形成苯甲酸酯。并且利用谱学和量化计算等方式提出了 CO 与碳位点作用形成醛基的吸收机理。

## 第2章 “激活”羧酸根实现氨基酸离子液体多位点吸收CO<sub>2</sub>

### 2.1 前言

近年来,由于化石燃料的大量燃烧,“温室效应”已经成为当今国际的热点问题,对人类生态造成潜在的威胁,例如:全球变暖,气候异常以及冰川融化等等<sup>[108,109]</sup>。尽管目前工业上传统的CO<sub>2</sub>捕集技术醇胺溶液有很好的活性,高的吸收量以及低成本等优点,但是存在一些本质缺点,即溶剂的损失,设备腐蚀<sup>[53-56]</sup>。因此,发展一种可以高效捕集CO<sub>2</sub>的吸收剂对CO<sub>2</sub>捕获和分离具有重大意义。离子液体具有极低挥发性,良好的热稳定性,以及高度的可设计性为酸性气体捕集提供了机遇<sup>[57-59,110]</sup>。

受传统醇胺溶液与CO<sub>2</sub>作用机制的启发,将氨基官能团嫁接在ILs的骨架中,从而利用ILs吸收CO<sub>2</sub>是一种非常可行的方法<sup>[72,73,75,111,112]</sup>。于是早在2002年,Davis<sup>[72]</sup>等人首次报道了氨基功能化的离子液体用于CO<sub>2</sub>的吸收,通过氨基甲酸的吸收机理最终吸收量达到0.5 mol mol<sup>-1</sup>,这在ILs吸收CO<sub>2</sub>的容量上是一个里程碑式的提升。随后,直到2010年,这种吸收容量才被Brennecke<sup>[75]</sup>等人突破,即设计了一类氨基酸功能化的离子液体,最后吸收量达到1.0 mol mol<sup>-1</sup>,最终达到了等摩尔吸收。与此同时,其他一系列阴离子功能化的离子液体包括偶氮类<sup>[84]</sup>、苯酚类<sup>[85]</sup>、苯甲酸类<sup>[89]</sup>以及吡啶酚类<sup>[87]</sup>都可以高效的吸收CO<sub>2</sub>,基本上都达到了等摩尔吸收。最近,Riisager et al.设计了一种双氨基功能化的离子液体,在阳离子上引入两个氨基官能团,在24-48 h的平衡时间达到了2.1 mol mol<sup>-1</sup>的吸收量<sup>[77]</sup>。然而,目前氨基酸离子液体中的羧酸根仍然是钝化的,起不到吸收CO<sub>2</sub>的作用,但是对于乙酸阴离子而言,它是可以高效的吸收CO<sub>2</sub>,主要原因是氨基的吸电子诱导效应,从而使得羧酸根的碱性减弱,碱性太弱不足以与CO<sub>2</sub>发生作用。例如:乙酸阴离子的pK<sub>b</sub>=9.24,而甘氨酸阴离子的pK<sub>b2</sub>=11.26。因此,活化氨基酸中的羧酸根与CO<sub>2</sub>发生有效的作用仍然具有很大挑战性。

本工作发展了一种新策略,合成出一类全新的氨基多羧酸盐离子液体(APC-ILs)并用于CO<sub>2</sub>捕集,通过在甘氨酸阴离子上引入吸电子取代基乙酸根,即可以活化氨基酸中的羧酸根,达到高效捕集CO<sub>2</sub>。研究表明,通过降低氨基酸

阴离子中氨基的负诱导效应，显著提高羧酸根与 CO<sub>2</sub> 的相互作用，首次实现了氨基酸离子液体中氨基和羧酸根对 CO<sub>2</sub> 的多位点吸收，将氨基酸离子液体对 CO<sub>2</sub> 的吸收量提高到了 1.69 mol mol<sup>-1</sup>，打破了目前氨基酸离子液体等摩尔吸收的局限，达到了明显提高 CO<sub>2</sub> 捕集容量的目的，且循环使用性能好，具有良好的工业应用前景。

## 2.2 实验部分

### 2.2.1 实验试剂和仪器

主要试剂：亚氨基二乙酸（IDA），氮川三乙酸（NTA），乙二胺-N, N'-二乙酸（EDDA），十四烷基三己基溴化磷（[P<sub>66614</sub>][Br]）购于 Sigma-Aldrich。DOWEX MONOSPHERE 550A (OH) 阴离子交换树脂购于陶氏化学公司。乙基三丁基溴化磷（[P<sub>4442</sub>][Br]），1-丁基-3-甲基咪唑溴盐（[Bmim][Br]）购于中科院兰州化物所。其他使用到的试剂，都为分析纯，均未提纯，直接使用。本文中的去离子水均为实验室自制。

实验器材：RE-52AA 旋转蒸发仪（上海亚荣公司提供），精宏 DZF-6020 真空干燥箱，DF-101S 磁力搅拌器，99.99% CO<sub>2</sub>。

分析仪器：核磁共振波谱仪（Bruker DPX 300 MHz），以 CDCl<sub>3</sub> 或 DMSO 为溶剂，TMS 为内标，利用核磁对 ILs 的结构进行表征。傅立叶红外光谱仪（NEXUS870 FTIR），高分辨质谱（Shimadzu LC-MS 2020），元素分析仪（Elementar Vario El III），热重-差热分析仪（PerkinElmer Diamond TG/DTA），差示扫描量热仪（Netzsch DSC 200F3），ILs 中的水分含量用 Karl Fisher 滴定仪测定。

### 2.2.2 ILs的合成及表征

ILs 的合成方法路线见图 2-1。根据文献方法<sup>[87]</sup>，首先利用 Dowex Monosphere 550A (OH) 阴离子交换树脂，将乙基三丁基溴化磷[P<sub>4442</sub>][Br]交换成乙基三丁基氢氧化磷（[P<sub>4442</sub>][OH]）的水溶液。具体操作过程如下：称取 3-4 g [P<sub>4442</sub>][Br] 配成水溶液，一次性加入到装有离子交换树脂的柱子中，收集碱液。离子交换之后得到乙基三丁基氢氧化磷的水溶液，收集好的碱液利用 0.1 mol/L 的邻苯二甲酸氢钾溶液对[P<sub>4442</sub>][OH]水溶液的浓度进行标定，滴定出溶液中[P<sub>4442</sub>][OH]的含量。以[P<sub>4442</sub>]<sub>2</sub>[IDA]合成为例，取适量已知浓度的[P<sub>4442</sub>][OH]的水溶液，按照配比加入

0.5 摩尔的亚氨基二乙酸，室温下搅拌 12 h 后在 75 °C 旋转蒸发仪下除去大量的水。将得到的 ILs 粗产品放入 80 °C 的真空干燥箱 24 h 进一步除去痕量的水。ILs 中的水含量是由卡尔费休 (Karl Fisher) 滴定法测定发现都小于 150 ppm，ILs 中的残余溴含量是由 Nessler cylinder 半定量方法测定，溴含量低于 0.15 wt%。ILs 的热稳定性测定的温度范围是 25-600 °C，升温速率为 10 °C/min, N<sub>2</sub> 作为吹扫气，玻璃态转化温度测定的温度范围是 -90-90 °C，升温速率为 10 °C/min, N<sub>2</sub> 作为保护气。粘度仪的测量不确定度为 ±1%，温度不确定性为 ±0.1 °C。密度仪的精度是 10<sup>-5</sup> g/cm<sup>3</sup>，并且每次测量之前都用干燥的空气进行校正。

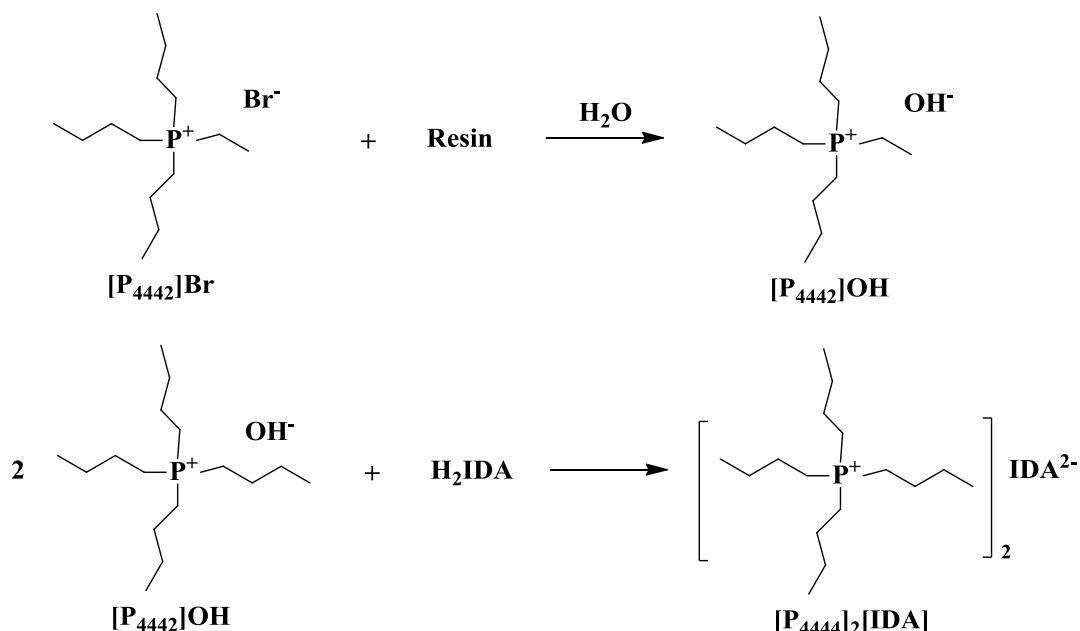


图 2-1 APC-ILs 的合成路线图

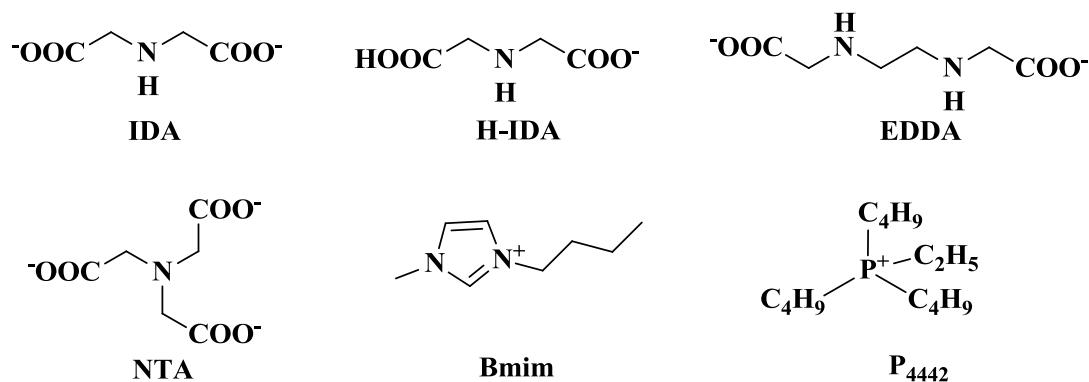


图 2-2 胺基多羧酸型 ILs 阴阳离子结构

**[P<sub>4442</sub>]<sub>2</sub>[IDA]:** <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) 0.80 (m, 18H), 1.11 (m, 6H), 1.36 (m, 24H), 2.18 (t, 12H), 2.32 (m, 4H), 3.03 ppm (m, 4H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) 5.98, 12.99, 17.78,

18.41, 23.82, 53.81, 175.07 ppm; IR 3347, 2959, 2933, 2873, 1586, 1465, 1383, 1098, 902, 809 cm<sup>-1</sup>; ESI-MS: 231.20 for [P<sub>4442</sub>]<sup>+</sup> (calculated: 231.22), 130.95 for [IDA]<sup>-</sup> (calculated: 131.02). CHN elemental analysis (%), calculated: C 64.72, N 2.76, H 11.71, found: C 65.17, N 2.78, H 11.79.

**[P<sub>4442</sub>]<sub>3</sub>[NTA]:** <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) 0.77 (m, 27H), 1.09 (m, 9H), 1.33 (m, 36H), 2.13 (t, 18H), 2.26 (d, 6H), 3.41 ppm (m, 6H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) 5.93, 12.85, 17.77, 18.40, 23.60, 57.97, 167.13 ppm; IR 3418, 2959, 2933, 2873, 1634, 1465, 1387, 1098, 966, 906 cm<sup>-1</sup>; ESI-MS: 231.20 for [P<sub>4442</sub>]<sup>+</sup> (calculated: 231.22), 187.95 for [NTA]<sup>-</sup> (calculated: 188.02). CHN elemental analysis (%), calculated: C 65.35, N 1.59, H 11.65, found: C 65.21, N 1.59, H 11.63.

**[P<sub>4442</sub>]<sub>2</sub>[EDDA]:** <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) 0.82 (m, 18H), 1.13 (m, 6H), 1.38 (m, 24H), 2.21 (m, 12H), 2.35 (m, 4H), 2.57 (s, 4H), 3.00 ppm (m, 4H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) 5.98, 12.84, 17.83, 18.45, 23.78, 49.95, 54.45, 176.05 ppm; IR 3399, 2959, 2933, 2873, 1588, 1464, 1414, 1296, 916, 794 cm<sup>-1</sup>; ESI-MS: 231.20 for [P<sub>4442</sub>]<sup>+</sup> (calculated: 231.22), 174.00 for [EDDA]<sup>-</sup> (calculated: 174.07). CHN elemental analysis (%), calculated: C 64.12, N 4.40, H 11.71, found: C 63.81, N 4.36, H 11.60.

**[P<sub>4442</sub>][H-IDA]:** <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) 0.84 (m, 9H), 1.15 (m, 3H), 1.39 (m, 12H), 2.13 (t, 6H), 2.26 (m, 2H), 3.31 ppm (m, 4H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) 5.84, 12.72, 17.62, 18.25, 23.66, 50.44, 169.40 ppm; IR 3418, 2959, 2933, 2873, 1635, 1465, 1383, 1312, 1098, 901, 849 cm<sup>-1</sup>; ESI-MS: 231.15 for [P<sub>4442</sub>]<sup>+</sup> (calculated: 231.22), 131.95 for [H-IDA]<sup>-</sup> (calculated: 132.03). CHN elemental analysis (%), calculated: C 59.48, N 3.85, H 10.54, found: C 60.03, N 3.91, H 10.71.

**[Bmim]<sub>2</sub>[IDA]:** <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>) 0.74 (t, 6H), 1.13 (m, 4H), 1.67 (t, 4H), 2.98 (s, 4H), 3.72 (s, 6H), 4.02 (m, 4H), 4.67 (d, 4H), 7.31 ppm (s, 2H); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>) 12.60, 18.68, 31.19, 35.54, 49.15, 51.63, 122.10, 123.38, 135.63, 178.45 ppm; IR 3397, 3150, 3104, 2962, 2875, 1584, 1464, 1383, 1305, 1171, 903 cm<sup>-1</sup>; ESI-MS: 139.05 for [Bmim]<sup>+</sup> (calculated: 139.12), 130.95 for [IDA]<sup>-</sup> (calculated: 131.02). CHN elemental analysis (%), calculated: C 58.66, N 17.10, H 8.61, found: C 58.86, N 17.16, H 8.64.

本工作设计的阴阳离子结构如图 2-2 所示。对合成好的 APC-ILs 进行烘干, 进行核磁氢谱、碳谱、红外、高分辨质谱以及 CHN 元素分析的表征, ILs 的表征结果如下所示, 我们可以得出经过这种方法合成出的 IL 纯度很高。另外一些关于 APC-ILs 的物性如表 2-1 所示。从表中可以看出这些 APC-ILs 的热稳定性都很好, 分解温度比较高, 例如[P<sub>4442</sub>][H-IDA]的分解温度高达 290 °C。除此之

外，除[P<sub>4442</sub>][H-IDA]和[Bmim]<sub>2</sub>[IDA]之外，APC-ILs 在 40 °C 下的粘度都低于 100 cP，这是因为在[P<sub>4442</sub>][H-IDA]中存在活泼的质子 H，从而可以形成分子内氢键，使其粘度比较高。[Bmim]<sub>2</sub>[IDA]是由于绪论部分提到的 Bmim 阳离子中的 C2H 具有一定的酸性，从而使得 ILs 中形成分子间氢键，使得粘度较高。研究表明，这两种类型的氢键都会使得粘度升高<sup>[84,113,114]</sup>。

表2-1 APC-ILs的水含量及物性数据<sup>[a]</sup>

APC-ILs	$T_g$ ( °C)	$T_d$ ( °C)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Viscosity (cP)	Water content (wt%)
[P <sub>4442</sub> ] <sub>2</sub> [IDA]	NA <sup>b</sup>	283	0.98699	66.2	0.1282
[P <sub>4442</sub> ] <sub>3</sub> [NTA]	-32	295	0.99406	68.2	0.1355
[P <sub>4442</sub> ] <sub>2</sub> [EDDA]	NA	276	0.99609	74.4	0.0985
[P <sub>4442</sub> ][H-IDA]	-36	290	1.04806	1069	0.1296
[Bmim] <sub>2</sub> [IDA]	NA	230	1.12434	627.7	0.0662

<sup>[a]</sup>密度和粘度是温度为 40 °C 时的数据

### 2.2.3 ILs捕集CO<sub>2</sub>的研究和检测

图2-3为离子液体吸收CO<sub>2</sub>气体的装置，该装置及其使用方法在本课题组已报道的文献类似<sup>[115]</sup>，它由两个316L不锈钢罐组成，体积分别是128.47 mL ( $V_1$ ) 和 49.67 mL ( $V_2$ )。其中GR作为储气罐，EC作为吸收罐，并配有磁力搅拌器。两个罐子的压力分别由压力传感器（型号WIDEPLUS-8）测定，是福州上润精密仪器有限公司提供，量程-100-500 KPa，精度 ± 0.1%。并通过数显仪表（型号WP-D821-200-1212-N-2P）连接来显示从而监测压力的变化。

详细吸收过程如下：准确称量一定质量  $w$  的离子液体 (~1 mmol，精确至 0.0001 g) 置于气体吸收罐中，并对整个装置抽真空 (<10 Pa)，这时吸收罐的压力为  $P_0$ 。关闭阀门 V1、V2，V3，并往储气罐中通入一定量的 CO<sub>2</sub>，关闭阀门 V2，将气体预热 30 min 以上，待储气罐的压力基本不变后，记录初始压力  $P_1$ 。打开连通阀门 V3，从储气罐中放入一定量的 CO<sub>2</sub> 到吸收罐，此时 CO<sub>2</sub> 与离子液体接触后被 ILs 吸收。当吸收罐中的压力在 30 min 内变化 < 0.1 kPa，即表明 CO<sub>2</sub> 的吸收达到平衡。此时，吸收罐和储气罐的压力分分别为  $P_2$ ， $P'_1$ 。所以，吸收

罐中的  $\text{CO}_2$  压力是  $P_s = P_2 - P_0$ 。因此  $\text{CO}_2$  吸收量可以由  $n(P_g) = \rho_g(P_I, T)V_I - \rho_g(P'_I, T)V_I - \rho_g(P_g, T)(V_2 - w/\rho_{IL})$  得到。式中,  $\rho_g(P_i, T)$  是  $\text{CO}_2$  在  $P_i$  ( $I = 1, s$ ) 和温度  $T$  下的密度, 通过物性化学数据库 NIST webbook 查询, mol / L;  $V_I$ ,  $V_2$ ,  $V_{IL}$  分别为气体贮藏室、吸收室和离子液体 (或二元混合离子液体) 占据的体积, mL;  $T$  为水浴温度 K。通过这个装置测定出来的气体溶解度的不确定度为  $\pm 0.1\%$ 。

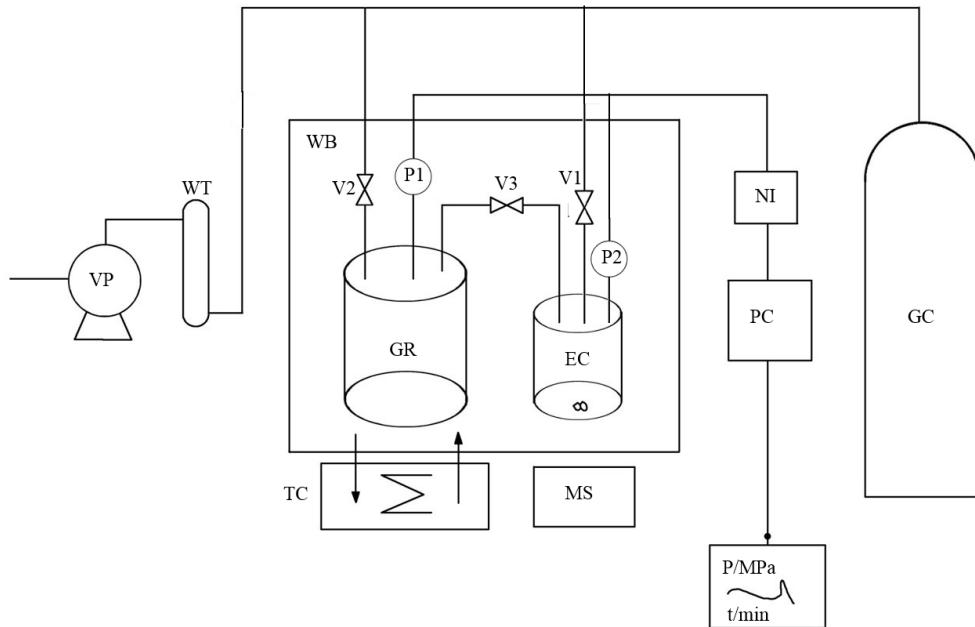


图 2-3 吸收装置流程图

VP: 真空泵, WT: 尾气处理装置, V1、V2、V3: 阀门 1、阀门 2、阀门 3, P1 和 P2: 压力传感器, NI: 数显仪, PC: 电脑, TC: 磁力搅拌器, MS: 控温仪, WB: 恒温水槽, GR: 储气罐, EC: 吸收罐, GC: 气体钢瓶。

$\text{CO}_2$  的解析循环: 已经吸收  $\text{CO}_2$  的 APC-ILs 在  $80^\circ\text{C}$  的水浴下, 进行连续抽真空  $2\sim6\text{ h}$ , 确保  $\text{CO}_2$  完全脱除。

理论计算是利用 Gaussian 09 程序包, 用基组 B3LYP/6-311++G(d,p) 对 APC-ILs 的阴离子、 $\text{CO}_2$ 、和阴离子- $\text{CO}_2$  的结构优化和频率分析计算得到<sup>[116]</sup>。

## 2.3 实验结果与讨论

### 2.3.1 APC-ILs的吸收速率曲线

首先对不同氨基多羧酸功能化 ILs 在  $\text{CO}_2$  捕集的应用中进行了探索, 图 2-4

研究了这些 APC-ILs 吸收 CO<sub>2</sub> 随时间的变化。从图中可以看出，大部分离子液体吸收速率都很快，基本在半小时就能达到平衡，但是[Bmim]<sub>2</sub>[IDA]吸收却比较缓慢，这可能是因为[Bmim]中存在 C<sub>2</sub>H 的缘故，从而形成氢键网络，增大吸收之后的粘度，影响气体传质速率，所以吸收速率较为缓慢。整体来说，这相比于氨基酸功能化 ILs 捕集 CO<sub>2</sub> 的速率要快很多，例如 Anders Riisager<sup>[77]</sup>报道的三己基十四烷基季铵赖氨酸 ([N<sub>66614</sub>][Lys]) IL 的平衡时间长达 24 h。因此本工作合成的 APC-ILs 可以快速吸收 CO<sub>2</sub> 的主要原因不仅是这些 ILs 本身的粘度比较小，另外吸收 CO<sub>2</sub> 之后的粘度变化也不大。从表 2-2 可以看出，[P<sub>4442</sub>]<sub>2</sub>[IDA]，[P<sub>4442</sub>]<sub>3</sub>[NTA]，[P<sub>4442</sub>]<sub>2</sub>[EDDA]，[P<sub>4442</sub>][H-IDA]以及[Bmim]<sub>2</sub>[IDA]吸收 CO<sub>2</sub> 之后的粘度分别增加到 961.6、1367、2140、11357 和 17346 cP，这相比于氨基酸 ILs 增加的并不是很明显，而对于目前报导的氨基酸离子液体[P<sub>66614</sub>][Ile]<sup>[94]</sup>而言，其吸收后粘度增加了 240 倍，从 900 cP 增加到了 216000 cP 左右，吸收 CO<sub>2</sub> 以后几乎变成胶状物，所以严重影响气体的传质过程。而[P<sub>4442</sub>]<sub>2</sub>[IDA]吸收 CO<sub>2</sub> 后的粘度变化很小，在 40 °C 吸收条件下仅从 66.2 cP 增加到 961.6 cP，仅仅增加了 14.5 倍。另外，我们可以从图 2-4 看出，[P<sub>4442</sub>]<sub>2</sub>[IDA]在 40 °C 和 1 bar 的条件下达平衡，最终可以吸收 1.69 mol mol<sup>-1</sup> 的 CO<sub>2</sub>，远远大于 1:1 的吸收机理，对应的 CO<sub>2</sub> 吸收重量分数为 13%，比目前传统工业上的醇胺溶液要高<sup>[117,118]</sup>，具有潜在的工业应用价值。此外，[P<sub>4442</sub>]<sub>2</sub>[EDDA]在 1 bar 下也表现出非常高的 CO<sub>2</sub> 吸收容量，达到 1.69 mol mol<sup>-1</sup>。结果表明本工作设计的氨基多羧酸系列的离子液体可以达到快速高效的多位点吸收 CO<sub>2</sub>。

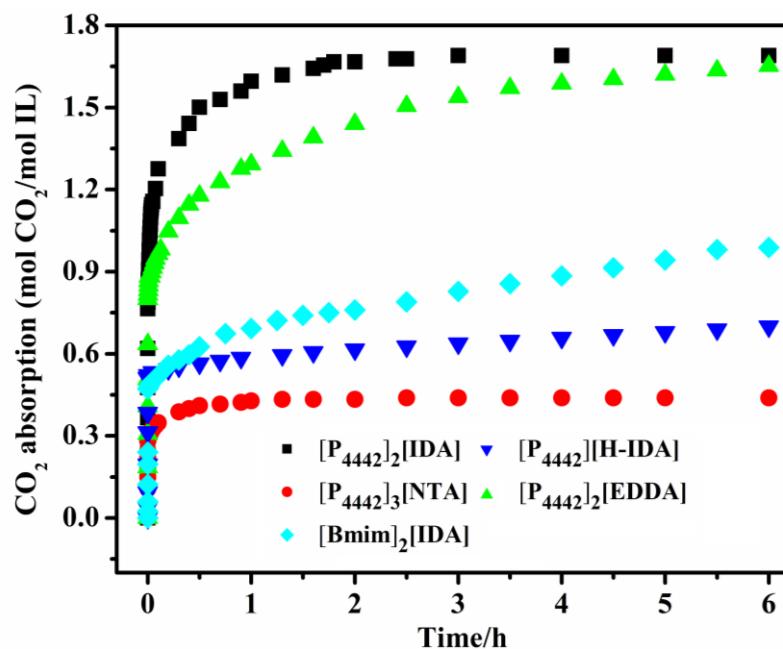


图 2-4 APC-ILs 在 40 °C、1 bar 下的吸收速率曲线

表 2-2 不同功能化的 APC-ILs 在 40 °C 下吸收 CO<sub>2</sub> 前后的粘度变化

APC-ILs	Viscosity of pure	Viscosity of APC-ILs
	APC-ILs (cP)	after CO <sub>2</sub> capture (cP)
[P <sub>4442</sub> ] <sub>2</sub> [IDA]	66.2	961.6
[P <sub>4442</sub> ] <sub>3</sub> [NTA]	68.2	1367
[P <sub>4442</sub> ] <sub>2</sub> [EDDA]	74.4	2140
[P <sub>4442</sub> ][H-IDA]	1069	11357
[Bmim] <sub>2</sub> [IDA]	627.7	17346

### 2.3.2 APC-ILs 循环稳定性考察

综合考虑 ILs 的热稳定性, 粘度以及 CO<sub>2</sub> 的吸收量之间的关系, 我们选用了各方面性能较优异的 [P<sub>4442</sub>]<sub>2</sub>[IDA] 进行了各方面的研究。它的分解温度很高, 达到 283 °C, 同时 CO<sub>2</sub> 吸收量是最高的。首先研究了不同温度对吸收后粘度的影响, [P<sub>4442</sub>]<sub>2</sub>[IDA] 不同温度下吸收 CO<sub>2</sub> 的粘度变化如表 2-3 所示, 我们可以从表中看出, 随着温度的升高, 吸收 CO<sub>2</sub> 之后的粘度也随之降低, 等温度升高至 80 度时, 吸收 CO<sub>2</sub> 之后的粘度仅仅 190.8 cP, 粘度的数据也有利于 CO<sub>2</sub> 的解析, 为 ILs 的循环利用降低过程能耗, 进一步节约解析成本。

表 2-3 [P<sub>4442</sub>][IDA] 在不同温度下吸收 CO<sub>2</sub> 前后的粘度变化

Temperature ( °C )	Viscosity of [P <sub>4442</sub> ][IDA] (cP)	
	Before absorption	After absorption
40	66.2	961.6
50	29.1	928.6
60	13.6	417.2
80	3.93	190.8

另外, 我们还研究了压力和温度的影响, 如图 2-5 所示, 我们可以看出随着压力的降低, 吸收量也随之下降, 当平衡压力从 1.0 bar 下降到 0.4 bar 时, 吸收量下降到 1.33 mol mol<sup>-1</sup>。另外, 当温度升高至 80 °C, 吸收量下降到 1.09 mol mol<sup>-1</sup>。因此, 压力的增大和温度的降低有利于 CO<sub>2</sub> 的吸收, 从上述实验结果我

们还可以看出,  $[P_{4442}]_2[IDA]$ 的  $CO_2$  吸收容量明显高于等摩尔吸收, 并且吸收量受压力和温度的影响很大。因此, 我们可以简单的通过升高温度和压力对已经吸收  $CO_2$  的 $[P_{4442}]_2[IDA]$ 进行脱附循环。解析循环是在 80 ℃ 连续抽真空 2 h 回收 ILs 进行下一次的  $CO_2$  捕集, 重复吸收实验在 40 ℃ 下进行。其吸收循环曲线如图 2-6a 可以看出, 在 5 次循环中其吸收容量能够保持稳定, 说明本工作设计的氨基多羧酸离子液体具有较为优异的循环使用性能。鉴于此, 我们对循环 5 次以后的 $[P_{4442}]_2[IDA]$ 进行了  $^1H$ NMR,  $^{13}C$ NMR 以及 FT-IR 的表征, 如图 2-6b, 2-6c, 2-6d 所示, 我们可以看出解析后的 $[P_{4442}]_2[IDA]$ 结构没有发生任何变化, 说明  $[P_{4442}]_2[IDA]$ 的热稳定性很好。表明 $[P_{4442}]_2[IDA]$ 可以快速、高容量的可逆性吸收和解析  $CO_2$ 。

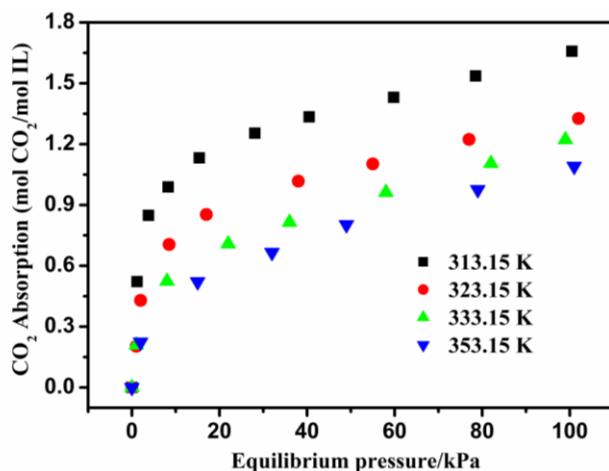


图 2-5  $[P_{4442}]_2[IDA]$ 在不同温度和压力下的吸收曲线

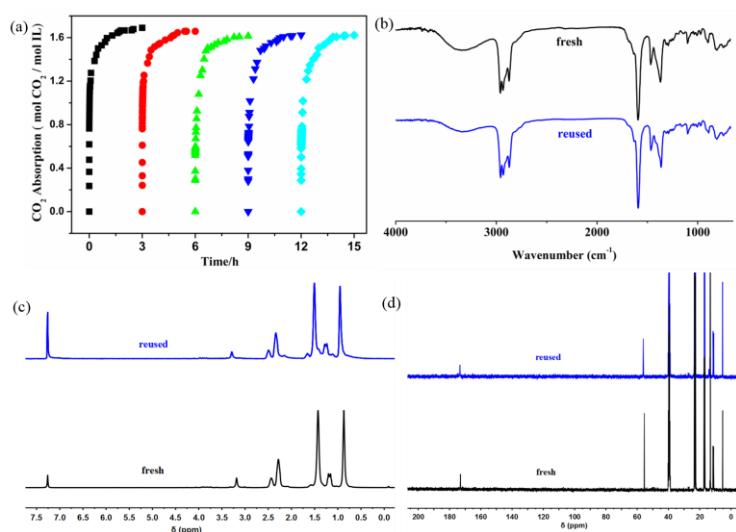


图 2-6 (a)  $[P_{4442}]_2[IDA]$ 在 40 ℃ 条件下的重复循环曲线 (b)回收前后的 $[P_{4442}]_2[IDA]$ 红外光谱 (c)回收前后的 $[P_{4442}]_2[IDA]$   $^1H$ NMR (d)回收前后的 $[P_{4442}]_2[IDA]$   $^{13}C$ NMR 对比。

### 2.3.3 不同阴阳离子对CO<sub>2</sub>吸收影响以及与文献值比较

表2-4 APC-ILs和其他一些功能化的离子液体在1bar下的CO<sub>2</sub>吸收容量

Ionic liquid	Temperature ( °C)	Solubility	Solubility	Ref.
		(mol mol <sup>-1</sup> )	(g/g)	
[P <sub>4442</sub> ] <sub>2</sub> [IDA]	40	1.69	0.13	—
[Bmim] <sub>2</sub> [IDA]	40	0.99	0.11	—
[P <sub>4442</sub> ][H-IDA]	40	0.70	0.08	—
[P <sub>4442</sub> ] <sub>3</sub> [NTA]	40	0.44	0.02	—
[P <sub>4442</sub> ] <sub>2</sub> [EDDA]	40	1.65	0.11	—
[P <sub>4442</sub> ][Gly]	40	0.52	0.07	—
[P <sub>4442</sub> ][Ac]	40	0.30	0.05	—
[P <sub>4442</sub> ][Gly]+[P <sub>4442</sub> ][Ac]	40	0.82	—	—
[P <sub>4442</sub> ] <sub>2</sub> [Oxalate]	40	0.53	0.04	—
[P <sub>66614</sub> ][2-Op]	20	1.58	0.12	87
iPrNH-GlyNa <sup>[a]</sup>	25	0.91	—	83
[P <sub>66614</sub> ][PhO]	30	0.85	0.06	85
[P <sub>66614</sub> ][Im]	23	1.00	0.08	84
[MTBDH][TFE]	23	1.13	0.19	86
[P <sub>66614</sub> ][Pro]	22	~0.9	0.07	75
[P <sub>66614</sub> ][2-CNpyr]	40	~0.7	0.05	144
[aP <sub>4443</sub> ][Gly] <sup>[b]</sup>	45	~1.1	—	76
[APbim][BF <sub>4</sub> ]	25	~0.5	0.08	72

[a] The absorption was carried out in PEG150 solution; [b] The absorption was carried out on SiO<sub>2</sub> supporter.

我们可以从表 2-4 中发现,  $[P_{4442}]_2[IDA]$  的  $CO_2$  吸收容量明显高于传统的氨基酸离子液体(例如 $[P_{4442}][Gly] = 0.52$  和  $[P_{66614}][Pro] = 0.90$ ), 而且不管是从  $CO_2$  摩尔吸收量还是重量分数来看, 都要比目前传统文献报道的大部分功能化离子液体以及吸附材料要高。根据已报道的研究可以发现<sup>[75]</sup>, 在阴离子上引入胺基官能团, 可以达到等摩尔吸收。但是,  $[P_{4442}]_2[IDA]$  的  $CO_2$  吸收容量明显超出了  $1.0 \text{ mol mol}^{-1}$  的吸收局限, 我们初步猜测除了 $[IDA]$ 中的亚胺基 NH 作为一个位点与  $CO_2$  作用以外, 两个羧酸根在 $[IDA]$ 阴离子中作为额外的官能团固定  $CO_2$ 。而 $[IDA]$ 相比于 $[Gly]$ 的结构就多了一个乙酸根接在氨基上的区别, 吸收容量却差异很明显, 并且吸收量要大于 $[P_{4442}][Gly]$  ( $0.52$ ) 和 $[P_{4442}][Ac]$  ( $0.30$ ) 的加和。因此,  $[IDA]$ 如此高的吸收容量不能简单看成是由甘氨酸根和乙酸根叠加起来的结果, 而是氨基和乙酸根之间存在协同作用吸收  $CO_2$ 。

### 2.3.4 理论计算焓值与实验焓值对比

为了更清楚的了解 APC-ILs 吸收  $CO_2$  的机制, 我们进行了 DFT 理论计算, 进一步的表明 $[IDA]$ ,  $[Gly]$ ,  $[Ac]$ 三个阴离子与  $CO_2$  的作用。如图 2-7 所示, 我们发现 $[Gly]$ 作用完第一个  $CO_2$  后 ( $\Delta H_1 = -68.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), 形成了一个羧酸的官能团, 即羧酸根与氨基甲酸共享一个质子 H 形成七元环。换句话说, 由于质子 H 的共享以及邻近的氨基官能团的吸电子作用使得 $[Gly]$ 中的羧酸根的碱性大大减弱, 因此 $[Gly]$ 第二个位点的吸收焓  $\Delta H_2 = -19.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 仅仅只有一个弱的物理吸收的焓值, 例如对于  $CO_2+[bmim][PF_6]$ 而言  $\Delta H = -16.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ <sup>[119]</sup>, 所以 $[Gly]$ 不能有效的结合第二个  $CO_2$ , 所以对于氨基酸离子液体来说, 捕集  $CO_2$  的上限是  $1.0 \text{ mol mol}^{-1}$ 。然后 $[IDA]$ 相对于 $[Gly]$ 来说, 由于乙酸根的引入, 在氨基作用完一个  $CO_2$  形成氨基甲酸以后 ( $\Delta H_1 = -89.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), 可以进一步有效的作用第二个  $CO_2$  ( $\Delta H_2 = -52.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ )。这个吸收焓远远大于单独乙酸根与  $CO_2$  的作用 ( $\Delta H = -34.2 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), 说明乙酸根的引入可以增加羧酸根的碱性, 有利于  $CO_2$  的吸收, 达到了活化羧酸根的目的。此外,  $[IDA]$ 在羧酸根位点还可以进一步作用于第三个以及第四个  $CO_2$  ( $\Delta H_3 = -25.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  和  $\Delta H_4 = -22.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ )。这些作用都还比 $[Gly]$ 的第二个位点的所用要大 ( $\Delta H_2 = -19.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ )。我们还通过吸收等温线计算 $[IDA]$ 与  $CO_2$  的实验焓值, 如图 2-8 所示。实验焓值是通过 Clausius-Clapeyron<sup>[120,121]</sup>方程对 $[P_{4442}]_2[IDA]$ 的吸收等温线进行拟合得到, 我们可以从图 2-8 中看出, 在吸收量为  $0.5\text{--}1.0 \text{ mol mol}^{-1}$  时, 对应亚胺基这个位点, 测得的实验焓值为  $-85.4 \sim -100.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 与理论计算相吻合 ( $\Delta H_1 = -89.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ )。当吸收量达到  $1.4 \text{ mol mol}^{-1}$  时, 实验焓值下降到  $-42.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ , 对应羧

酸根这一个位点 ( $\Delta H_2 = -52.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ )。这相对于亚胺基对  $\text{CO}_2$  的作用焓值下降是因为[IDA]中被活化的羧酸根的平衡常数远远小于亚胺基的平衡常数。当吸收量增加到  $1.5 \text{ mol mol}^{-1}$ , 这是实验焓值在  $-30 \text{ kJ mol}^{-1}$  附近, 意味着之后仅仅是一些弱的物理吸收作用 ( $\Delta H_3 = -25.4 \text{ kJ mol}^{-1}$  and  $\Delta H_4 = -22.1 \text{ kJ mol}^{-1}$ )。根据以上的结果, 说明[IDA]中的亚胺基和羧酸根之间的相互协同作用导致了  $\text{CO}_2$  吸收量达到明显提高。

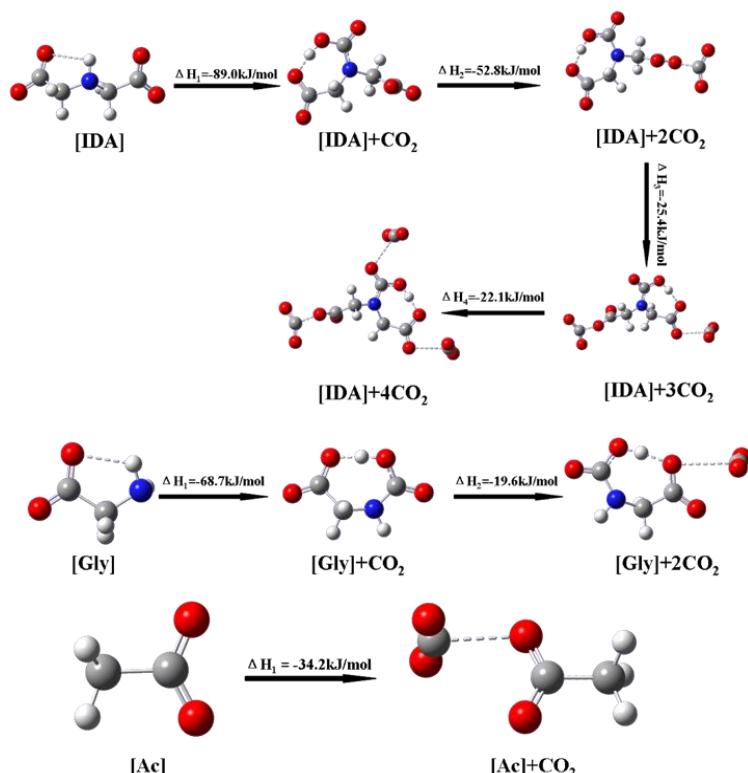


图 2-7 [IDA], [Gly], [Ac]与  $\text{CO}_2$  的作用焓值

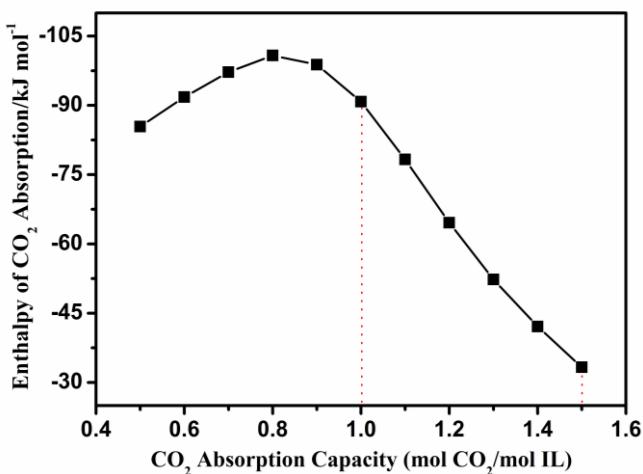


图 2-8  $[\text{P}_{4442}]_2\text{[IDA]}$ 的实验焓值与吸收量的关系

### 2.3.5 NBO电荷计算以及吸收机理研究

#### (1) NBO 电荷的计算

我们还对[IDA], [Gly], [IDA]-CO<sub>2</sub> 和[Gly]-CO<sub>2</sub> 进行了自然原子轨道电荷(NBO 电荷) 进行计算。如图 2-9 所示, 当[IDA]作用完一个 CO<sub>2</sub> 以后, 亚胺基上 N 的负电荷减小, 从-0.711 升高至-0.538, 同时由于质子 H 的共享作用导致[IDA]上其中的一个羧酸根钝化了。我们假定两个羧酸根中 O 原子的 NBO 电荷的总和为 $|\Sigma eO|^{[122]}$ 。这个负值越大, 说明与 CO<sub>2</sub> 的作用能力就越强。在[Gly]中,  $|\Sigma eO|$  的值为 1.596|e|, 当作用完一个 CO<sub>2</sub> 之后, 这个数值下降了 0.103|e|, 正好接近于质子 H 的正电荷的增加值 (0.123|e|)。O 原子上负电荷的减小减弱了羧酸根与 CO<sub>2</sub> 的作用能力。同时, 在[IDA]+CO<sub>2</sub> 的七元环中, H 的共享也导致了其中一个羧酸根中的 O 原子的 $|\Sigma eO|$  值从 1.629|e| 减小到 1.556|e|。但是对另外一个羧酸根几乎没有影响, 因此这个羧酸根可以继续作用一个 CO<sub>2</sub>。此外, [IDA]中 N 原子与[IDA]+CO<sub>2</sub> 中的 N 原子的 NBO 电荷相比于[Gly]中 N 原子与[Gly]+CO<sub>2</sub> 中的 N 原子的 NBO 电荷下降的更厉害。[IDA]与[IDA]+CO<sub>2</sub> 中的 N 原子的负电荷分散到 O 原子上。这一点表明引入一个吸电子的乙酸根官能团可以有效的减小[IDA]中 N 原子的电负性, 导致了[IDA]中羧酸根与 CO<sub>2</sub> 的强的相互作用。因此, 不像[Gly]中的羧酸根是钝化的, 而[IDA]中的羧酸根被活化了, 而且与 CO<sub>2</sub> 可以有比较强的相互作用, 使得[IDA]可以多位点吸收 CO<sub>2</sub>。

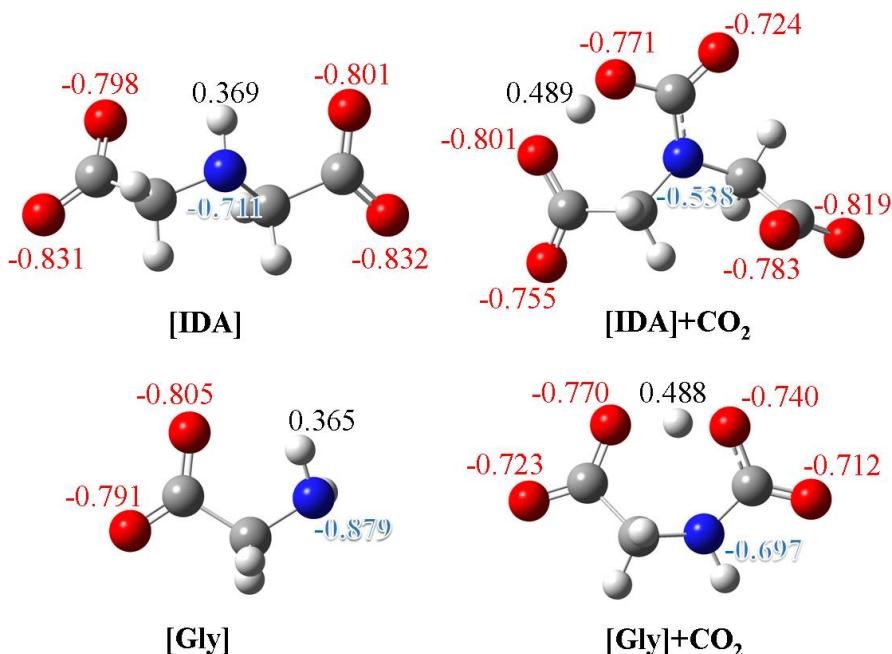
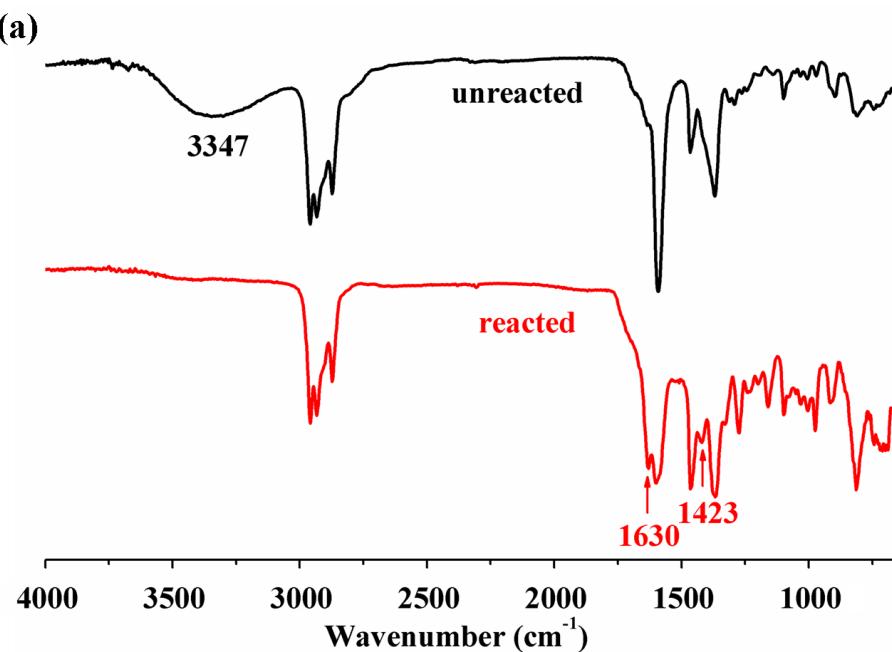
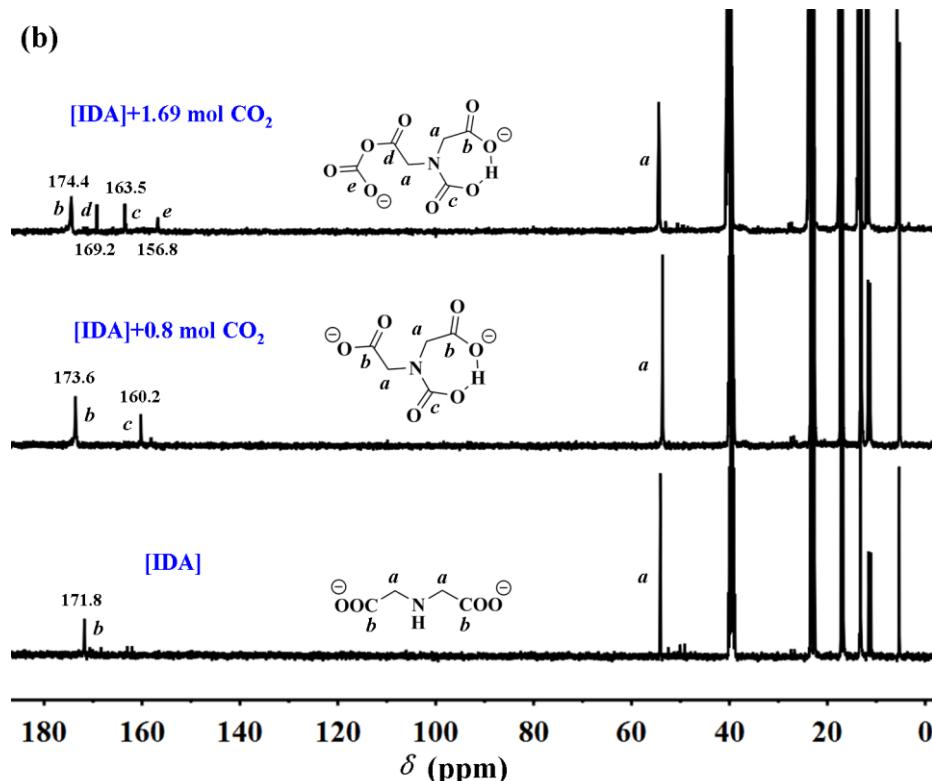
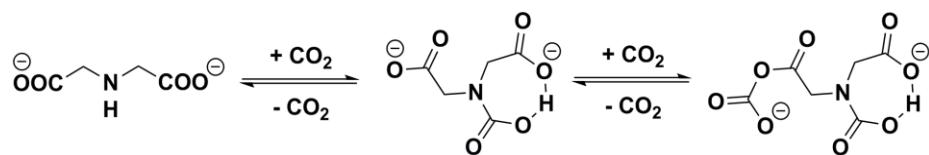


图 2-9 [IDA]和[Gly]与 CO<sub>2</sub> 作用前后的 NBO 电荷

## (2) 吸收机理的实验研究

[IDA]与CO<sub>2</sub>的多位点作用进一步的通过FTIR和<sup>13</sup>C NMR光谱进行了证实。在IR谱图中,如图2-10(a)所示,[IDA]与CO<sub>2</sub>作用后,其亚胺基的N-H振动吸收峰3347 cm<sup>-1</sup>消失了。同时,在红外光谱中出现了两个新的振动吸收峰,分别是1630 cm<sup>-1</sup>和1423 cm<sup>-1</sup>,正好归属于NH-CO<sub>2</sub>和O-CO<sub>2</sub>中羧酸根的不对称伸缩振动,而在[P<sub>66614</sub>][Pro]作用完CO<sub>2</sub>之后只有一个新的吸收峰出现在1689 cm<sup>-1</sup><sup>[75]</sup>。此外,从图2-10(b)中的<sup>13</sup>C NMR谱图还可以看出,当[IDA]吸收了0.8 mol mol<sup>-1</sup>CO<sub>2</sub>以后,出现了一个新的核磁信号在δ=163.5 ppm位移处,这很清晰的表明了是[IDA]中的亚胺基NH与CO<sub>2</sub>作用的羧酸根。随后,当[IDA]吸收了1.69 mol mol<sup>-1</sup>CO<sub>2</sub>以后,我们可以看到在156.8和163.5 ppm位移处出现了两个新的核磁信号,163.5 ppm是第一个捕集CO<sub>2</sub>中氨基甲酸中的羧酸根碳信号,而156.8 ppm是第二个位点捕集的CO<sub>2</sub>信号,同样也说明了羧酸根对CO<sub>2</sub>有很强的相互作用。然而,[IDA]中的羧酸根信号由于与CO<sub>2</sub>作用后由171.8 ppm裂分成两个信号峰,在169.2 ppm和174.4 ppm位移处,这是因为[IDA]捕集第二个CO<sub>2</sub>之后,其中的羧酸根处于不同的化学环境。因此,根据已报道的文献<sup>[75,84,85,87,89]</sup>以及我们所得到的实验结果,我们提出了一个[IDA]吸收CO<sub>2</sub>的机理:CO<sub>2</sub>先与亚胺基NH作用形成氨基甲酸,与其中一个羧酸根形成七元环,紧跟着另一分子的CO<sub>2</sub>与另一个羧酸根作用,形成碳酸盐,如图2-11所示。



图 2-10 (a)  $[\text{P}_{4442}]_2[\text{IDA}]$  吸收前后的 IR 谱图, (b)  $[\text{P}_{4442}]_2[\text{IDA}]$  吸收前后的  $^{13}\text{C}$  NMR 谱图。图 2-11 [IDA]阴离子通过多位点捕集  $\text{CO}_2$  的路径推测

### 2.3.6 不同APC-ILs捕集 $\text{CO}_2$ 比较

基于上述的谱图研究以及理论计算结果,  $[\text{P}_{4442}]_2[\text{EDDA}]$  也具有一个很高的吸收容量, 吸收量高达  $1.65 \text{ mol mol}^{-1}$ , 其中多位点作用如图 2-12 所示。然后对于  $[\text{P}_{4442}][\text{H-IDA}]$ , 接在亚胺基上的是一个乙酸基团, 而不是乙酸根, 与  $[\text{P}_{66614}][\text{Pro}]$  有点类似,  $\text{CO}_2$  的吸收量只有  $0.7 \text{ mol mol}^{-1}$ 。如图 2-12 所示,  $[\text{P}_{4442}][\text{H-IDA}]$  的第一个和第二个结合能分别是  $-39.4$  和  $-13.7 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。而  $[\text{H-IDA}]+\text{CO}_2$  中的羧酸根上氧原子的 NBO 电荷  $|\Sigma e_O|$  从  $1.506|e|$  降低到  $1.306|e|$ , 由于分子间氢键的形成, 所以  $[\text{H-IDA}]$  上的乙酸官能团不能有效的捕捉第二个  $\text{CO}_2$ , 如图 2-13 所示。 $[\text{P}_{4442}]_3[\text{NTA}]$  同样表示出相对低的吸收容量 ( $0.44 \text{ mol mol}^{-1}$ ), 由于在  $[\text{NTA}]$  的结构中的氮原子上没有 H。此外, 具有相同阴离子的  $[\text{Bmim}]_2[\text{IDA}]$  却只有  $0.99 \text{ mol mol}^{-1}$  的吸收量, 因为吸收  $\text{CO}_2$  之后粘度的急剧增加, 影响气体传质  $[\text{P}_{4442}]_2[\text{IDA}]$

在 40 ℃ 下吸收 CO<sub>2</sub> 之后的粘度值仅仅增加到 961.6 cP，而[Bmim]<sub>2</sub>[IDA]的粘度从 627.7 cP 增加到 17346 cP，如表 2-2 所示，由于粘度的急剧上升导致吸收能力受限。因为对于[P<sub>4442</sub>]<sub>2</sub>[IDA]，由于[P<sub>4442</sub>]阳离子缺少质子，所以不容易形成分子间氢键网络。相反，对于[Bmim]阳离子而言，C2 上的 H 在捕集 CO<sub>2</sub> 后很容易形成分子间氢键，这也就导致了粘度的急剧上升，从而很低的 CO<sub>2</sub> 吸收量<sup>[84]</sup>。

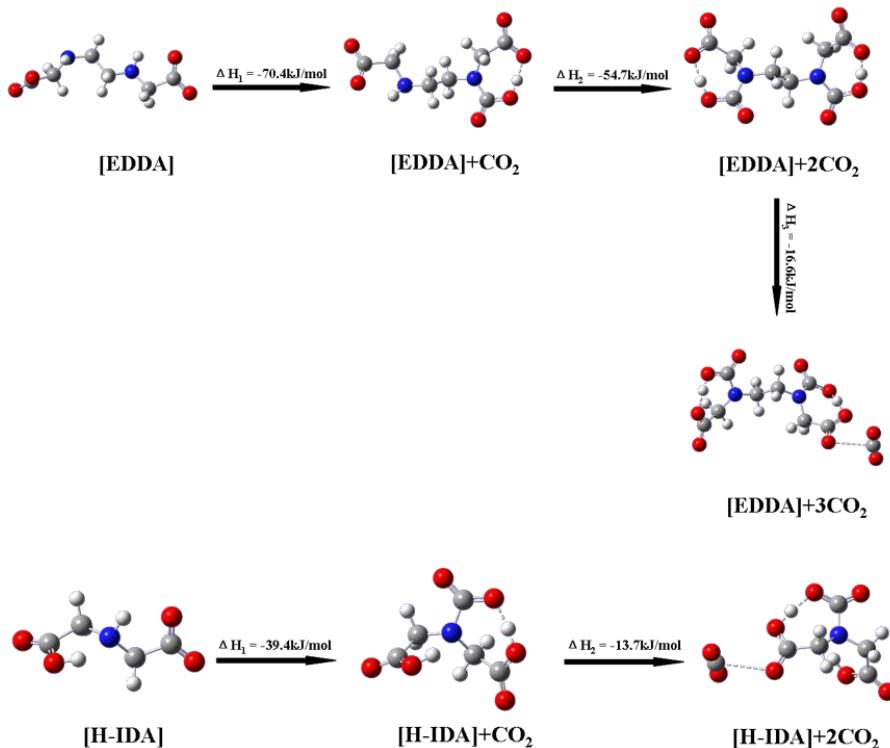


图 2-12 [EDDA], [H-IDA]与 CO<sub>2</sub> 的作用焓值

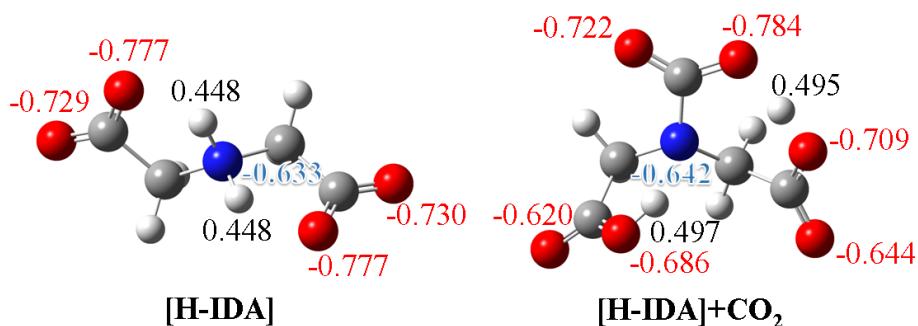


图 2-13 [H-IDA]和[H-IDA]+CO<sub>2</sub> 的 NBO 电荷

## 2.4 本章小结

综上所述，通过降低氨基酸阴离子中胺基的负诱导效应，显著提高了羧酸根

与 CO<sub>2</sub> 的相互作用，首次实现了氨基酸离子液体中氨基和羧酸根对 CO<sub>2</sub> 的多位点吸收，将氨基酸离子液体对 CO<sub>2</sub> 的吸收量提高到了 1.69 mol mol<sup>-1</sup>。打破了目前氨基酸离子液体等摩尔比吸收的局限，达到了明显提高 CO<sub>2</sub> 捕集容量的目的，且循环性能良好，具有良好的应用前景。该研究工作提出的多位点碳捕集新策略，对设计开发高效的碳捕集新材料有极大的促进作用。

## 第3章 二元混合离子液体用于高效捕集CO<sub>2</sub>的研究

### 3.1 前言

工业上捕集CO<sub>2</sub>一直以来是一个比较热门的话题<sup>[123]</sup>。但是由于废气中CO<sub>2</sub>的含量非常少，只有(10~20 v/v%)<sup>[124]</sup>，所以正是由于这个原因，对溶剂的要求是需要能与CO<sub>2</sub>发生化学作用的，才能有效的解决这个问题。传统醇胺溶液，是目前在工业上应用最广泛的一种吸收剂，由于成本低，高的吸收容量以及吸收速率快等优点<sup>[125]</sup>。但是有机胺也存在一些本质的缺点，例如极易挥发，对设备的腐蚀以及在解析过程中需要大量的能耗。因此，对于绿色可持续化学的要求，发展一种新型的吸收剂是具有重大意义的。

从上一个工作我们可以发现作为良好捕集CO<sub>2</sub>的吸收剂，氨基酸离子液体(AAILs)在工业上具有非常大的应用前景，由于成本低廉，并且具有良好生物相容性等优点<sup>[126~128]</sup>。考虑到氨基酸阴离子的电子环境的特点，AAILs吸收CO<sub>2</sub>要么是氨基甲酸酯或者氨基甲酸的机理<sup>[72,75]</sup>。从而对应的理论吸收容量是~0.5 mol mol<sup>-1</sup>或者~1.0 mol mol<sup>-1</sup>。很不幸的是，AAILs吸收CO<sub>2</sub>之后由于氢键网络的形成是的粘度的急剧上升<sup>[72,75,117,129]</sup>，从而一方面给吸收后的AAILs增加了运输成本，使其限制了AAILs的工业化应用。作为研究的连续性，将AAILs作为一种CO<sub>2</sub>的吸收剂推向工业化应用是具有极大的挑战性。

目前，对AAILs用低粘度的物理溶剂或者是将AAILs嫁接在支撑体上面是用来提升AAILs吸收CO<sub>2</sub>的合理办法。例如，Han et al.<sup>[130]</sup>以及Deng et al.<sup>[131]</sup>分别用了胆碱脯氨酸([Ch][Pro])和四丁基膦甘氨酸([P<sub>4444</sub>][Gly])与聚乙二醇(PEG)进行混合从而达到高效可逆吸收CO<sub>2</sub>。Wu et al.<sup>[98]</sup>, Zhou et al.<sup>[132, 133]</sup>, Li et al.<sup>[134]</sup>以及Luo et. al.<sup>[135,136]</sup>研究了四甲基铵甘氨酸([N<sub>1111</sub>][Gly]), 1-(2-羟基)-3-甲基咪唑甘氨酸[C<sub>2</sub>OHmim][Gly], 1-乙基-3-甲基咪唑甘氨酸([emim][Gly])在水溶液中的CO<sub>2</sub>吸收。Li et al.<sup>[137,138]</sup>还研究了将1-乙基-3-甲基咪唑甘氨酸([emim][Gly])和1-乙基-3-甲基咪唑赖氨酸([emim][Lys])负载在多孔聚合物(甲基丙烯酸甲酯)(PMMA)促进CO<sub>2</sub>的吸附作用。这些工作都表明相对于纯AAILs的CO<sub>2</sub>吸收，AAILs与物理溶剂或者聚合物混合都可以有效的提高CO<sub>2</sub>吸收

量。并且这解决了AAILs吸收CO<sub>2</sub>之后形成的胶状物运输的问题。

然而，对于物理溶剂和聚合物本质的特性是它对于整个吸收剂来说，吸收CO<sub>2</sub>能力的大大下降（对于mol/kg或者g/g而言）。此外，这些溶剂同样具有挥发性溶剂带来的缺点，例如水的挥发。在本工作中，我们提出了使用1-乙基-3甲基咪唑乙酸盐（[emim][Ac]）作为稀释剂吸收AAILs，构建一种完全不挥发的吸收剂可以高效快速的吸收CO<sub>2</sub>。[emim][Ac]已被证实了是可以与CO<sub>2</sub>发生化学吸收作用形成卡宾-CO<sub>2</sub>的产物，更为重要的是，[emim][Ac]是一种低粘度的离子液体，并且吸收CO<sub>2</sub>之后粘度并不会剧烈增加<sup>[79]</sup>。因此用[emim][Ac]来稀释AAILs在提升CO<sub>2</sub>吸收速率的同时还可以维持好高的吸收量。这种二元混合离子液体，由化学吸收剂与化学稀释剂组成，为CO<sub>2</sub>的工业化应用奠定了重要基础。

## 3.2 实验部分

### 3.2.1 实验试剂和仪器

主要试剂：甘氨酸（Gly），L-丙氨酸（L-Ala），乙酸（Ac），购于上海百灵威有限公司，纯度≥99%。DOWEX MONOSPHERE 550A(OH) 阴离子交换树脂购于陶氏化学公司。1-乙基-3-甲基咪唑溴盐（[emim][Cl]）购于中科院兰州化物所。其他使用到的试剂都是分析纯，均未提纯，直接使用。本文中的去离子水均为实验室自制。

实验器材：上海亚荣 RE-52AA 旋转蒸发仪，精宏 DZF-6020 真空干燥箱，DF-101S 磁力搅拌器，99.99% CO<sub>2</sub>。

分析仪器：核磁共振波谱仪（Bruker Ascend 400），以 CDCl<sub>3</sub> 或 DMSO 为溶剂，TMS 为内标，利用核磁对 ILs 的结构进行表征。傅立叶红外光谱仪（NEXUS870），元素分析(Elementar Vario El III)，热重-差热分析仪(PerkinElmer Diamond TG/DTA)，ILs 中的水分含量用 Karl Fisher 滴定法 (Metrohm 756 KF coulometer) 测定。粘度通过 Brookfield DV II+ Pro 测定，密度通过 Anton Paar DMA 4500 进行测定等。

### 3.2.2 ILs的合成及表征

ILs 的结构见图 3-1。合成方法路线与本文的 2.2.2 章节类似，首先利用强碱性阴离子交换树脂，将 1-乙基-3-甲基咪唑氯盐[emim][Cl]交换成 1-乙基-3-甲基氢氧化咪唑（[emim][OH]）的水溶液。具体操作过程如下：称取 3-4 g [emim][Cl]

配成水溶液，一次性加入到装有离子交换树脂的柱子中，收集碱液。离子交换之后得到 1-乙基-3-甲基氢氧化咪唑的水溶液，收集好的碱液利用 0.1 mol/L 的邻苯二甲酸氢钾溶液对[emim][OH]水溶液的浓度进行标定，滴定出溶液中 OH<sup>-</sup>的含量。取适量已知浓度的[emim][OH]的水溶液，加入等摩尔的氨基酸或者乙酸，室温下搅拌 12 h 后在 60 °C 的旋转蒸发仪上除去大量的水。将得到的 ILs 粗产品放入 80 °C 的真空干燥箱 48 h 进一步除去痕量的水。ILs 中的水含量发现都小于 100 ppm，ILs 中的残余溴含量低于 0.05 wt%。ILs 的热稳定性测定温度范围是 25-600 °C，升温速率为 10 °C/min，N<sub>2</sub>作为吹扫气。密度仪的精度是 10<sup>-5</sup> g/cm<sup>3</sup>，并且每次测量之前都用干燥的空气进行校正。粘度仪的测量不确定度为±1%，温度不确定性为±0.1 °C。ILs 的表征结果和物性如下。

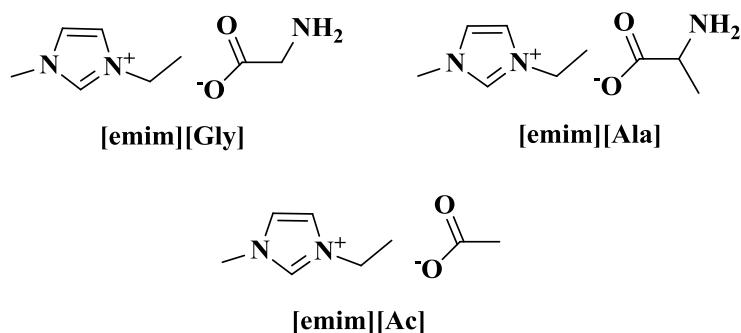


图 3-1 本工作合成离子液体的结构

本文设计的阴阳离子结构如图 3-1 所示，我们选用了 1-乙基-3-甲基氢氧化咪唑作为阳离子，选用甘氨酸和丙氨酸作为化学吸收剂的阴离子，乙酸作为化学稀释剂的阴离子。成功合成了三种离子液体，经过纯化做了氢谱，碳谱，红外，高分辨质谱以及 CHN 元素分析的表征，经过这些表征可以体现出我们合成的这三种离子液体纯度很高。另外，通过 TG 的测试，我们发现[emim][Gly]，[emim][Ac] 以及[emim][Ala]的热分解温度分别为 191 °C, 217 °C, 184 °C。从这个分解温度可以发现[emim][Ac]作为化学稀释剂可以提高吸收剂的热稳定性。

**[emim][Gly]** <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO, 298.2K, TMS), δ (ppm): 1.41 (3H, t), 2.81 (2H, d), 3.90 (3H, s), 4.21 (2H, m), 7.86 (1H, s), 7.96 (1H, s), 10.09 (1H, s); <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO, 298.2K, TMS), δ (ppm): 15.6, 35.9, 44.4, 46.6, 122.4, 123.9, 137.9, 175.4; FTIR,  $\bar{\nu}$  (cm<sup>-1</sup>): 701, 821, 871, 1019, 1091, 1175, 1334, 1386, 1452, 1574, 2979, 3063, 3355; EA, calculated for C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>2</sub>: C 51.88%, N 22.69%, H 8.16%, found: C 51.26%, N 22.41%, H 8.06%; TGA, decomposition temperature: 464 K.

**[emim][Ac]** <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO, 298.2K, TMS), δ (ppm): 1.40 (3H, dt),

1.61 (3H, s), 3.96 (3H, d), 4.26 (2H, q), 7.90 (1H, d), 8.01 (1H, d), 10.32 (1H, s,);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, DMSO, 298.2K, TMS),  $\delta$  (ppm): 15.6, 26.6, 35.8, 44.3, 122.4, 123.9, 138.3, 173.7; FTIR,  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 701, 806, 898, 1001, 1091, 1181, 1256, 1325, 1383, 1427, 1583, 1667, 2873, 2977, 3033; EA, calculated for  $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ : C 56.45%, N 16.46%, H 8.29%, found: C 56.07%, N 16.35%, H 8.23%; TGA, decomposition temperature: 490 K.

**[emim][Ala]**  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO, 298.2K, TMS),  $\delta$  (ppm): 1.39 (3H, t), 1.94 (3H, m), 2.58 (1H, m), 3.91 (3H, m), 4.25 (2H, m), 7.89 (1H, s), 7.98 (1H, s), 10.31 (1H, s);  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, DMSO, 298.2K, TMS),  $\delta$  (ppm): 15.7, 35.9, 43.0, 44.3, 122.4, 123.9, 138.2, 175.3; FTIR,  $\bar{\nu}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ): 701, 773, 893, 934, 1019, 1080, 1130, 1178, 1307, 1348, 1393, 1455, 1575, 2867, 2960, 3054, 3347; EA, calculated for  $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ : C 54.25%, N 21.09%, H 8.60%, found: C 53.86%, N 20.94%, H 8.54%; TGA, decomposition temperature: 457 K.

本工作所用到的二元混合离子液体是由 [emim][Ac] 和 [emim][Gly] 或 [emim][Ala] 等摩尔混合而成。

### 3.2.3 二元混合离子液体捕集 $\text{CO}_2$ 的研究

离子液体烘干后，分别将 AAILs 与 [emim][Ac] 等摩尔混合，对此类离子液体进行了  $\text{CO}_2$  测试实验，吸收装置、吸收步骤以及结果计算方法见 2.2.3 章节，与上章节吸收装置一样，结果的计算方法也是一样。

$\text{CO}_2$  的解析循环：已经吸收  $\text{CO}_2$  的 ILs 在 80 °C 的水浴下，进行连续抽真空 6 h，确保  $\text{CO}_2$  完全脱除。

## 3.3 结果与讨论

### 3.3.1 离子液体的物理化学性质表征

离子液体的物性数据是应用的基础，所以研究离子液体的密度、粘度不管是研究还是工业角度都是不可或缺的。如图 3-2 所示，我们测量了纯 ILs 和 AAIL+[emim][Ac] 二元混合离子液体在不同温度下的密度值。从图中我们可以发现，密度大小顺序如下：[emim][Gly] > [emim][Ala] > [emim][Ac]。而 [emim][Gly]+[emim][Ac] 和 [emim][Ala]+[emim][Ac] 的密度都介于 AAILs 和 [emim][Ac] 之间。进一步我们还测量了纯 AAILs 和 AAIL+[emim][Ac] 二元混合离

子液体在不同温度下的粘度值。如图 3-3 所示, 粘度大小顺序如下: [emim][Gly] > [emim][Ala] > [emim][Ac]。而 [emim][Gly]+[emim][Ac] 的粘度小于 [emim][Gly] 但是大于 [emim][Ac]。同时 [emim][Ala]+[emim][Ac] 的密度小于 [emim][Ala] 但是大于 [emim][Ac] 的粘度。[emim][Gly]+[emim][Ac] 和 [emim][Ala]+[emim][Ac] 在 25 ℃ 时的粘度值分别为 79.1 和 74.4 cP, 要大于文献报道的 AAILs+H<sub>2</sub>O 二元混合离子液体的粘度值<sup>[131,135,136]</sup>, 但是要比 AAILs+PEG 的粘度小<sup>[130]</sup>。

我们还对纯 ILs 和 AAIL+[emim][Ac] 二元混合离子液体的密度进行了拟合, 我们发现密度是随着温度的升高而线性下降, 而粘度却是随着温度的升高呈指数的下降。拟合公式如下所示<sup>[139]</sup>:

$$\rho = A_1 + A_2 T \quad (3-1)$$

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp\left(\frac{D}{T - T_0}\right) \quad (3-2)$$

方程(3-1)和(3-2),  $\rho$  单位是 g/cm<sup>3</sup>,  $\eta$  单位是 cP,  $T$  单位是 K,  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $\eta_0$ ,  $D$  和  $T_0$  是拟合参数。拟合结果如图 3-2 和 3-3 所示, 拟合参数如表 4-1 所示。

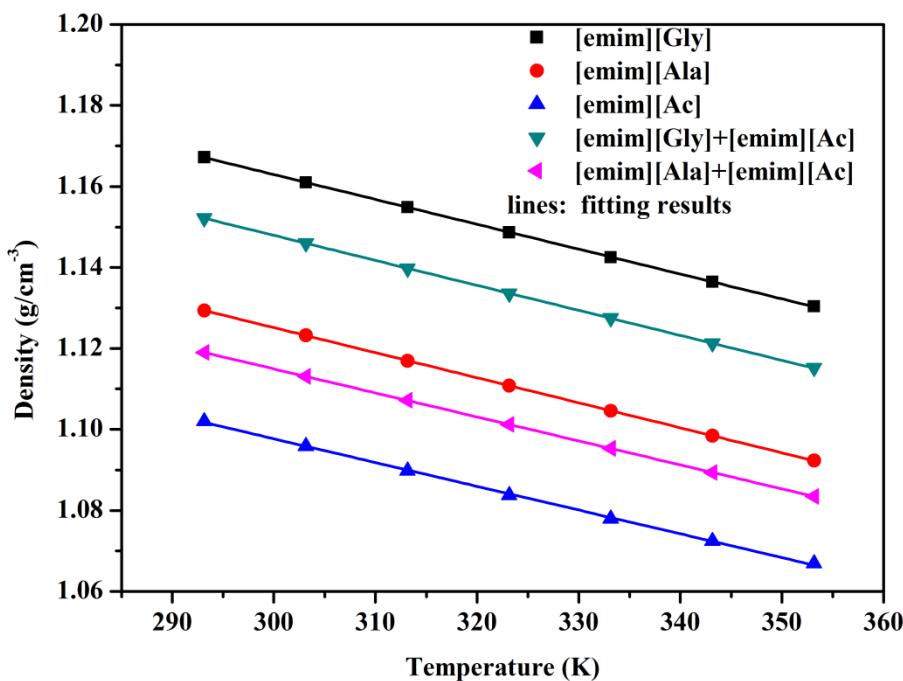


图 3-2 纯 ILs 和二元混合离子液体的密度随温度的变化

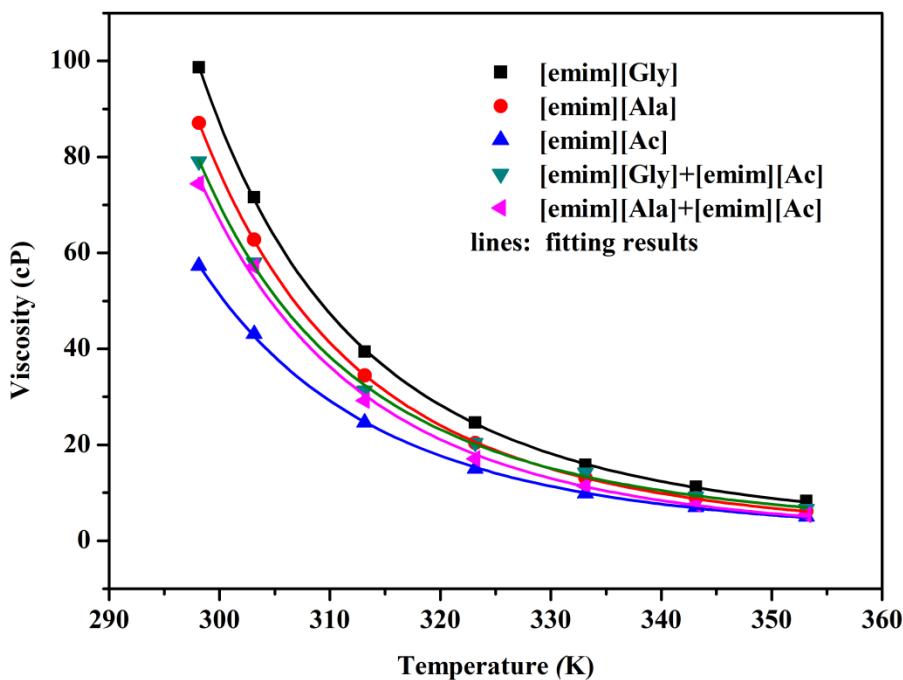


图 3-3 纯 ILs 和二元混合离子液体的粘度随温度的变化

表 3-1 方程(3-1)和(3-2)的拟合参数

Parameters	[emim][Gly]	[emim][Ala]	[emim][Ac]	[emim][Gly] +[emim][Ac]	[emim][Ala] +[emim][Ac]
$A_1$	1.35	1.31	1.27	1.33	1.29
$A_2 \times 10^4$	-6.14	-6.18	-5.87	-6.17	-5.92
$\eta_0$	0.0601	0.0116	0.00635	0.0815	0.00255
$D$	795	1158	1341	690	1591
$T_0$	191	168	151	198	144

### 3.3.2 离子液体的CO<sub>2</sub>吸收性能研究

#### (1) CO<sub>2</sub>吸收速率曲线

图 3-4 表明的是纯 AAIALs 和 AAIAL+[emim][Ac]二元混合离子液体在 40 °C 和 1 bar 下的吸收速率曲线。我们可以看到在纯 AAIALs 中, [emim][Gly]和[emim][Ala]

吸收速率非常的慢，甚至到 3 h 都还没有达到平衡，这是氨基酸离子液体吸收 CO<sub>2</sub>之后形成氨基甲酸，从而形成巨大的氢键网络，粘度急剧增大，影响气体的传质。然而，在二元混合离子液体 [emim]Gly]+[emim][Ac] 和 [emim][Ala]+[emim][Ac] 中，由于[emim][Ac]作为化学稀释剂的加入，使得氢键网络相对疏松，从而降低粘度，因此 CO<sub>2</sub> 吸收速率非常的快，在低于 1 h 的时候就几乎达到到化学平衡。在 1 h 时，[emim]Gly]+[emim][Ac] 和 [emim][Ala]+[emim][Ac] 的 CO<sub>2</sub> 吸收量分别为 2.60 和 2.19 mol/kg，然而 [emim][Gly] 和 [emim][Ala] 仅仅只有 2.02 和 1.70 mol/kg。因此，用[emim][Ac] 稀释[emim][Gly]和[emim][Ala]可以有效提高 CO<sub>2</sub> 的吸收速率。

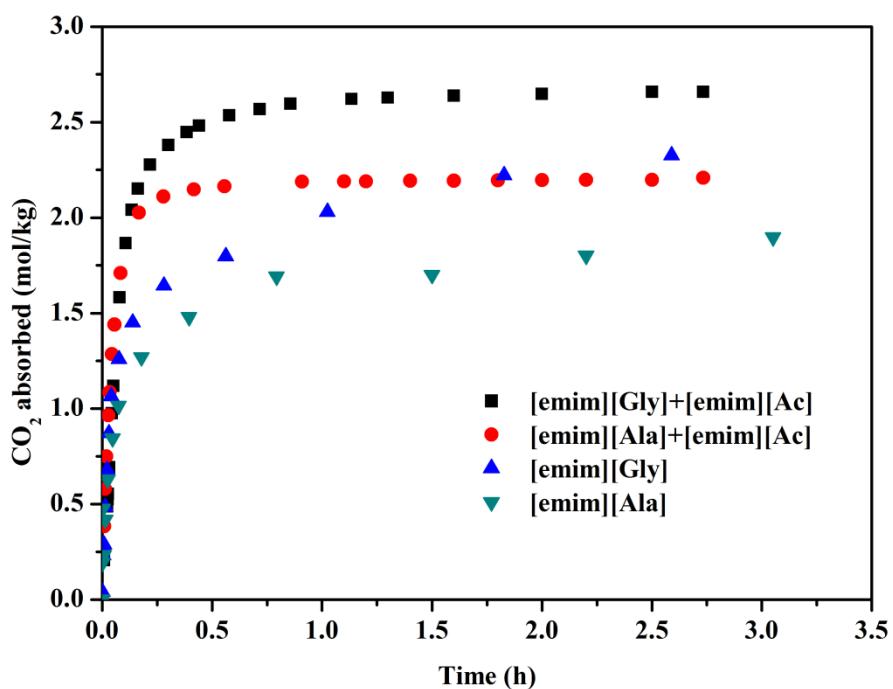


图 3-4 纯 AAILs 和二元混合离子液体在 313.3K 和 1bar 下的吸收速率曲线

## (2) CO<sub>2</sub> 吸收前后粘度的变化

图 3-5 表明了纯 AAILs 和 AAIL+[emim][Ac]二元混合离子液体在 40 °C 和 1 bar 下吸收 CO<sub>2</sub> 前后粘度的变化。我们可以很明显的看出，对于 [emim]Gly]+[emim][Ac] 和 [emim][Ala]+[emim][Ac] 吸收 CO<sub>2</sub> 后的粘度增加倍数远小于 [emim][Gly] 和 [emim][Ala] 吸收 CO<sub>2</sub> 之后的粘度增加倍数。例如，[emim]Gly]+[emim][Ac] 和 [emim][Ala]+[emim][Ac] 仅仅增加了 6.7 倍（31.3 到 240.3 cP）和 53.2 倍（29.2 到 1584 cP）。然而 [emim][Gly] 和 [emim][Ala] 却增加了 255 倍（39.4 到 10097 cP）和 319 倍（34.5 到 11046 cP）。吸收 CO<sub>2</sub> 之后

的[emim][Gly]+[emim][Ac]和[emim][Ala]+[emim][Ac]仍然具有较好的流动性，但是对于[emim][Gly]和[emim][Ala]却粘度太大，流动性也很差。因此用[emim][Ac]稀释[emim][Gly]和[emim][Ala]可以有效的解决粘度剧烈增加的问题，因此这种二元混合离子液体具有非常大的工业应用价值。

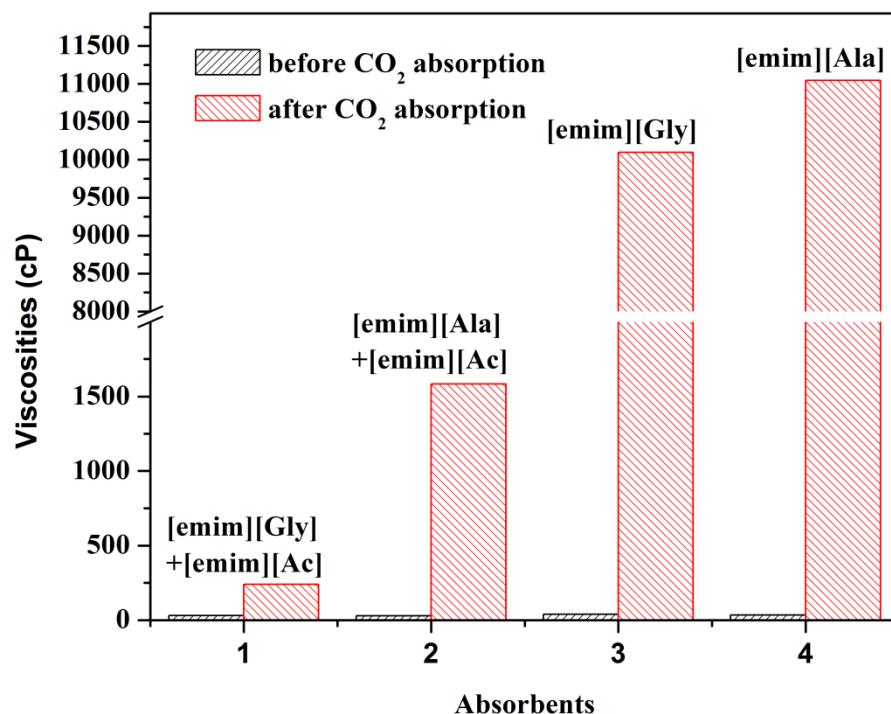


图 3-5 纯 AAILs 和二元混合离子液体在 40° C 和 1bar 下吸收 CO<sub>2</sub> 前后的粘度变化

### (3) CO<sub>2</sub> 吸收量的对比

图 3-6 是[emim][Ac]和 AAIL+[emim][Ac]二元混合离子液体在 40 °C 下的吸收等温线。由于[emim][Gly]和[emim][Ala]吸收 CO<sub>2</sub> 之后粘度剧烈增加导致成胶状物，所以[emim][Gly]和[emim][Ala]的 CO<sub>2</sub> 吸收等温线没有测定。从图 3-6, 3-7 可以看出，CO<sub>2</sub> 吸收等温线并不是线性的的，说明[emim][Gly]+[emim][Ac]，[emim][Ala]+[emim][Ac]和[emim][Ac]对 CO<sub>2</sub> 是化学吸收的。对于[emim][Ac] 在 0.15 bar 可以吸收 0.86 mol/kg 以及在 1 bar 可以吸收 1.63 mol/kg。所以 [emim][Gly]+[emim][Ac] (0.15 bar 吸收 1.61 mol/kg 和 1 bar 吸收 2.54 mol/kg) [emim][Ala]+[emim][Ac] (0.15 bar 吸收 1.41 mol/kg 和 1 bar 吸收 2.05 mol/kg) 吸收量远远高于[emim][Ac]的吸收量。由于[emim][Gly]和[emim][Ala]的 CO<sub>2</sub> 吸收能力要远远大于[emim][Ac]<sup>[94,140]</sup>。因此[emim][Gly]和[emim][Ala]是这个二元混合离子液体的关键，而[emim][Ac]只是作为一个稀释剂的作用。

考虑到[emim][Gly]+[emim][Ac]这个二元混合离子液体吸收速率很快（平衡时间 < 1 h），并且吸收 CO<sub>2</sub>之后的粘度也很小（240.3 cP），以及高的吸收容量（在 0.15 bar 吸收量为 1.61 mol/kg 以及 1 bar 吸收量为 2.54 mol/kg），因此我们选用这个二元混合离子液体来研究温度对 CO<sub>2</sub>吸收量的影响。如图 3-7 所示，随着温度的升高，CO<sub>2</sub>吸收量降低，这个现象在流体中的气体吸收是很常见的<sup>[127]</sup>。例如，[emim][Gly]+[emim][Ac]这个二元混合离子液体当温度从 25 °C 升高到 80 °C 时，0.15 bar 下的吸收量从 2.05 降低到 1.30 mol/kg，在 1 bar 下从 2.98 降低到 2.03 mol/kg。此外，[emim][Gly]+[emim][Ac]在高温下还保持一个很高的 CO<sub>2</sub>吸收量，由于吸收剂和稀释剂对 CO<sub>2</sub>都是一个化学吸收的作用。

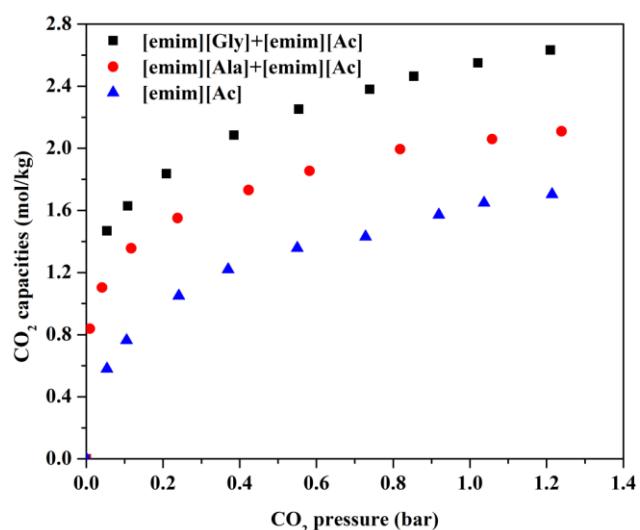


图 3-6 [emim][Ac]和二元混合离子液体在 40 °C 下的等温线

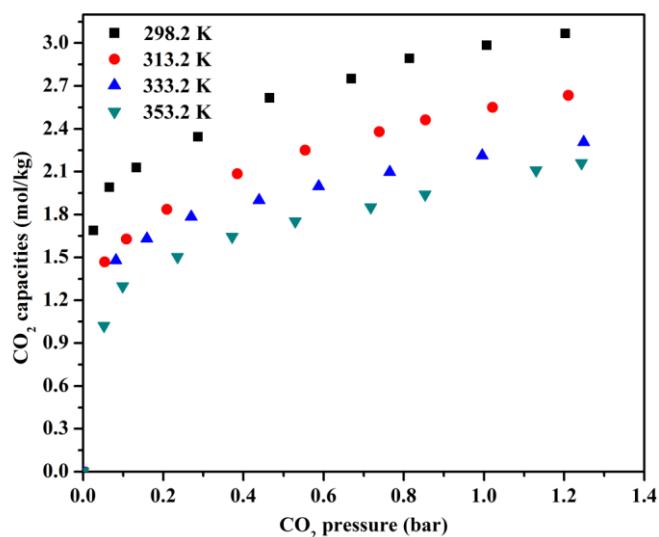


图 3-7 [emim][Gly]+[emim][Ac]在不同温度下的等温线

我们还与文献中吸收剂（二元混合离子液体和纯 ILs）进行了 CO<sub>2</sub> 吸收量的比较，如表 3-2 所示，从表中可以看出，AAILs+[emim][Ac]这个二元混合离子液体的 CO<sub>2</sub> 吸收量要远远大于其他吸收剂。这说明我们设计的这个二元混合离子液体在 CO<sub>2</sub> 吸收能力上具有很大优势。关键是要找到一个稀释剂，即对 CO<sub>2</sub> 有化学吸收的作用，并且粘度还要很低。幸运的是，[emim][Ac]作为一个不挥发的化学吸收剂是最合适的稀释剂了，这一方面可以避免吸收剂的损失，也就是传统吸收剂的本质缺陷。另外，这个二元混合离子液体的也比大多数的纯 ILs 吸收能力都要强。

表 3-2 与文献的吸收剂进行比较

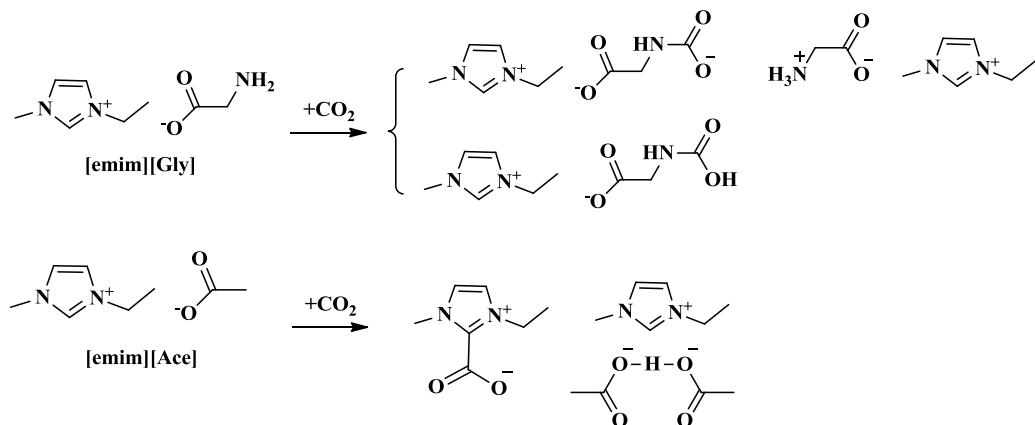
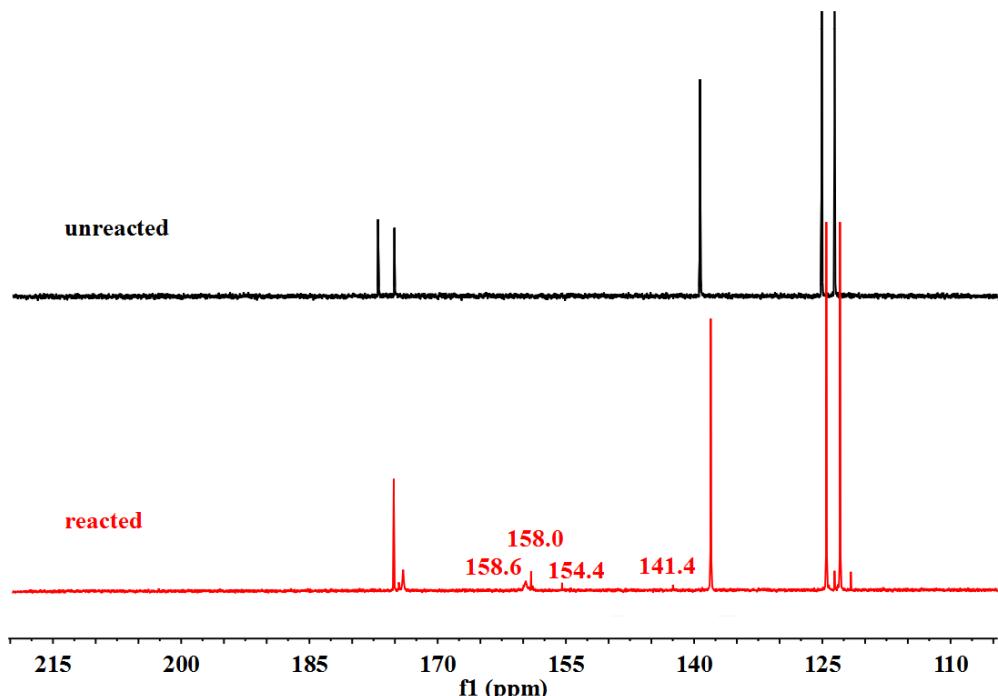
Absorbents	Temperature (K)	Pressure (bar)	CO <sub>2</sub> capacity (mol/kg)	Refs.
[emim][Gly]+[emim][Ac]	298.2	0.15	2.05	—
	298.2	1	2.98	—
[emim][Ala]+[emim][Ac]	313.2	0.15	1.41	—
	313.2	1	2.05	—
[Ch][Pro]+PEG <sub>200</sub> <sup>a</sup>	303.2	0.26	1.02	130
[C <sub>2</sub> (N <sub>114</sub> ) <sub>2</sub> ][Gly] <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	298.2	1	1.52	98
[N <sub>1111</sub> ][Gly]+H <sub>2</sub> O <sup>c</sup>	298.2	1	1.62	98
[C <sub>2</sub> OHmim][Gly]+H <sub>2</sub> O <sup>d</sup>	303.2	0.1	0.23	134
[APmim][Gly]+H <sub>2</sub> O <sup>e</sup>	303.2	1	0.62	133
DAIL+H <sub>2</sub> O <sup>f</sup>	303.2	1	2.01	141
[DETA][Cl]+EG <sup>g</sup>	303.2	1	2.32	142
[P <sub>4444</sub> ][Gly]+SiO <sub>2</sub> <sup>h</sup>	318.2	1	0.74	73
[aP <sub>4443</sub> ][Gly]+SiO <sub>2</sub> <sup>i</sup>	318.2	1	1.38	76
[emim][Lys]+PMMA <sup>j</sup>	298.2	1	1.82	137
[emim][Gly]+PMMA <sup>k</sup>	298.2	1	1.71	138

[emim][Ac]	298.2	0.1	1.37	143
[APbim][BF <sub>4</sub> ]	298.2	1	1.82	72
[P <sub>66614</sub> ][2-CNpyr]	295.2	0.15	1.01	144
[P <sub>66614</sub> ][Pro]	295.2	0.15	1.56	75
[MTBDH][TFE]	296.2	1	4.32	86
[P <sub>66614</sub> ][Im]	296.2	1	1.82	84
[P <sub>66614</sub> ][PhO]	303.2	1	1.36	85
[P <sub>66614</sub> ][2-Op]	293.2	0.15	2.33	87
[P <sub>4442</sub> ] <sub>2</sub> [IDA]	313.2	1	2.95	145
MEA+H <sub>2</sub> O <sup>l</sup>	298.2	0.1	2.72	118
MDEA+H <sub>2</sub> O <sup>m</sup>	298.2	0.48	3.29	146

<sup>a</sup>The mass fraction of [Ch][Pro] is 50%. <sup>b</sup>The mass fraction of [C<sub>2</sub>(N<sub>114</sub>)<sub>2</sub>][Gly]<sub>2</sub> is 40%. <sup>c</sup>The mass fraction of [N<sub>1111</sub>][Gly]<sub>2</sub> is 40%. <sup>d</sup>The mass fraction of [C<sub>2</sub>OHmim][Gly] is 8%. <sup>e</sup>The mass fraction of [APmim][Gly] is 11%. <sup>f</sup>The mass fraction of DAIL is 50%. <sup>g</sup>The mass fraction of [DETA][Cl] is 36%. <sup>h</sup>The mass fraction of [P<sub>4444</sub>][Gly] is 41%. <sup>i</sup>The mass fraction of [aP<sub>4443</sub>][Gly] is 41%. <sup>j</sup>The mass fraction of [emim][Lys] is 49%. <sup>k</sup>The mass fraction of [emim][Gly] is 50%. <sup>l</sup>The mass fraction of MEA is 30%. <sup>m</sup>The mass fraction of MDEA is 50%.

### 3.3.3 离子液体的CO<sub>2</sub>吸收机理研究

纯 AAILs 和[emim][Ac]的 CO<sub>2</sub>吸收机理文献已经研究得非常透彻<sup>[73,75,79,147]</sup>，AAILs 与 CO<sub>2</sub>作用以后是形成氨基甲酸酯或者氨基甲酸，然而[emim][Ac]形成卡宾-CO<sub>2</sub>的产物，如图 3-8 所示。为了研究二元混合离子液体的 CO<sub>2</sub>吸收机理，我们对[emim][Gly]+[emim][Ac]做了吸收 CO<sub>2</sub> 前后的 <sup>13</sup>C NMR 光谱。如图 3-9 所示，我们发现吸收 CO<sub>2</sub> 之后[emim][Gly]+[emim][Ac]的出现了 4 个新的碳谱信号（141.4, 154.4, 158.0 和 158.6 ppm），141.4 和 154.4 归属于咪唑的 2 号 C 和卡宾-CO<sub>2</sub> 的 CO<sub>2</sub><sup>[148]</sup>。158.0 和 158.6 ppm 是氨基甲酸和氨基甲酸酯中的羰基峰<sup>[72]</sup>。此外，[Ac]羧基上面的羰基位移从 175.9 移动到 173.0 ppm 由于[Ac]与质子 H 形成了氢键。因此二元混合离子液体 AAIL+[emim][Ac]的吸收机理基本与纯的 AAILs 和[emim][Ac]的机理类似。

图 3-8  $[\text{emim}][\text{Gly}]$  和  $[\text{emim}][\text{Ac}]$  的吸收机理图 3-9  $[\text{emim}][\text{Gly}]+[\text{emim}][\text{Ac}]$  吸收  $\text{CO}_2$  前后的  $^{13}\text{C}$  NMR 图

### 3.3.4 离子液体的 $\text{CO}_2$ 重复吸收研究

为了研究 AAIL+ $[\text{emim}][\text{Ac}]$  二元混合离子液体的循环性能， $[\text{emim}][\text{Gly}]+[\text{emim}][\text{Ac}]$  在上述的研究过程中体现了较快的吸收速率以及优良的吸收性能，而且吸收  $\text{CO}_2$  之后粘度增加的幅度很小。因此我们选用了  $[\text{emim}][\text{Gly}]+[\text{emim}][\text{Ac}]$  这个体系作为本工作重复吸收性能的研究。吸收  $\text{CO}_2$  之后，在  $80^\circ\text{C}$  下，连续抽真空  $6\text{ h}$  进行解析。我们做了在  $40^\circ\text{C}$  和  $1\text{ bar}$  下做了 5 次重复吸收，如图 3-10 所示，我们发现  $[\text{emim}][\text{Gly}]+[\text{emim}][\text{Ac}]$  可以完全的解吸，

并且循环了 5 次以后,  $\text{CO}_2$  的吸收能力几乎保持完好, 结果表明我们设计的这种吸收剂可以高效, 快速, 可逆的吸收  $\text{CO}_2$ 。

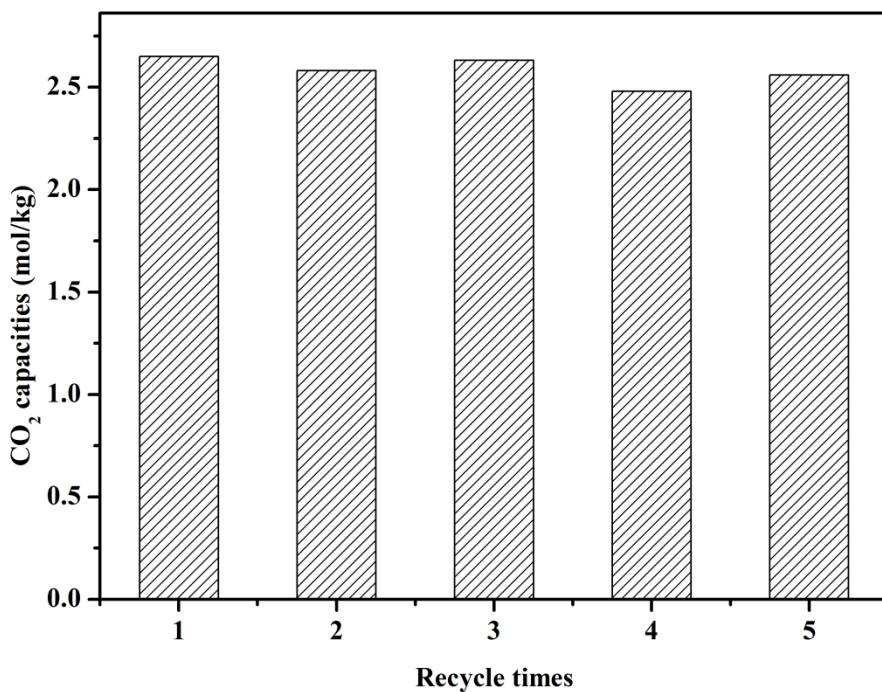


图 3-10 [emim][Gly]+[emim][Ac]重复吸收研究

### 3.4 本章小结

综上所述, AAIL+[emim][Ac]二元混合离子液体是一个具有工业吸引力的吸收剂。AAIL+[emim][Ac]吸收  $\text{CO}_2$  之后的粘度增加幅度也远远小于纯的 AAILs, 不仅有利于吸收速率的提高, 还一定程度上提高了  $\text{CO}_2$  的吸收量。由于 [emim][Ac]对  $\text{CO}_2$  是化学吸收的作用, 在保持  $\text{CO}_2$  高吸收容量同时, 显著提高了  $\text{CO}_2$  的吸收速率, 为氨基酸离子液体吸收  $\text{CO}_2$  的进一步工业应用奠定了重要基础。

## 第4章 碳负离子液体的设计合成以及CO捕集的研究

### 4.1 前言

合成气中的一氧化碳（CO）是重要的碳一化学资源，具有重要的工业价值，但是 CO 不仅是一种无色无味的有毒气体还往往使得反应催化剂中毒甚至严重失活，其作为反应有害物质必须要去除。目前对于 CO 的去除主要是用贵金属作为催化剂催化氧化为 CO<sub>2</sub><sup>[149,150]</sup>。但是这个过程进一步的增加了大气当中 CO<sub>2</sub> 的含量，加重了温室效应。另一方面 CO 作为重要的 C<sub>1</sub> 资源，可以羧基化为一些有价值的产品，例如醛、酸、酯等等<sup>[151,152]</sup>。因此，研究 CO 的去除，纯化，以及利用对于环境，化学和工业来说是一个非常重要的领域。离子液体作为一种新型的吸收剂<sup>[57-59]</sup>，已经被证实了在 CO<sub>2</sub><sup>[72,75,84,85,89,87]</sup>， SO<sub>2</sub><sup>[153-155]</sup>， H<sub>2</sub>S<sup>[156-158]</sup>， NO<sup>[159]</sup>以及 NO<sub>x</sub><sup>[160]</sup>都具有很好的吸收效果，这为开发新的用于 CO 捕集的吸收剂提供了新的契机。

CO 作为一个键能最高的双原子分子<sup>[99]</sup>。用 ILs 捕集 CO 已经有一些研究被报道了<sup>[104,105,119,161,162]</sup>。例如， Laurenzy 团队在 2004 年首次报道了利用 [Bmim][Tf<sub>2</sub>N]吸收 CO，并且最终在 1 bar 下达到了  $1.25 \times 10^{-3}$  mol mol<sup>-1</sup> 的吸收<sup>[104]</sup>。随后， Peters et.al 进一步的研究了[Bmim][Tf<sub>2</sub>N]在高温高压下甚至达到了 183 °C 以及 10 MPa 下的 CO 吸收<sup>[105]</sup>。这些发现都表明 CO 在 ILs 中的溶解度仍然很低，因此发展一种 ILs 可以高效吸收 CO 仍然是被可求的并且具有很大的挑战性。

CO 可作为一种  $\pi$ -酸<sup>[100]</sup>，并且很容易于跟过渡金属通过  $\sigma$ -donation 的方式配位络合<sup>[101]</sup>。正是由于这一特性， CuCl/[hmim][Cl]混合物就吸收量来说，是一种很合理的 CO 吸收剂<sup>[104,105]</sup>。但是，这种吸收剂与目前工业上的铜氨溶液比较类似，都存在一些本质缺点，例如 Cu<sup>+</sup>的不稳定性以及水的敏感性。然而 CO 又易于被亲核进攻<sup>[102]</sup>，如果一个阴离子具有超强的亲核能力，那么这可以进攻 CO 的  $2\pi$  轨道，从而达到 CO 的高效吸收。对于 CO 的这两种作用方式。能否将这两种作用引入到不含金属的 ILs 中从而用于 CO 的捕集，并且设计这样一种 ILs 使其可以高效并且可逆的吸收 CO?

众所周知，碳负离子具有超强的亲核性，容易作为亲核反应的中间体，然而 $\beta$ -二羰基化合物的 $\alpha$ -H具有较强的酸性。因此，本工作的主要内容就是利用双二酮类化合物与有机季膦碱发生酸碱反应合成了一种碳负离子液体，并且利用碳位点与CO发生高效作用的策略。这种策略的本质就是利用碳负离子的超强亲核性从而与CO发生化学作用。最后，CO的吸收量在1 bar下达到0.046 mol mol<sup>-1</sup>。结合CO吸收实验、量化计算和实验光谱数据解释了CO的吸收机理。此外，我们还将捕获的CO进一步的转化成高附加值的化工产品。

## 4.2 实验部分

### 4.2.1 实验试剂和仪器

实验试剂：己基三丁基溴化磷([P<sub>4442</sub>][Br])，辛基三丁基溴化磷([P<sub>4448</sub>][Br])，1-丁基-3-甲基咪唑溴盐([Bmim][Br])，[Bmim][Tf<sub>2</sub>N]购于中科院兰州化物所。乙酰丙酮(Pen)，5,5-二甲基-1,3-环己二酮(Mho)，二苯甲酰基甲烷(Dib)购于Sigma-Aldrich。DOWEX MONOSPHERE 550A(OH)阴离子交换树脂购于陶氏化学公司。1,3-茚满二酮(Ido)，醋酸钯(Pd(OAc)<sub>2</sub>)购于上海麦克林公司。CO，纯度≥99.99%购于华东特种气体有限公司。其他使用到的试剂都为分析纯，均未提纯，直接使用。本文中的去离子水均为实验室自制。

实验器材：上海亚荣RE-52AA旋转蒸发仪，精宏DZF-6020真空干燥箱，DF-101S磁力搅拌器，99.99%CO。

分析仪器：核磁共振波谱仪(Bruker Ascend 400 MHz)，以CDCl<sub>3</sub>或DMSO为溶剂，TMS为内标，利用核磁对ILs的结构进行表征。傅立叶红外光谱仪(NEXUS870)，高分辨质谱(QSTAR Elite quadrupole time-of-flight)，元素分析(Elementar Vario El III)，热重-差热分析仪(PerkinElmer Diamond TG/DTA)，差示扫描量热仪(TA Instruments Q-2000)，ILs中的水分含量用Karl Fisher滴定法测定。粘度通过Brookfield DV II+ Pro测定，密度通过Anton Paar DMA 4500进行测定等。

### 4.2.2 碳负离子液体的合成与表征

ILs的结构见图4-1。根据文献方法<sup>[145]</sup>，首先利用强碱性阴离子交换树脂，将辛基三丁基溴化磷[P<sub>4448</sub>][Br]交换成辛基三丁基氢氧化磷([P<sub>4448</sub>][OH])的乙醇溶液。具体操作过程如下：称取3-4 g[P<sub>4448</sub>][Br]配成乙醇溶液，一次性加入到装

有离子交换树脂的柱子中，收集碱液。离子交换之后得到辛基三丁基氢氧化磷的乙醇溶液，收集好的碱液利用 0.1 mol/L 的邻苯二甲酸氢钾溶液对[P<sub>4448</sub>][OH]乙醇溶液的浓度进行标定，滴定出溶液中 OH<sup>-</sup>的含量。取适量已知浓度的[P<sub>4448</sub>][OH]的水溶液，加入等摩尔的双二酮类物质，室温下搅拌 12 h 后在 60 °C 旋转蒸发仪上除去大量的乙醇和水。将得到的 ILs 粗产品放入 80 °C 的真空干燥箱 24 h 进一步除去痕量的水。ILs 中的水含量是由卡尔费休（Karl Fisher）滴定法测定发现都小于 0.15 wt%，ILs 中的残余溴含量是由 Nessler cylinder 半定量方法测定，溴含量低于 500 ppm。ILs 的热稳定性测定温度范围是 25-600 °C，升温速率为 10 °C/min，N<sub>2</sub>作为吹扫气，玻璃态转化温度测定范围是-90-90 °C，升温速率为 10 °C/min，N<sub>2</sub>作为保护气。密度仪的精度是 10<sup>-5</sup> g/cm<sup>3</sup>，并且每次测量之前都用干燥的空气进行校正。粘度仪的测量不确定度为±1%，温度不确定性为±0.1 °C。ILs 的表征结果和物性如下和表 4-1 所示。

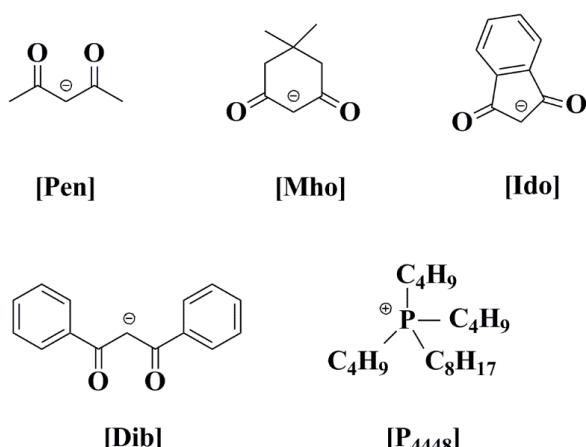


图 4-1 本工作的阴阳离子的结构

**[P<sub>4448</sub>][Pen]:** <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 0.71 (dd, 3H), 0.78 (dt, 9H), 1.11 (d, 8H), 1.33 (dd, 16H), 1.77 (s, 3H), 2.23 ppm (m, 8H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO) 13.68, 13.94, 14.31, 17.64, 17.74, 18.11, 18.20, 21.09, 22.55, 23.23, 23.78, 23.94, 26.40, 28.66, 28.90, 30.62, 31.69, 172.60 ppm. IR: 2959, 2931, 2873, 1652, 1579, 1466, 1386, 1319, 1239, 1162, 1099, 1004, 914, 812, 751, 722 cm<sup>-1</sup>. ESI-MS: 315.3197 for [P<sub>4448</sub>] (calculated: 315.3175), 99.0450 for [Pen] (calculated: 99.0524). CHN elemental analysis (%), calculated: C 72.42, H 12.40, found: C 71.94, H 12.31.

**[P<sub>4448</sub>][Mho]:** <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 0.74 ppm (m, 3H), 0.83 (m, 9H), 0.92 (d, 6H), 1.11 (d, 8H), 1.43 (t, 16H), 1.92 (s, 1H), 1.96 (d, 2H), 2.18 (s, 8H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO) 13.69, 13.97, 14.34, 17.73, 17.83, 18.20, 18.30, 21.09,

22.54, 23.20, 23.78, 23.93, 28.64, 28.88, 29.62, 30.60, 31.69, 32.24, 51.46, 98.92, 190.20 ppm. IR: 2957, 2929, 2872, 1632, 1576, 1528, 1466, 1411, 1378, 1356, 1260, 1217, 722, 1137, 1099, 900, 817, 796 cm<sup>-1</sup>. ESI-MS: 315.3197 for [P<sub>4448</sub>] (calculated: 315.3175), 139.0766 for [Mho] (calculated: 139.0765). CHN elemental analysis (%), calculated: C 73.96, H 12.19, found: C 74.1, H 12.12.

[P<sub>4448</sub>][Ido]: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 0.87 (m, 12H), 1.22 (m, 8H), 1.37 (m, 16H), 2.11 (s, 8H), 6.71 (s, 1H), 7.17 (m, 2H), 7.39 (m, 1H), 7.48 ppm (dt, 1H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO) 13.67, 13.98, 14.35, 17.69, 17.79, 18.17, 18.26, 21.08, 22.56, 23.18, 23.75, 23.90, 28.65, 28.90, 30.58, 31.72, 93.92, 116.58, 128.78, 142.27, 191.28 ppm. IR: 2958, 2930, 2872, 1644, 1618, 1575, 1555, 1465, 1291, 1430, 1402, 1377, 1220, 1197, 1175, 1085, 1051, 1001, 905, 824, 736 cm<sup>-1</sup>. ESI-MS: 315.3197 for [P<sub>4448</sub>] (calculated: 315.3175), 145.0326 for [Ido] (calculated: 145.0295). CHN elemental analysis (%), calculated: C 75.61, H 10.72, found: C 75.27, H 10.67.

[P<sub>4448</sub>][Dib]: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) 0.84 (dd, 3H), 0.91 (dt, 9H), 1.26 (m, 8H), 1.47 (m, 16H), 2.23 (m, 8H), 7.24 (m, 2H), 7.35 (s, 1H), 7.88 (s, 1H), 8.04 ppm (m, 2H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO) 13.69, 13.98, 13.41, 17.65, 17.85, 18.22, 18.32, 21.14, 22.55, 23.24, 23.77, 23.92, 28.66, 28.89, 30.69, 31.69, 127.00, 127.65, 127.97, 128.24, 129.34, 143.01, 146.03, 168.38 ppm. IR: 2958, 2930, 2872, 1608, 1567, 1494, 1466, 1430, 1358, 1208, 1099, 1063, 1025, 916, 819, 718 cm<sup>-1</sup>. ESI-MS: 315.3197 for [P<sub>4448</sub>] (calculated: 315.3175), 223.2318 for [Dib] (calculated: 223.0765). CHN elemental analysis (%), calculated: C 78.02, H 10.29, found: C 78.29, H 10.19.

[P<sub>4442</sub>][Pen]: <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO) 0.91 (dd, 9H), 1.13 (dt, 3H), 1.40 (m, 12H), 1.49 (s, 3H), 2.26 (m, 8H). <sup>13</sup>C NMR (100 MHz, DMSO) 5.83, 11.51, 12.00, 13.68, 17.22, 17.70, 23.20, 23.78, 23.94, 26.78, 172.44 ppm. IR: 2960, 2994, 2874, 1653, 1577, 1466, 1387, 1318, 1281, 1242, 1163, 1099, 1003, 911, 790, 743 cm<sup>-1</sup>. ESI-MS: 231.2286 for [P<sub>4442</sub>] (calculated: 231.2236), 99.0450 for [Pen] (calculated: 99.0524). CHN elemental analysis (%), calculated: C 69.73, H 12.00, found: C 68.22, H 11.74.

表 4-1 碳负离子液体的物性数据

ILs	<i>T<sub>g</sub></i> (°C)	<i>T<sub>d</sub></i> (°C)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Viscosity (cP)	
				Before absorption	After absorption

[P <sub>4448</sub> ][Pen]	-74	236	0.92411	441.9	281.9
[P <sub>4448</sub> ][Mho]	-54	273	0.93921	835.4	902.4
[P <sub>4448</sub> ][Ido]	-57	239	0.98662	1035	1107
[P <sub>4448</sub> ][Dib]	NA <sup>[b]</sup>	246	0.95420	283.2	302.1
[P <sub>4442</sub> ][Pen]	NA <sup>[b]</sup>	228	0.95889	141.5	135.2

[a] The values of density and viscosity were measured at 25 °C. [b] NA: not available.

#### 4.2.3 ILs捕集CO的研究

成功合成一系列碳负离子液体以后，对此类离子液体进行了 CO 测试实验，吸收装置、吸收步骤以及结果计算方法见 2.2.3 章节。

CO 的解析循环：已经吸收 CO 的 ILs 在 80 °C 的水浴进行连续抽真空 2 h，确保 CO 完全脱除。

CO 的原位转化实验细节如下：加入 1 mmol 的[P<sub>4442</sub>][Pen]，碘苯 1 mmol，醇 2 mmol 以及 5 wt% Pd(OAc)<sub>2</sub>（以碘苯的质量计）到 25 ml 的史莱克管中。对史莱克管进行 3 次 CO 气体交换，套有 CO 气球（纯度为 99.99%），在 25 °C 下置于磁力搅拌中反应 24 h。反应结束后，用气相色谱（Agilent HP7890B）和气质联用（Thermo Trace 1300 GC-ISQ）的其进行定性和定量分析。气相色谱配备氢火焰离子化检测器（FID），毛细管柱型号 HP-5（30 m × 0.32 mm × 0.25 μm），N<sub>2</sub> 作为载气，流速是 6.5 mL/min。

### 4.3 实验结果与讨论

#### 4.3.1 碳负离子液体的CO吸收性能

首先，我们研究了碳负离子液体吸收 CO 的能力，如表 4-2 所示，令人惊奇的是，碳负 ILs 在室温和 1 bar 的条件下都有很高的 CO 吸收量。例如，[P<sub>4448</sub>][Pen] 在 25 °C 和 1 bar 下吸收量高达 0.046 mol mol<sup>-1</sup>。为了研究不同阳离子的影响，选用[Pen]<sup>-</sup>作为阴离子，结果表明[P<sub>4442</sub>][Pen]的 CO 吸收量略小于[P<sub>4448</sub>][Pen]的，说明不同阳离子的大小会影响碳负离子的亲核性。因此我们用[P<sub>4448</sub>]<sup>+</sup>作为我们的阳离子，设计了四种不同阴离子结构的碳负离子液体对吸收量的影响[P<sub>4448</sub>][Ido] 和[P<sub>4448</sub>][Dib]的吸收量分别为 0.021, 0.011, 0.020 mol mol<sup>-1</sup>，说明本工作设计的一

表 4-2 碳负离子液体以及其他功能化离子液体吸收 CO 能力的比较

Absorbent	Temperature (°C)	Pressure (bar)	Solubility (mol mol <sup>-1</sup> )	Ref
[P <sub>4448</sub> ][Pen]	25	1.0	0.046	-
[P <sub>4448</sub> ][Mho]	25	1.0	0.021	-
[P <sub>4448</sub> ][Ido]	25	1.0	0.011	-
[P <sub>4448</sub> ][Dib]	25	1.0	0.020	-
[P <sub>4442</sub> ][Pen]	25	1.0	0.030	-
Toluene <sup>[a]</sup>	22	1.0	7.8×10 <sup>-4</sup>	104
Methanol <sup>[a]</sup>	22	1.0	4.4×10 <sup>-4</sup>	104
1-Decene <sup>[a]</sup>	22	1.0	1.3×10 <sup>-3</sup>	104
1-Hexene <sup>[a]</sup>	22	1.0	2.1×10 <sup>-3</sup>	104
[Bmim][PF <sub>6</sub> ] <sup>[a]</sup>	22	1.0	3.0×10 <sup>-3</sup>	104
[Bmim][CF <sub>3</sub> COO] <sup>[a]</sup>	22	1.0	5.2×10 <sup>-3</sup>	104
[Bmim][BF <sub>4</sub> ] <sup>[a]</sup>	22	1.0	2.9×10 <sup>-3</sup>	104
[Bmim][CH <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> ] <sup>[a]</sup>	20	1.0	2.6×10 <sup>-3</sup>	161
[Bmim][Tf <sub>2</sub> N] <sup>[a]</sup>	30	1.0	1.5×10 <sup>-3</sup>	162
CuCl/[hmim][Cl]	30	1.0	0.020	106

[a] The solubilities at 1.0 bar were estimated according to Henry's law  $K_H = P_{CO} / x_{CO}$ .

系列的碳负离子液体都表现优良的吸收性能。此外，我们还测定了[Bmim][Tf<sub>2</sub>N]的 CO 吸收量，然而吸收量只有  $2 \times 10^{-3}$  mol mol<sup>-1</sup>，如图 4-2 所示，这一结果与文献<sup>[104,105]</sup>报道的数据很接近，说明普通 ILs 以及传统有机溶剂对 CO 只有物理溶解作用。我们还研究了温度和压力对 CO 吸收性能的影响，如表 4-3 所示，当 CO 的压力增加到 3 bar 时，[P<sub>4448</sub>][Pen]的 CO 吸收容量高达 0.077 mol mol<sup>-1</sup>，表明升高压力有利于 CO 的吸收。然而当温度从 25 °C 升高到 50 °C 时，[P<sub>4448</sub>][Pen]的 CO 吸收量从 0.046 增加到 0.052 mol mol<sup>-1</sup>，随着温度升高，吸收量反而增大，

这一现象与文献中 Mauer et al. 报道的结果相符合<sup>[161]</sup>。我们猜测有可能是因为碳负离子与 CO 的作用是动力学控制过程，由于具有很高的能垒，而升高温度可以降低能垒使得反应有效的进行。最后，我们还初步测定了[P<sub>4448</sub>][Pen]在 25 °C, 1 bar 下的 50% CO+50% N<sub>2</sub> 混合气中的 CO 吸收量，发现[P<sub>4448</sub>][Pen]仍然保持一个较高的 CO 吸收量，高达了 0.034 mol mol<sup>-1</sup>，表明了碳负离子液体在分离 CO 与 N<sub>2</sub> 的混合气有一个较高的选择性，在混合气的分离中具有很大的应用前景。

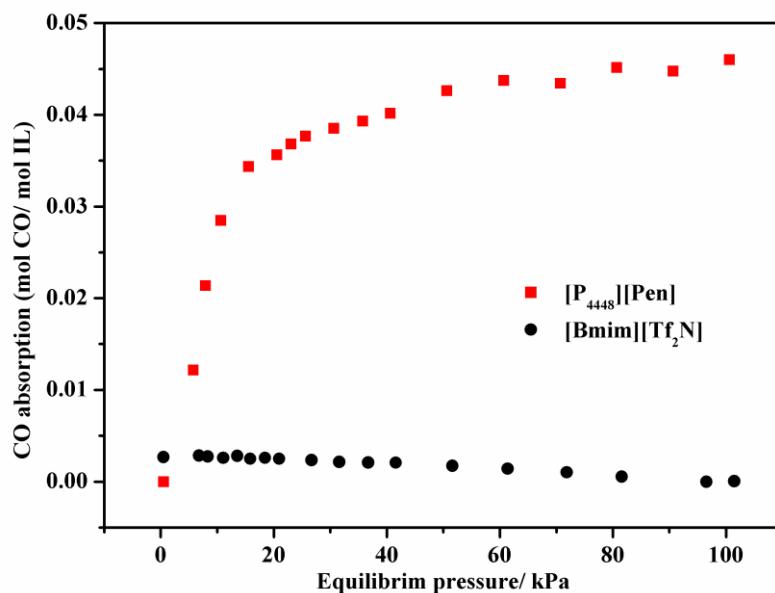


图 4-2 [P<sub>4448</sub>][Pen] 和 [Bmim][Tf<sub>2</sub>N] 在 25 °C 下的 CO 吸收曲线

表 4-3 不同温度和不同压力对碳负离子液体吸收 CO 的影响

ILs	Temperature (°C)	Pressure (bar)	Absorption capacity (mol mol <sup>-1</sup> )
[P <sub>4448</sub> ][Pen]	40	1.0	0.049
	40	2.0	0.054
	40	3.0	0.077
	50	1.0	0.052
	25	1.0 <sup>[a]</sup>	0.034
[P <sub>4448</sub> ][Mho]	40	1.0	0.020
	40	2.0	0.042

	40	3.0	0.050
	50	1.0	0.022
[P <sub>4448</sub> ][Ido]	40	1.0	0.023
	40	2.0	0.035
	40	3.0	0.054
	50	1.0	0.025
[P <sub>4448</sub> ][Dib]	40	1.0	0.024
	40	2.0	0.038
	40	3.0	0.046
	50	1.0	0.026

[a] Solubility in the 50%CO+50%N<sub>2</sub>。

#### 4.3.2 理论计算以及CO吸收的解释

为了解释 CO 如何与碳负离子液体发生作用，我们采用基于 M06-2x/6-311++G(d,p) 的 DFT 方法进行理论计算<sup>[116]</sup>。我们首先用 COSMOthermX<sup>[163,164]</sup>模型计算了[Pen]和[Tf<sub>2</sub>N]与 CO 的物理吸收量，评估出来的[P<sub>4448</sub>][Pen]和[Bmim][Tf<sub>2</sub>N]的 CO 物理吸收量为  $2.06 \times 10^{-3}$  和  $1.64 \times 10^{-3} \text{ mol mol}^{-1}$ ，对于[Bmim][Tf<sub>2</sub>N]的吸收量正好与实验结果吻合，但是对于[P<sub>4448</sub>][Pen]的 CO 吸收量而言，与测定的吸收量  $0.046 \text{ mol mol}^{-1}$  数值差距太远。初步说明对于[P<sub>4448</sub>][Pen]而言，[Pen]阴离子结构与 CO 存在更强的相互作用而不仅仅物理吸收作用。随后我们在 M06-2x/6-311++G(d,p) 基组上计算了[Pen]和[Tf<sub>2</sub>N]与 CO 的作用，如图 4-3 所示，我们发现[Tf<sub>2</sub>N]与 CO 的结合焓值只有  $-11.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，同样也意味着这只有弱的物理吸收作用。此外，对于[Tf<sub>2</sub>N]中的 N 原子与 CO 的距离达到了  $3.574 \text{ \AA}$ 。这一结果与 COSMOthermX 的计算结果相一致。类似的是，[Pen]与 CO 如果仅仅是简单的物理作用的话，结合焓也只有  $-13.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，这也与 COSMOthermX 软件计算出来的吸收量吻合。考虑到碳负离子的超强亲核性，我们设想[Pen]与 CO 形成一个三羰基化合物，如图 4-3 所示，即 CO 插入到碳负离子的 C-H 键中形成醛基，这样计算出来的吸收焓比较合理，高达  $-77.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，并且本工作这一系列的碳负离子与 CO 的相互作用同样也比较大，阴离子[Mho]、

[Ido]和[Dib]与 CO 的结合焓分别是 $-51.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ 、 $-63.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ 以及 $-54.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ ，如图 4-4 所示。说明本工作设计的一系列的碳负离子液体都能高效的吸收 CO，这结合焓也佐证了上一节中的 CO 吸收量。这种碳负离子与 CO 作用的结构类似于工业上合成甲酸甲酯的方法<sup>[165]</sup>，当有强碱存在时，CH<sub>3</sub>OH 和 CO 的作用是 CO 插入到 C-H 键里面。因此，正是因为这种碳负离子与 CO 如此强的相互作用，所以 CO 吸收量要比传统的离子液体例如[Bmim][Tf<sub>2</sub>N]的高出很多。

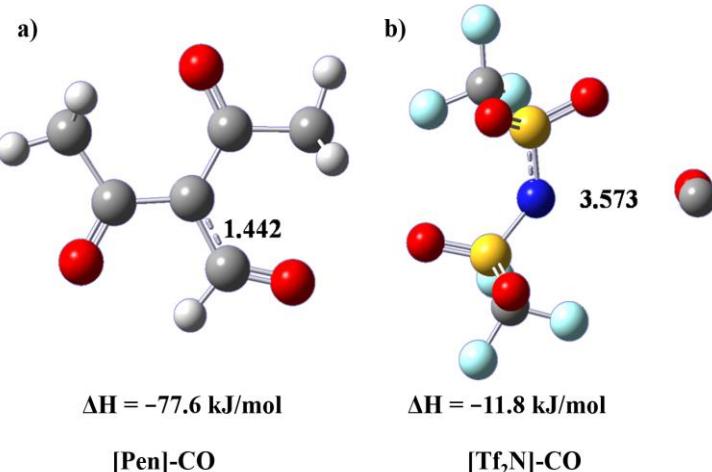


图 4-3 (a) [Pen]-CO 和 (b) [Tf<sub>2</sub>N]-CO 的优化结构示意图

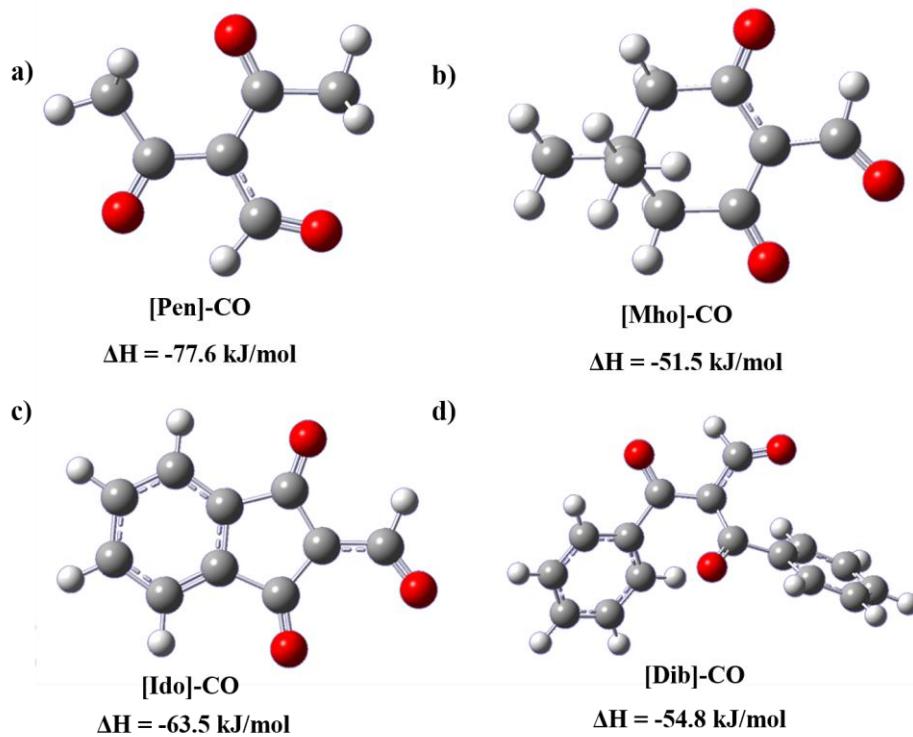


图 4-4 (a) [Pen]-CO, (b) [Mho]-CO, (c) [Ido]-CO, and (d) [Dib]-CO.

### 4.3.3 碳负离子吸收CO的实验机理探索

为了进一步的研究碳负离子跟 CO 的作用, 我们进行了 FTIR 和  $^{13}\text{C}$  NMR 的表征。在红外谱图中, 如图 4-5 所示, 可以看到  $1508\text{ cm}^{-1}$  有一个新的振动吸收峰, 这个归属于碳位点与 CO 作用的 C-C 键, 但是在图中并没有发现新的羰基峰, 这有可能是与乙酰丙酮中的羰基重叠所致。为此, 我们进一步的做了差谱红外分析。如图 4-6 所示, 我们发现与 CO 作用以后的  $[\text{P}_{4448}][\text{Pen}]$  在  $1508\text{ cm}^{-1}$  和  $1592\text{ cm}^{-1}$  出现了两个新的振动吸收峰, 而  $1592\text{ cm}^{-1}$  属于醛基中的羰基峰, 相对于自由 CO 分子的红外位移  $2143\text{ cm}^{-1}$ <sup>[166,167]</sup> 来说, 发生了红移, 说明 pen 与 CO 发生了很强的相互作用。另外, 我们还发现在  $2730\text{ cm}^{-1}$  发现有一个相对比较弱的振动吸收峰, 这归属于醛基中的 C-H 官能团。这些结果正好与我们理论计算推断出的结构吻合。此外, 我们还做了  $^{13}\text{C}$  NMR 的表征。如图 4-7 所示, 发现吸收 CO 后的  $[\text{P}_{4448}][\text{Pen}]$  在  $\delta = 205.3\text{ ppm}$  的位置出现了醛基碳的信号峰。此外,  $[\text{P}_{4448}][\text{Pen}]$  上的羰基位移由  $\delta = 172.6\text{ ppm}$  移动到  $\delta = 173.5\text{ ppm}$ , 这是因为  $[\text{P}_{4448}][\text{Pen}]$  上碳负位点上的负电荷的减小, 进一步导致羰基信号向低场移动。与此同时,  $[\text{P}_{4448}][\text{Pen}]$  上的碳负位点的位移从  $\delta = 26.4\text{ ppm}$  移动到  $\delta = 24.6\text{ ppm}$ , 这些信号都说明碳负离子与 CO 有一个很强的相互作用。针对这一现象, 我们计算了  $[\text{Pen}]$  和  $[\text{Pen}]\text{-CO}$  的 NBO 电荷, 如图 4-8 所示,  $[\text{Pen}]$  与 CO 作用后, 碳负位点上的负电荷减少了  $0.101|e|$ , 而此时 CO 形成的醛基上的碳上的正电荷减少了  $0.095|e|$ , 这个结果正好与核磁结果相吻合, 同时也说明了  $[\text{Pen}]$  与 CO 的强的相互作用, 也证明了碳负离子与 CO 发生了化学吸收的作用。

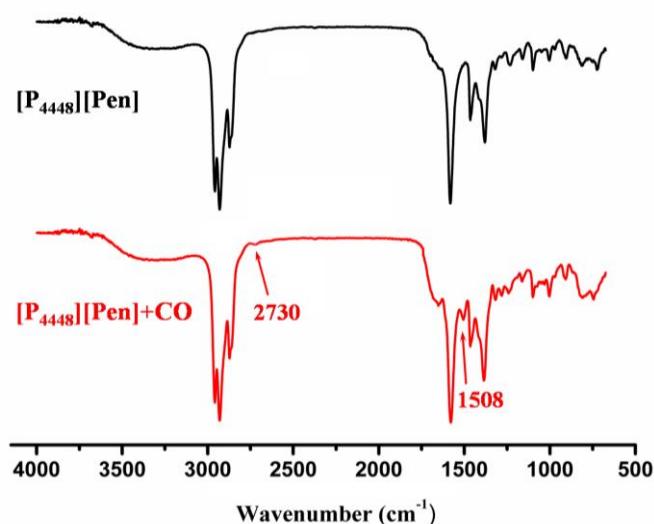


图 4-5  $[\text{P}_{4448}][\text{Pen}]$  吸收 CO 前后的红外对比图

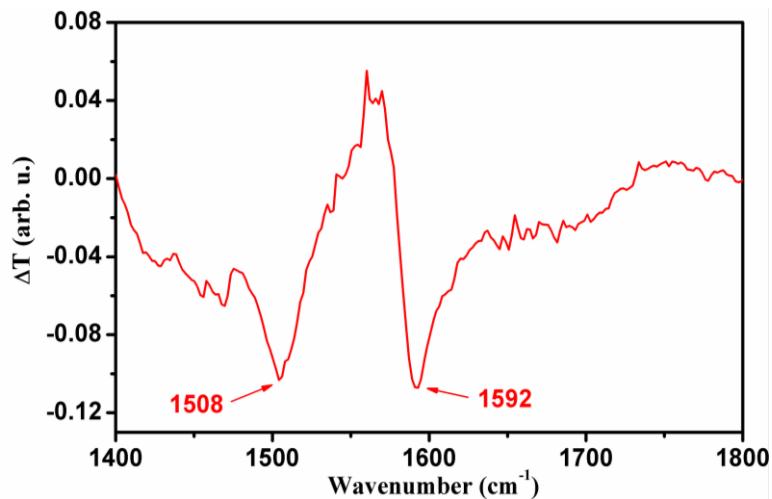


图 4-6  $[P_{4448}][Pen]$ 吸收 CO 前后的差谱红外

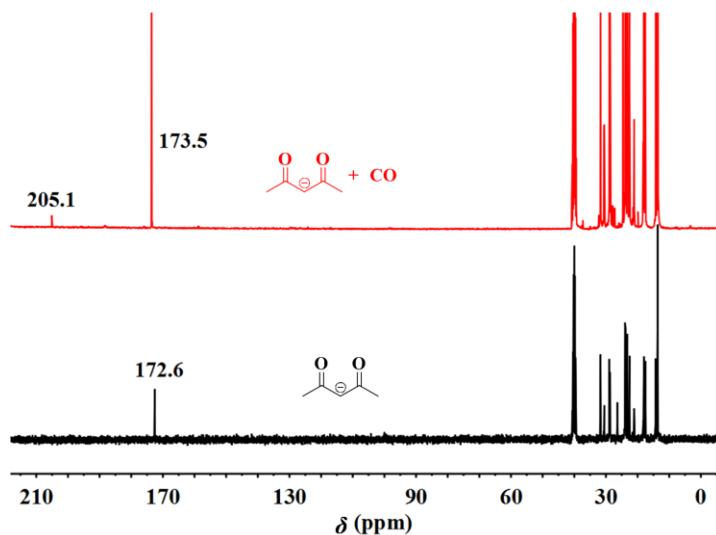


图 4-7  $[P_{4448}][Pen]$ 吸收 CO 前后的  $^{13}\text{C}$  NMR 对比图

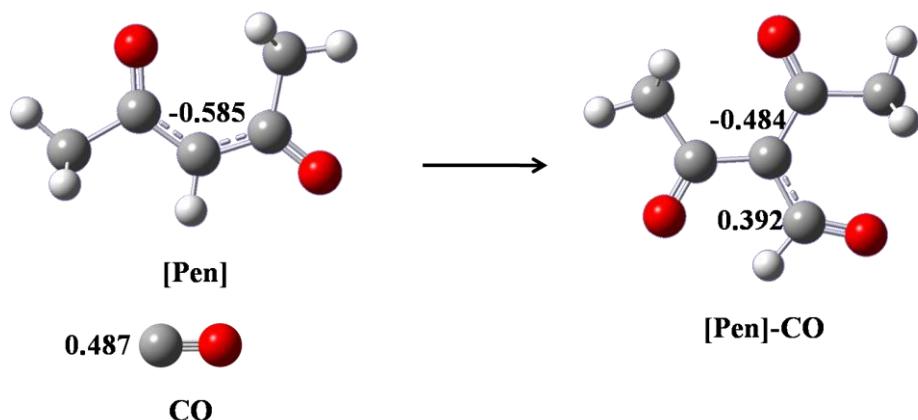


图 4-8 阴离子[Pen]与[Pen]-CO 的 NBO 电荷图

基于以上的理论计算结果和实验光谱数据的分析，我们推断出碳负离子与 CO 作用的吸收机理，如图 4-9 所示。根据红外谱图和核磁碳谱的分析，CO 与[Pen] 阴离子上的碳位点作用形成三羰基化合物的结构。

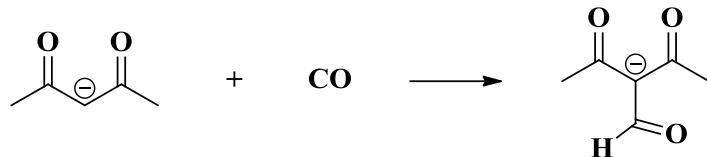


图 4-9 阴离子[Pen]通过碳位点与 CO 作用的机理

#### 4.3.4 离子液体的重复利用以及CO的原位转化

为了考察离子液体吸收 CO 的循环稳定性情况，我们对[P<sub>4448</sub>][Pen]的重复性能做了相应地研究，如图 4-10 所示，在 25 ℃ 吸收之后通过 80 ℃ 抽真空 2 小时回收 ILs 进行下一次 CO 的捕集，发现 5 次循环以后，离子液体吸收 CO 的性能还保持完好，说明[P<sub>4448</sub>][Pen]吸收 CO 是可重复利用的。此外，我们还对重复 5 次以后的[P<sub>4448</sub>][Pen]做了红外和 <sup>1</sup>H NMR 的表征。如图 4-11 和 4-12 所示，重复 5 次以后的[P<sub>4448</sub>][Pen]在结构上没有发生改变。

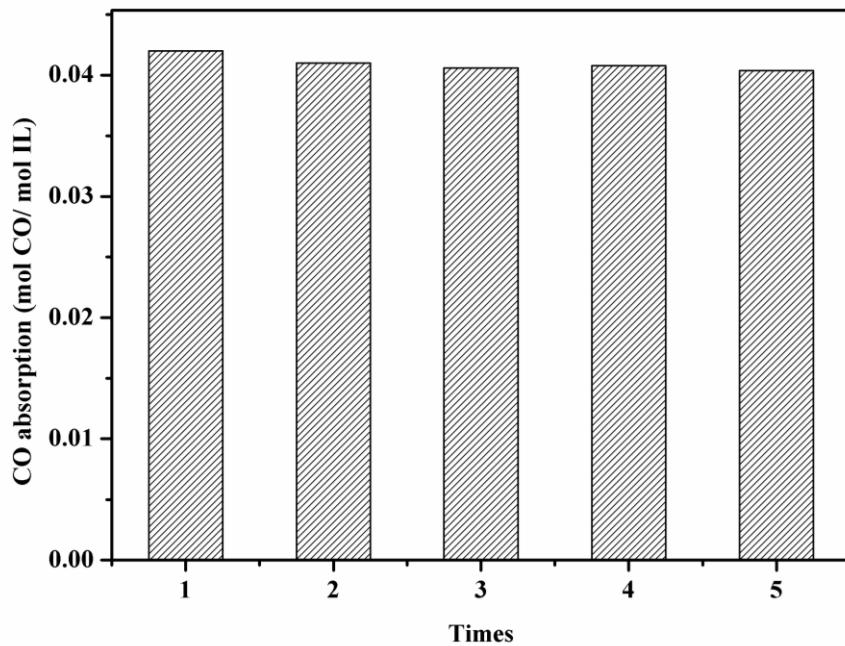
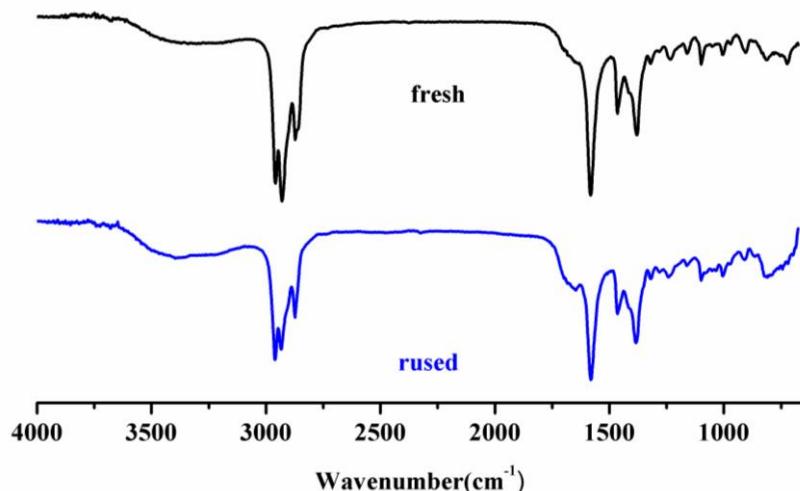
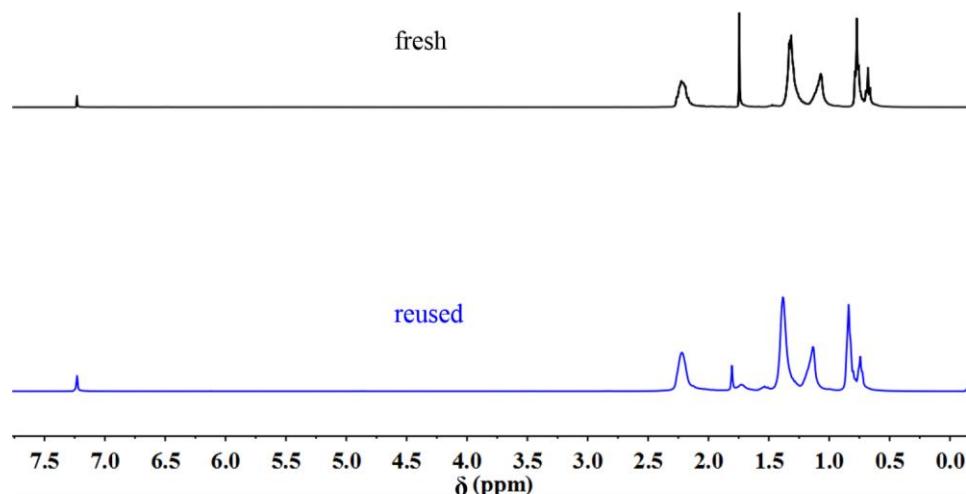


图 4-10 [P<sub>4448</sub>][Pen]的重复吸收

图 4-11 回收前后的[P<sub>4448</sub>][Pen]红外光谱图 4-12 回收前后的[P<sub>4448</sub>][Pen]<sup>1</sup>HNMR

同时，CO 作为重要的 C<sub>1</sub> 资源，从绿色碳化学的角度出发，发展高效的 CO 化学转化具有重大的研究意义。但是，对于目前所报道的 CO 的羰基化反应都要在比较高的压力条件下进行，因此，为了降低设备成本，关键在于发展有效的催化剂，在低压下甚至是 1 bar 下实现 CO 活化，以及进一步的催化转化为高附加值的产品。值得一提的是，由于碳负离子液体与 CO 发生了化学作用，从电子效应来看，是由于碳负离子具有强的亲核性进攻了 CO 的反键轨道（2π 轨道），减小了 CO 的键级，形成了三羰基化合物的结构，但是这种结构在一定温度下是可逆的，因此被 ILs 吸收的 CO 活性比普通 CO 分子的活性更好，从而利用这一特点对 CO 进一步转化成一些高附加值的产物<sup>[168,169]</sup>。基于这一想法，我们选用碘

苯，醇和 CO 作为反应物合成苯甲酸酯，从而对吸收的 CO 进行原位转化，如表 4-4 所示。我们选用了正丙醇、正丁醇、正己醇和十二烷基醇制备苯甲酸酯，使用[P<sub>4442</sub>][Pen]作为这个反应的催化剂，在 1 bar 的压力和室温下反应 24 h，如表 4-4 所示，其中苯甲酸酯的产率高于 84%，苯甲酸正己酯的产率最高，达到了 95%。然而，使用三乙基胺 (Et<sub>3</sub>N) 作为反应催化剂的时候，当醇的链越长，催化效果越差，尤其是在苯甲酸月桂酯的合成中，三乙胺几乎没有催化效果，产率只有 6%，同样我们还选用了碳酸铯 (Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) 固体碱催化剂做了对照实验，产率仅有 28%，而不使用任何催化剂，仅有 Pd(OAc)<sub>2</sub> 参与的反应，几乎没有苯甲酸酯的产生。所以 CO 原位转化的结果表明，本工作设计的碳负离子液体可以高效应用于苯甲酸酯的合成当中，为苯甲酸酯的合成奠定了基础。

表 4-4 [P<sub>4442</sub>][Pen]催化苯甲酸酯的合成.<sup>[a]</sup>

Entry	Alcohol	Catalyst	Yield (%)
1	<i>n</i> -Propanol	[P <sub>4442</sub> ][Pen]	84
2	<i>n</i> -Butanol	[P <sub>4442</sub> ][Pen]	88
3	<i>n</i> -Hexanol	[P <sub>4442</sub> ][Pen]	95
4	<i>n</i> -Dodecanol	[P <sub>4442</sub> ][Pen]	90
5	<i>n</i> -Propanol	Et <sub>3</sub> N	46
6	<i>n</i> -Butanol	Et <sub>3</sub> N	44
7	<i>n</i> -Hexanol	Et <sub>3</sub> N	23
8	<i>n</i> -Dodecanol	Et <sub>3</sub> N	6
9 <sup>[b]</sup>	<i>n</i> -Butanol	Cs <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	28
10	<i>n</i> -Butanol	-	<2

[a] Reaction conditions: iodobenzene (1 mmol), *n*-ROH (2 mmol), catalyst (1 mmol), Pd (OAc)<sub>2</sub> (5 wt%), 25 °C, 24 h, and CO (~1 bar, balloon).

[b] Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.5 mmol).

#### 4.4 本章小结

总而言之，我们发展了一种 CO 捕集的新策略，利用碳负离子液体的超强亲核性，使得碳位点与 CO 发生较好的化学作用。以上实验结果都表明我们设计的这种碳负离子液体可以高效的吸收 CO，在 25 °C 和 1 bar 下吸收量高达  $0.046 \text{ mol mol}^{-1}$ ，相比于普通的离子液体[Bmim][Tf<sub>2</sub>N]以及普通有机溶剂，吸收量是它们的 20 倍以上，并且重复吸收性能很好。另外，理论计算和实验光谱数据表明碳负离子将 CO 捕集形成醛基的结构，吸收焓值高达  $-77.6 \text{ kJ mol}^{-1}$ 。最后，我们还进一步将捕集的 CO 进行了原位转化，高效合成得到苯甲酸酯。我们相信这种新型的碳负离子液体高效 CO 吸收和利用的过程在工业上有潜在的应用价值。

## 结论与展望

### 一、结论

由于 ILs 的独特性质，例如挥发性小、热稳定性高、高度的可设计性等等，选择 ILs 捕集 CO<sub>2</sub> 及 CO 具有重要实际意义。本文为了解决离子液体吸收 CO<sub>2</sub> 存在的吸收量低和吸收速率慢的问题，找到了合理的解决策略。并且设计了一种离子液体可以与 CO 发生化学作用，并解释了吸收机制。

首先，通过在甘氨酸阴离子上引入吸电子取代基乙酸根，合成出一类全新的胺基多羧酸盐离子液体并用于捕集 CO<sub>2</sub>。研究表明，通过降低氨基酸阴离子中氨基的负诱导效应，显著提高了羧酸根与 CO<sub>2</sub> 的相互作用，首次实现了氨基酸离子液体中氨基和羧酸根对 CO<sub>2</sub> 的多位点吸收，将氨基酸离子液体对 CO<sub>2</sub> 的吸收量提高到了 1.69 mol mol<sup>-1</sup>，打破了目前氨基酸离子液体等摩尔比吸收的局限，达到了明显提高 CO<sub>2</sub> 捕集容量的目的，且循环使用性能好，具有良好的工业应用前景。

为了加快推进 AAILs 在 CO<sub>2</sub> 分离领域的工业化应用，解决吸收 CO<sub>2</sub> 粘度急剧增大以及 ILs 经济成本的问题至关重要。我们设计了一种二元混合离子液体：即由 AAILs 和[emim][Ac]等摩尔混合而成的一种吸收剂。此外，[emim][Ac]的加入到 AAILs 提高 CO<sub>2</sub> 的吸收速率同时，还可以避免 AAILs 应用过程中吸收量的降低，同时拓展 AAILs 在工业上的应用。因此，这个二元混合离子液体是由化学吸收剂和化学稀释剂组成，是一类高效捕获 CO<sub>2</sub> 的化学吸收剂。

最后，我们发展了捕集CO的新策略，利用碳负离子液体的超强亲核性，在 25 °C 和 1 bar 下吸收量高达 0.046 mol mol<sup>-1</sup>，并首次实现了离子液体对 CO 的高效化学吸收，分别是常规有机溶剂和普通离子液体溶解度的 50 和 20 多倍；此外，离子液体捕获的 CO 在温和条件下可发生羧基酯化反应，进一步转化为高附加值的苯甲酸酯等精细化学品。理论计算和实验光谱数据表明碳负离子与 CO 形成了一种三羧基化合物的结构。我们坚信这种碳捕集策略对研究开发高效的碳捕集材料以及温和的羧基化反应有极大的促进作用。

## 二、展望

科学研究永无止境，由于离子液体与CO<sub>2</sub>本身作用的复杂性，受时间和精力的限制，本文尚有许多问题需要深入探索，作者认为主要包括以下几个方面：

(1) 实验结果表明[P<sub>4442</sub>]<sub>2</sub>[IDA]吸收CO<sub>2</sub>性能高达1.69 mol mol<sup>-1</sup>，但是我们设想能否进一步的同时利用接入吸电子取代基和空间位阻效应，从而达到更多位点的吸收，进一步提高CO<sub>2</sub>的吸收容量，以及解释其作用机制。

(2) 实验结果表明我们设计的这种二元混合离子液体对CO<sub>2</sub>吸收性能很好，但是为了加快离子液体在CO<sub>2</sub>分离领域的工业化应用步伐，还应该对离子液体成本的问题以及吸收的中式实验进行研究，以及应该为这种吸收等温线建立相应的数学模型，从而对等温线拟合得到该吸收实验的焓值以及平衡常数，可以为后续的工业化奠定基础。

(3) 虽然首次达到了离子液体对CO的化学吸收，但是对于碳负离子液体的碱性有待于进一步的研究与测定，以及对于这种超强亲核性的碳负离子液体能否捕集C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>和C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>等气体都有待于尝试，最后还应该对CO与H<sub>2</sub>的混合气体的分离性能还可以进一步的研究。

(4) 此外，还可以制备出含金属的离子液体、金属盐与离子液体的低共熔混合物，以及含有Lewis酸位点的吸收剂或者相应的吸附材料用于CO的分离与转化领域，甚至是用于CO混合气的分离领域。

## 参考文献

- [1] Raupach M R, Marland G, Ciais P, et al. Global and regional drivers of accelerating CO<sub>2</sub> emissions[J]. Proc Natl Acad Sci USA, 2007, 104(24): 10288.
- [2] Rosa L P, Ribeiro S K. The present, past, and future contributions to global warming of CO<sub>2</sub> emissions from fuels. A Key for Negotiation of the Climate Convention[J]. Climatic Change, 2001, 48: 289-308.
- [3] Service R F. Choosing a CO<sub>2</sub> separation technology[J]. Science, 2004, 305: 963.
- [4] Hasib-Ur-Rahman M, Siaj M, Larachi F. Ionic liquids for CO<sub>2</sub> capture-development and progress[J]. Chem Eng Process, 2010, 49(4): 313-322.
- [5] Yu K, Igor C, Joseph G, et al. Recent advances in CO<sub>2</sub> capture and utilization[J]. Chemsuschem, 2008, 1(11): 893.
- [6] Qian J, Peridas G, Chen J, et al. Identifying near-term opportunities for carbon capture and sequestration (CCS) in China[J]. NRDC, 2009.
- [7] 韩文科, 杨玉峰, 苗韧等. 当前全球碳捕集与封存(CCS)技术进展及面临的主要问题[J]. 中国能源, 2009, 31(10): 5-6.
- [8] Wang W, Wang S, Ma X, et al. Recent advances in catalytic hydrogenation of carbon dioxide[J]. Chem Soc Rev, 2011, 40(7): 3703-3727.
- [9] Metz B. IPCC special report on carbon dioxide capture and storage[R]. Intergovernmental Panel on Climate Change, Geneva (Switzerland). Working Group III, 2005.
- [10] Valle P L, Baena-Extremera A, Granero-Gallegos A. Carbon capture and storage. progress and next steps[J]. Interciencia, 2011, 36(5): 335-340.
- [11] 王键, 杨剑, 王中原等. 全球碳捕集与封存发展现状及未来趋势[J]. 环境工程, 2012, 30(4): 118-120.
- [12] Wang Q, Luo J, Zhong Z, et al. CO<sub>2</sub> capture by solid adsorbents and their applications: current status and new trends[J]. Energ Environ Sci, 2010, 4(1): 42-55.
- [13] Chow J C, Watson J G, Herzog A, et al. Separation and capture of CO<sub>2</sub> from large stationary sources and sequestration in geological formations[J]. J Air Waste Manage, 2003, 53(10): 1172-1182.

- [14] Srivastava M L, Shukla N K, Singh S K, et al. Studies on dl- $\alpha$ -tocopherol liquid membranes[J]. *J Membrane Sci*, 1996, 117(1): 39-44.
- [15] Moreno C, Valiente M. Studies on the mechanism of transport of lanthanide ions through supported liquid membranes containing di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid (D2EHPA) as a carrier[J]. *J Membrane Sci*, 1999, 155(1): 155-162.
- [16] Cho P, Mattisson T, Lyngfelt A. Comparison of Iron-, nickel-, copper- and manganese-based oxygen carriers for chemical-looping combustion[J]. *Fuel*, 2004, 83(9): 1215-1225.
- [17] Li Z, Ningsheng Cai A, Huang Y. Effect of preparation temperature on cyclic CO<sub>2</sub> capture and multiple carbonation-calcination cycles for a new Ca-based CO<sub>2</sub> sorbent[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2006, 45(6): 1911-1917.
- [18] Wang Q, Johnson J K. Molecular simulation of hydrogen adsorption in single-walled carbon nanotubes and idealized carbon slit pores[J]. *J Chem Phys*, 1999, 110(1): 577-586.
- [19] Bhatia S K, Myers A L. Optimum conditions for adsorptive storage[J]. *Langmuir*, 2006, 22(4): 1688-1700.
- [20] Teng B, Pei C, Zhang D, et al. Gas storage in porous aromatic frameworks (PAFs)[J]. *Energ Environ*, 2011, 4(10): 3991-3999.
- [21] Plaza M G, Garc á S, Rubiera F, et al. Post-combustion CO<sub>2</sub> capture with a commercial activated carbon: comparison of different regeneration strategies[J]. *Chem Eng J*, 2010, 163(1): 41-47.
- [22] Banerjee R, Phan A, Wang B, et al. High-throughput synthesis of zeolitic imidazolate frameworks and application to CO<sub>2</sub> capture[J]. *Science*, 2008, 319(5865): 939-943.
- [23] Morris W, Doonan C J, Furukawa H, et al. Crystals as molecules: postsynthesis covalent functionalization of zeolitic imidazolate frameworks[J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(38): 12626-12627.
- [24] Plaza M G, Pevida C, Arias B, et al. Different approaches for the development of low-cost CO<sub>2</sub> adsorbents[J]. *J Environ Eng*, 2009, 135(6): 426-432.
- [25] Kitagawa S, Matsuda R. Chemistry of coordination space of porous coordination polymers[J]. *Coordin Chem Rev*, 2007, 251(21): 2490-2509.
- [26] Wang Z, Cohen S M. Postsynthetic modification of metal-organic frameworks[J]. *Chem Soc Rev*, 2009, 38(5): 1315-1329.
- [27] Ding L G, Yao B J, Jiang W L, et al. Bifunctional imidazolium-based ionic

liquid decorated UiO-67 type MOF for selective CO<sub>2</sub> adsorption and catalytic property for CO<sub>2</sub> cycloaddition with epoxides[J]. Inorg Chem, 2017, 56(4): 2337-2344.

- [28] Liu J, Thallapally P K, McGrail B P, et al. Progress in adsorption-based CO<sub>2</sub> capture by metal-organic frameworks[J]. Chem Soc Rev, 2012, 41(6): 2308-2322.
- [29] Millward A R, Yaghi O M. Metal-organic frameworks with exceptionally high capacity for storage of carbon dioxide at room temperature[J]. J Am Chem Soc, 2005, 127(51): 17998-17999.
- [30] Llewellyn P L, Bourrelly S, Serre C, et al. High uptakes of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in mesoporous metal organic frameworks MIL-100 and MIL-101[J]. Langmuir, 2008, 24(14): 7245-7250.
- [31] Furukawa H, Ko N, Go Y B, et al. Ultrahigh porosity in metal-organic frameworks[J]. Science, 2010, 329(5990): 424-428.
- [32] Harlick P J E, Sayari A. Applications of pore-expanded mesoporous silica. 5. triamine grafted material with exceptional CO<sub>2</sub> dynamic and equilibrium adsorption performance[J]. Ind Eng Chem Res, 2007, 46(2): 446-458.
- [33] Vaidhyanathan R, Iremonger S S, Shimizu G K H, et al. Direct observation and quantification of CO<sub>2</sub> binding within an amine-functionalized nanoporous solid[J]. Science, 2010, 330(6004): 650-653.
- [34] Skouidas A I. Molecular dynamics simulations of gas diffusion in metal-organic frameworks: argon in CuBTC[J]. J Am Chem Soc, 2004, 126(5): 1356-1357.
- [35] Yazaydin A O, Snurr R Q, Park T H, et al. Screening of metal-organic frameworks for carbon dioxide capture from flue gas using a combined experimental and modeling approach[J]. J Am Chem Soc, 2009, 131(51): 18198-18199.
- [36] Li J R, Ma Y, McCarthy M C, et al. Carbon dioxide capture-related gas adsorption and separation in metal-organic frameworks[J]. Coord Chem Rev, 2011, 255(15): 1791-1823.
- [37] Ho M T, Leamon G, Allinson G W, et al. Economics of CO<sub>2</sub> and mixed gas geosequestration of flue gas using gas separation membranes[J]. Ind Eng Chem Res, 2006, 45(8): 2546-2552.
- [38] Bounaceur R, Lape N, Roizard D, et al. Membrane processes for post-combustion carbon dioxide capture: a parametric study[J]. Energy, 2006, 31(14): 2556-2570.

- [39] Damen K, van Troost M, Faaij A, et al. A comparison of electricity and hydrogen production systems with CO<sub>2</sub> capture and storage. Part A: Review and selection of promising conversion and capture technologies[J]. *Prog Energy Combust*, 2006, 32(2): 215-246.
- [40] And M B H, Lindbråthen A. CO<sub>2</sub> capture from natural gas fired power plants by using membrane technology[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2005, 44(20): 7668-7675.
- [41] Wu T, Xue Q, Ling C, et al. Fluorine-modified porous graphene as membrane for CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation: molecular dynamic and first-principles simulations[J]. *J Phys Chem C*, 2014, 118(14): 7369-7376.
- [42] Merkel T C, Lin H, Wei X, et al. Power plant post-combustion carbon dioxide capture: An opportunity for membranes[J]. *J Membrane Sci*, 2010, 359(1): 126-139.
- [43] Jin H, Zou J, Ho W S W. Carbon dioxide capture using a CO<sub>2</sub>-selective facilitated transport membrane[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2008, 47(4): 1261-1267.
- [44] Kai T, Kouketsu T, Duan S, et al. Development of commercial-sized dendrimer composite membrane modules for CO<sub>2</sub>, removal from flue gas[J]. *Sep Purif Technol*, 2008, 63(3): 524-530.
- [45] Duan S, Kouketsu T, Kazama S, et al. Development of PAMAM dendrimer composite membranes for CO<sub>2</sub>, separation[J]. *J Membrane Sci*, 2006, 283(1): 2-6.
- [46] Yave W, Car A, Funari S S, et al. CO<sub>2</sub>-Philic polymer membrane with extremely high separation performance[J]. *Macromolecules*, 2010, 43(1): 326-333.
- [47] Zou J, Ho W S W. CO<sub>2</sub>-selective polymeric membranes containing amines in crosslinked poly(vinyl alcohol)[J]. *J Membrane Sci*, 2006, 286(12): 310-321.
- [48] 张翼, 廖林燕, 白洪亮, 等. 二氧化碳捕集技术综述[J]. 城市建设理论研究: 电子版, 2013(15).
- [49] Jeremy D, Howard H. The cost of carbon capture [D ]. Massachusetts Institute of Technology (MIT), MA: Cambridge, 2001.
- [50] Huttenhuis P J G, Agrawal N J, Solbraa E, et al. The solubility of carbon dioxide in aqueous N-methyldiethanolamine solutions[J]. *Fluid Phase Equilibr*, 2008, 264(1): 99-112.
- [51] Han B, Zhou C, Wu J, et al. Understanding CO<sub>2</sub> capture mechanisms in aqueous monoethanolamine via first principles simulations[J]. *J Phys Chem Lett*, 2010, 2(6): 522-526.
- [52] Vaidya P D, Kenig E Y. CO<sub>2</sub>-Alkanolamine reaction kinetics: A review of recent studies[J]. *Chem Eng Technol*, 2007, 30(11): 1467-1474.

- [53] Rao A B, Rubin E S. A technical, economic, and environmental assessment of amine-based CO<sub>2</sub> capture technology for power plant greenhouse gas control [J]. Environ Sci Technol, 2002, 36(20): 4467-4475.
- [54] Macdowell N, Florin N, Buchard A, et al. An overview of CO<sub>2</sub> capture technologies[J]. Energ Environ Sci, 2010, 3(11): 1645-1669.
- [55] Nichola M, Marcel M A, Attalla M. Simulation of enthalpy and capacity of CO<sub>2</sub> absorption by aqueous amine systems[J]. Ind Eng Chem Res, 2008, 47(6): 2002-2009.
- [56] Silva E F D, Svendsen H F. Study of the carbamate stability of amines using ab Initio methods and free-energy perturbations[J]. Ind Eng Chem Res, 2005, 45(8): 2497-2504.
- [57] Brennecke J F, Maginn E J. Ionic liquids: innovative fluids for chemical processing[J]. AIChE J, 2001, 47(11): 2384-2389.
- [58] Wasserscheid P, Keim W. Ionic liquids-new “solutions” for transition metal catalysis[J]. Angew Chem Int Edit, 2000, 39(21): 3772-3789.
- [59] Greaves T L, Drummond C J. Protic ionic liquids: properties and applications[J]. Chem Rev, 2008, 108(1): 206-237.
- [60] Blanchard L A, Dan H, Beckman&Amp E J, et al. Green processing using ionic liquids and CO<sub>2</sub>[J]. Nature, 1999, 399(6731): 28-29.
- [61] Muldoon M J, Aki S N, Anderson J L, et al. Improving carbon dioxide solubility in ionic liquids[J]. J Phys Chem B, 2007, 111(30): 9001-9009.
- [62] Baltus R E, Culbertson B H, Dai S, et al. Low-pressure solubility of carbon dioxide in room-temperature ionic liquids measured with a quartz crystal microbalance[J]. J Phys Chem B, 2004, 108(2): 721-727.
- [63] Anthony J L, Anderson J L, Maginn E J, et al. Anion effects on gas solubility in ionic liquids[J]. J Phys Chem B, 2005, 109(13): 6366-6374.
- [64] Blanchard L A, Zhiyong Gu A, Brennecke J F. High-pressure phase behavior of ionic liquid/CO<sub>2</sub> systems[J]. J Phys Chem B, 2001, 105(12): 2437-2444.
- [65] Lee B C, Sang G N. High-pressure solubility of carbon dioxide in pyrrolidinium-based ionic liquids: [bmpyr][dca] and [bmpyr][Tf<sub>2</sub>N][J]. Korean J Chem Eng, 2015, 32(3): 521-533.
- [66] Hillesheim P C, Singh J A, Mahurin S M, et al. Effect of alkyl and aryl substitutions on 1,2,4-triazolium-based ionic liquids for carbon dioxide separation and capture[J]. RSC Adv, 2012, 3(12): 3981-3989.
- [67] Mahurin S M, Hillesheim P C, Yeary J S, et al. High CO<sub>2</sub> solubility,

- permeability and selectivity in ionic liquids with the tetracyanoborate anion[J]. RSC Adv, 2012, 2(31): 11813-11819.
- [68] Cadena C, Anthony J L, Shah J K, et al. Why is CO<sub>2</sub> so soluble in imidazolium-based ionic liquids [J]. J Am Chem Soc, 2004, 126(16): 5300-5308.
- [69] Ramdin M, Loos T W D, Vlugt T J H. State-of-the-Art of CO<sub>2</sub> capture with ionic liquids[J]. Ind Eng Chem Res, 2012, 51(24): 8149-8177.
- [70] Anderson J L, Dixon J K, Brennecke J F. Solubility of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, O<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub> in 1-hexyl-3-methylpyridinium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide: comparison to other ionic liquids[J]. Accounts Chem Res, 2010, 40(11): 1208-1216.
- [71] Makino T, Kanakubo M, Umecky T. CO<sub>2</sub> solubilities in ammonium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ionic liquids: effects of ester and ether groups[J]. J Chem Eng Data, 2014, 59(5): 1435-1440.
- [72] Bates E D, Mayton R D, Ntai I, et al. CO<sub>2</sub> capture by a task-specific ionic liquid[J]. J Am Chem Soc, 2002, 124(6): 926-927.
- [73] Zhang J, Zhang S, Dong K, et al. Supported absorption of CO<sub>2</sub> by tetrabutylphosphonium amino acid ionic liquids[J]. Chem-Eur J, 2006, 12(15): 4021-4026.
- [74] Shariati A, Peters C J. High-pressure phase equilibria of systems with ionic liquids[J]. J Supercrit Fluid, 2005, 34(2): 171-176.
- [75] Gurkan B E, Jc D L F, Mindrup E M, et al. Equimolar CO<sub>2</sub> absorption by anion-functionalized ionic liquids.[J]. J Am Chem Soc, 2010, 132(7): 2116-2117.
- [76] Zhang Y, Zhang S, Lu X, et al. Dual amino-functionalised phosphonium ionic liquids for CO<sub>2</sub> capture[J]. Chem-Eur J, 2009, 15(12): 3003-3011.
- [77] Saravanamurugan S, Kunov - Kruse A J, Fehrmann R, et al. Amine-functionalized amino acid-based ionic liquids as efficient and high-capacity absorbents for CO<sub>2</sub>[J]. ChemSusChem, 2014, 7(3): 897-902.
- [78] Wang C M, Luo H M, Jiang D E, et al. Carbon dioxide capture by superbase-derived protic ionic liquids[J]. Angew Chem Int Edit, 2010, 49(34): 5978-5981.
- [79] Gurau G, Rodríguez H, Kelley S P, et al. Demonstration of chemisorption of carbon dioxide in 1,3-dialkylimidazolium acetate ionic liquids[J]. Angew Chem Int Edit, 2011, 50(50): 12024-12026.
- [80] Alder R W, Allen P R, Williams S J. Stable carbenes as strong bases[J]. Journal of the Chemical society, Chem Commun, 1995, 12: 1267-1268.

- [81] Amyes T L, Diver S T, Richard J P, et al. Formation and stability of N-heterocyclic carbenes in water: the carbon acid *pKa* of imidazolium cations in aqueous solution[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(13): 4366-4374.
- [82] Zhang Y, Wu Z, Chen S, et al. CO<sub>2</sub> Capture by imidazolate-based ionic liquids: effect of functionalized cation and dication[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2013, 52(18): 6069-6075.
- [83] Liu A H, Ma R, Song C, et al. Equimolar CO<sub>2</sub> capture by N-substituted amino acid salts and subsequent conversion[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2012, 51(45): 11306-11310.
- [84] Wang C M, Luo X Y, Luo H M, et al. Tuning the basicity of ionic liquids for equimolar CO<sub>2</sub> capture[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2011, 50(21): 4918-4922.
- [85] Wang C M, Luo H M, Li H R, et al. Tuning the physicochemical properties of diverse phenolic ionic liquids for equimolar CO<sub>2</sub> capture by the substituent on the anion[J]. *Chem-Eur J*. 2012, 18(7): 2153-2160.
- [86] Wang C M, Luo H M, Jiang D E, et al. Carbon dioxide capture by superbase-derived protic ionic liquids[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2010, 49(34): 5978-5981.
- [87] Luo X Y, Guo Y, Ding F, et al. Significant improvements in CO<sub>2</sub> capture by pyridine-containing anion-functionalized ionic liquids through multiple-site cooperative interactions[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2014, 53(27): 7053-7057.
- [88] Wang C M, Luo X Y, Zhu X, et al. The strategies for improving carbon dioxide chemisorption by functionalized ionic liquids[J]. *RSC Adv*, 2013, 3(36): 15518-15527.
- [89] Luo X Y, Ding F, Lin W J, et al. Efficient and Energy-Saving CO<sub>2</sub> Capture through the Entropic Effect Induced by the Intermolecular Hydrogen Bonding in Anion-Functionalized Ionic Liquids[J]. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5(2): 381-386.
- [90] Ding F, He X, Luo X Y, et al. Highly efficient CO<sub>2</sub> capture by carbonyl-containing ionic liquids through lewis acid-base and cooperative C-H-O hydrogen bonding interaction strengthened by the anion[J]. *Chem Commun*, 2014, 50(95): 15041-15044.
- [91] Luo X Y, Fan X, Shi G L, et al. Decreasing the viscosity in CO<sub>2</sub> capture by amino-functionalized ionic liquids through the formation of intramolecular hydrogen bond[J]. *J Phys Chem B*, 2016, 120(10): 2807-2813.
- [92] Pan M, Ranganathan V, Zhou F, et al. Enhanced CO<sub>2</sub> uptake by intramolecular

- proton transfer reactions in amino-functionalized pyridine-based ILs[J]. *Chem Commun*, 2017. DOI: 10.1039/C7CC01796K.
- [93] Pan M, Cao N, Lin W, et al. Reversible CO<sub>2</sub> capture by conjugated ionic liquids through dynamic covalent carbon-oxygen bonds[J]. *ChemSusChem*, 2016, 9(17): 2351-2357.
- [94] Goodrich B F, Fuente J C D L, Gurkan B E, et al. Experimental measurements of amine-functionalized anion-tethered ionic liquids with carbon dioxide[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2010, 50(1): 111-118.
- [95] Camper D, Bara J E, Gin D L, et al. Room-temperature ionic liquid-amine solutions: tunable solvents for efficient and reversible capture of CO<sub>2</sub>[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2008, 47(47): 8496-8498.
- [96] Hasib-ur-Rahman M, Larachi F. CO<sub>2</sub> capture in alkanolamine-RTIL blends via carbamate crystallization: route to efficient regeneration[J]. *Environ Sci Technol*, 2012, 46(20): 11443-11450.
- [97] Wang C M, Guo Y, Zhu X, et al. Highly efficient CO<sub>2</sub> capture by tunable alkanolamine-based ionic liquids with multidentate cation coordination[J]. *Chem Commun*, 2012, 48(52): 6526-6528.
- [98] Ma J W, Zhou Z, Zhang F, et al. Ditetraalkylammonium amino acid ionic liquids as CO<sub>2</sub> absorbents of high capacity[J]. *Environ Sci Technol*, 2011, 45(24): 10627-10633.
- [99] Coxon J A, Hajigeorgiou P G. Direct potential fit analysis of the X1Σ<sup>+</sup> ground state of CO[J]. *J Chem Phys*, 2004, 121(7): 2992-3008.
- [100] Reed D A, Xiao D J, Gonzalez M I, et al. Reversible CO scavenging via adsorbate-dependent spin state transitions in an iron(II)-triazolate metal-organic framework[J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(17): 5594-5602.
- [101] Sato H, Kosaka W, Matsuda R, et al. Self-accelerating CO sorption in a soft nanoporous crystal[J]. *Science*, 2013, 343(6167): 167-170.
- [102] Shriver D F. Activation of carbon monoxide by carbon and oxygen coordination[J]. *ACS Symposium Series*, 1981, 152: 1-18.
- [103] 罗特生 , 煤炭化工与合成燃料信息[J]. 1986(3): 8.
- [104] Ohlin C A, Dyson P J, Laurenczy G. Carbon monoxide solubility in ionic liquids: determination, prediction and relevance to hydroformylation[J]. *Chem Commun*, 2004, 35(32): 1070-1071.
- [105] Raeissi S, Florusse L J, Peters C J. Purification of flue gas by ionic liquids:

- carbon monoxide capture in [bmim][Tf<sub>2</sub>N][J]. AIChE J, 2013, 59(10): 3886-3891.
- [106] David O C, Zarca G, Gorri D, et al. On the improved absorption of carbon monoxide in the ionic liquid 1-hexyl-3-methylimidazolium chlorocuprate[J]. Sep Purif Technol, 2012, 97(36): 65-72.
- [107] Zarca G, Ortiz I, Urtiaga A. Kinetics of the carbon monoxide reactive uptake by an imidazolium chlorocuprate(I) ionic liquid[J]. Chem Eng J, 2014, 252(5): 298-304.
- [108] D'Alessandro D, Smit B, Long J. Carbon dioxide capture: prospects for new materials[J]. Angew Chem Int Edit, 2010, 49(35): 6058-6082.
- [109] Houghton J T, Ding Y, Griggs D J, et al. Climate change 2001: the scientific basis[M]. The Press Syndicate of the University of Cambridge, 2001.
- [110] Aki S N V K, Mellein B R, Saurer E M, et al. High-pressure phase behavior of carbon dioxide with imidazolium-based ionic liquids[J]. J Phys Chem B, 2004, 108(52): 20355-20365.
- [111] Denning D M, Falvey D E. Solvent-dependent decarboxylation of 1,3-dimethylimidazolium-2-carboxylate[J]. J Org Chem, 2014, 79(10): 4293-4299.
- [112] Yu H, Wu Y T, Jiang Y Y, et al. Low viscosity amino acid ionic liquids with asymmetric tetraalkylammonium cations for fast absorption of CO<sub>2</sub>[J]. New J Chem, 2009, 33(12): 2385-2390.
- [113] Zhang Y, Zhang S, Lu X, et al. Dual amino-functionalised phosphonium ionic liquids for CO<sub>2</sub> capture[J]. Chem-Eur J, 2009, 15(12): 3003-3011.
- [114] Muhammad N, Man Z B, Bustam M A, et al. Synthesis and thermophysical properties of low viscosity amino acid-based ionic liquids[J]. J Chem Eng Data, 2011, 56(7): 3157-3162.
- [115] 程征. 胆碱氨基酸和季𬭸羧酸离子液体的合成、表征及其在CO<sub>2</sub>吸收中的应用[D]. 江西师范大学, 2014.
- [116] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. E. Montgomery, Jr. J. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C.

Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, Revision D.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.

[117] Lu J G, Zheng Y F, He D L. Selective absorption of H<sub>2</sub>S from gas mixtures into aqueous solutions of blended amines of methyldiethanolamine and 2-tertiarybutylamino-2-ethoxyethanol in a packed column[J]. Sep Purif Technol, 2006, 52(2): 209-217.

[118] Lee J I, Otto F D, Mather A E. Equilibrium between carbon dioxide and aqueous monoethanolamine solutions[J]. J Chem Technol Biot, 2010, 26(1): 541-549.

[119] Anthony J L, And E J M, Brennecke J F. Solubilities and Thermodynamic Properties of Gases in the Ionic Liquid 1-n-Butyl-3-methylimidazolium Hexafluorophosphate[J]. J Phys Chem B, 2002, 106(29): 7315-7320.

[120] Chen Q, Luo M, Hammershøj P, et al. Microporous polycarbazole with high specific surface area for gas storage and separation[J]. J Am Chem Soc, 2012, 134(14): 6084-6087.

[121] Hao G P, Li W C, Qian D, et al. Structurally designed synthesis of mechanically stable poly(benzoxazine-co-resol)-based porous carbon monoliths and their application as high-performance CO<sub>2</sub> capture sorbents[J]. J Am Chem Soc, 2011, 133(29): 11378-11388.

[122] Teague C M, Dai S, Jiang D. Computational investigation of reactive to nonreactive capture of carbon dioxide by oxygen-containing lewis bases[J]. J Phys Chem A, 2010, 114(43): 11761-11767.

[123] Cox P M, Betts R A, Jones C D, et al. Acceleration of global warming due to carbon-cycle feedbacks in a coupled climate model[J]. Nature, 2000, 408(6809): 184-187.

[124] Choi S, Drese J H, Jones C W. Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources[J]. ChemSusChem, 2009, 2(9): 796-854.

[125] Rochelle G T. Amine scrubbing for CO<sub>2</sub> capture[J]. Science, 2009, 325(5948): 1652-1654.

[126] Zhang X, Zhang X, Dong H, et al. Carbon capture with ionic liquids: overview and progress[J]. Energy Environ Sci, 2012, 5(5): 6668-6681.

- [127] Lei Z, Dai C, Chen B. Gas solubility in ionic liquids[J]. Chem Rev, 2014, 114(2): 1289-1326.
- [128] Cui G, Wang J, Zhang S. Active chemisorption sites in functionalized ionic liquids for carbon capture[J]. Chem Soc Rev, 2016, 45(15): 4307-4339.
- [129] 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<sub>2</sub> from molecular simulation[J]. J Am Chem Soc, 2008, 130(44): 14690-14704.
- [130] Li X, Hou M, Zhang Z, et al. Absorption of CO<sub>2</sub> by ionic liquid/polyethylene glycol mixture and the thermodynamic parameters[J]. Green Chem, 2008, 10(8): 879-884.
- [131] Usman M, Huang H, Li J, et al. Optimization and characterization of an amino acid ionic liquid and polyethylene glycol blend solvent for precombustion CO<sub>2</sub> capture: experiments and model fitting[J]. Ind Eng Chem Res, 2016, 55(46): 12080-12090.
- [132] Guo B S, Jing G H, Zhou Z M. Regeneration performance and absorption/desorption mechanism of tetramethylammonium glycinate aqueous solution for carbon dioxide capture[J]. Int J Green Gas Con, 2015, 34: 31-38.
- [133] Lv B, Jing G, Qian Y, et al. An efficient absorbent of amine-based amino acid-functionalized ionic liquids for CO<sub>2</sub> capture: High capacity and regeneration ability[J]. Chem Eng J, 2016, 289: 212-218.
- [134] Lv B, Xia Y, Shi Y, et al. A novel hydrophilic amino acid ionic liquid [C<sub>2</sub>OHmim][Gly] as aqueous sorbent for CO<sub>2</sub> capture[J]. Int J Green Gas Con, 2016, 46: 1-6.
- [135] Wu Z, Yi Z, Lei W, et al. Kinetics of CO<sub>2</sub> absorption into aqueous 1-ethyl-3-methylimidazolium glycinate solution[J]. Chem Eng J, 2015, 264: 744-752.
- [136] Wu Z, Huang Z, Zhang Y, et al. Kinetics analysis and regeneration performance of 1-butyl-3-methylimidazolium glycinate solutions for CO<sub>2</sub> capture[J]. Chem Eng J, 2016, 295: 64-72.
- [137] Wang X, Akhmedov N G, Duan Y, et al. Amino acid-functionalized ionic liquid solid sorbents for post-combustion carbon capture.[J]. ACS Appl Mater Inter, 2013, 5(17): 8670-8677.
- [138] Wang X, Akhmedov N, Duan Y, et al. Immobilization of amino acid ionic liquids into nanoporous microspheres as robust sorbents for CO<sub>2</sub> capture[J]. J Mater

- Chem A, 2013, 1(9): 2978-2982.
- [139] Huang K, Zhang X, Xu Y, et al. Protic ionic liquids for the selective absorption of H<sub>2</sub>S from CO<sub>2</sub>: Thermodynamic analysis[J]. AIChE J, 2015, 60(12): 4232-4240.
- [140] Yokozeki A, Shiflett M B, Junk C P, et al. Physical and chemical absorptions of carbon dioxide in room-temperature ionic liquids[J]. J Phys Chem B, 2008, 112(51): 16654-16663.
- [141] Zhang J, Jia C, Dong H, et al. A novel dual amino-functionalized cation-tethered ionic liquid for CO<sub>2</sub> capture[J]. Ind Eng Chem Res, 2013, 52(17): 5835-5841.
- [142] Tian S, Hou Y, Wu W, et al. Reversible absorption of CO<sub>2</sub> by diethylenetriamine hydrochloride and ethylene glycol mixtures with high capacity and low viscosity[J]. J Taiwan Inst Chem Eng, 2015, 49: 95-99.
- [143] Shiflett M B, Yokozeki A. Phase behavior of carbon dioxide in ionic liquids: [emim][Acetate], [emim][Trifluoroacetate], and [emim][Acetate]+[emim][Trifluoroacetate] Mixtures[J]. J Chem Eng Data, 2009, 54(1): 108-114.
- [144] Gurkan B, Goodrich B F, Mindrup E M, et al. Molecular design of high capacity, low viscosity, chemically tunable ionic liquids for CO<sub>2</sub> capture[J]. J Phys Chem Lett, 2017, 1(24): 3494-3499.
- [145] Chen F F, Huang K, Zhou Y, et al. Multi-molar absorption of CO<sub>2</sub> by the activation of carboxylate groups in amino acid ionic liquids.[J]. Angew Chem Int Edit, 2016, 128(25): 7282-7286.
- [146] Jou FY, Carroll JJ, Mather AE, Otto FD. Solubility of H<sub>2</sub>S and CO<sub>2</sub> in aqueous methyldiethanolamine solutions[J]. J Chem Eng Data 1993; 38(1): 75-77.
- [147] Raveendran P, Wallen S L. Cooperative C—H—O Hydrogen Bonding in CO<sub>2</sub>-lewis base complexes: Implications for solvation in supercritical CO<sub>2</sub>[J]. J Am Chem Soc, 2002, 124(42): 12590-12599.
- [148] Besnard M, Cabagno M I, Vaca C F, et al. CO<sub>2</sub> in 1-butyl-3-methylimidazolium acetate. 2NMR investigation of chemical reactions.[J]. J Phys Chem A, 2012, 116(20): 4890-4901.
- [149] Dvolaïtzky M, Guyot M, Lagüès M, et al. A structural description of liquid particle dispersions: Ultracentrifugation and small angle neutron scattering studies of microemulsions[J]. J Chem Phys, 1978, 69(7): 3279-3288.
- [150] Haruta M, Kobayashi T, Sano H, et al. Novel gold catalysts for the oxidation of carbon monoxide at a temperature far below 0 ° C[J]. Chem Lett, 1987, 16(2):

405-408.

- [151] Brennführer A, Neumann H, Beller M. Palladium-catalyzed carbonylation reactions of aryl halides and related compounds[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2009, 48(23): 4114-4133.
- [152] Liu Q, Zhang H, Lei A. Oxidative carbonylation reactions: Organometallic compounds (R-M) or hydrocarbons (R-H) as nucleophiles[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2011, 50(46): 10788-10799.
- [153] Cui G K, Zheng J, Luo X Y, et al. Tuning anion-functionalized ionic liquids for improved SO<sub>2</sub> capture[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2013, 125(40): 10814-10818.
- [154] Wang C M, Cui G K, Luo X Y, et al. Highly efficient and reversible SO<sub>2</sub> capture by tunable azole-based ionic liquids through multiple-site chemical absorption[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(31): 11916-11919.
- [155] Huang K, Chen Y L, Zhang X M, et al. SO<sub>2</sub> absorption in acid salt ionic liquids/sulfolane binary mixtures: Experimental study and thermodynamic analysis[J]. *Chem Eng J*, 2014, 237(1): 478-486.
- [156] Huang K, Cai D N, Chen Y L, et al. Thermodynamic validation of 1-alkyl-3-methylimidazolium carboxylates as task-specific ionic liquids for H<sub>2</sub>S absorption[J]. *AIChE J*, 2013, 59(6): 2227-2235.
- [157] Huang K, Zhang X, Xu Y, et al. Protic ionic liquids for the selective absorption of H<sub>2</sub>S from CO<sub>2</sub>: Thermodynamic Analysis[J]. *AIChE J*, 2014, 60(12): 4232-4240.
- [158] Huang K, Zhang X, Hu X, et al. Hydrophobic protic ionic liquids tethered with tertiary amine group for highly efficient and selective absorption of H<sub>2</sub>S from CO<sub>2</sub>[J]. *AIChE J*, 2016, 62(12): 4480-4490.
- [159] Chen K H, Shi G L, Zhou X, et al. Highly efficient nitric oxide capture by azole-based ionic liquids through multiple-site absorption[J]. *Angew Chem Int Edit*, 2016, 128(46): 14576-14580.
- [160] Shiflett M B, Niehaus A M S, Yokozeki A. Separation of N<sub>2</sub>O and CO<sub>2</sub> using room-temperature ionic liquid [bmim][BF<sub>4</sub>][J]. *Sep Sci Technol*, 2012, 115(2): 3478-3487.
- [161] Kumelan J, Álvaro Pérez-Salado Kamps, Tuma D, et al. Solubility of the single gases H<sub>2</sub>, and CO in the ionic liquid [bmim][CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub>][J]. *Fluid Phase Equilibr*, 2007, 260(1): 3-8.
- [162] Gan Q, Zou Y, Rooney D, et al. Theoretical and experimental correlations of gas dissolution, diffusion, and thermodynamic properties in determination of gas

- permeability and selectivity in supported ionic liquid membranes[J]. *Adv Colloid Interfac*, 2011, 164(1): 45-55.
- [163] F. Eckert, A. Klamt, *COSMOtherm*, Version C3.0 Release 16.01; COSMOlogic GmbH & Co. KG, Leverkusen, Germany, 2015
- [164] Eckert F, Klamt A. Fast solvent screening via quantum chemistry: COSMO - RS approach[J]. *AIChE J*, 2002, 48(2): 369-385.
- [165] Jogunola O, Salmi T, Kangas M, et al. Determination of the kinetics and mechanism of methyl formate synthesis in the presence of a homogeneous catalyst[J]. *Chem Eng J*, 2012, 203(203): 469-479.
- [166] Chavan S, Vitillo J G, Groppo E, et al. CO adsorption on CPO-27-Ni coordination polymer: spectroscopic features and interaction energy[J]. *J Phys Chem C*, 2009, 113(8): 3292-3299.
- [167] Bordiga S, Bonino F, Lillerud K P, et al. X-ray absorption spectroscopies: useful tools to understand metallorganic frameworks structure and reactivity[J]. *Chem Soc Rev*, 2010, 39(12): 4885-4927.
- [168] Salvadori J, Balducci E, Zaza S, et al. Microwave-assisted carbonylation and cyclocarbonylation of aryl iodides under ligand free heterogeneous catalysis[J]. *J Org Chem*, 2010, 75(6): 1841-1847.
- [169] Liu J, Chen J, Xia C. A simple and efficient recyclable phosphine-free catalytic system for alkoxycarbonylation and carbonylative Sonogashira coupling reactions of aryl iodides[J]. *J Catal*, 2008, 253(1): 50-56.

## 个人简历

陈凤凤，女，中共党员，汉族，1993年10月15日生，江西赣州人。2014年6月本科毕业于江西师范大学化学专业。2014年9月至2017年6月在江西师范大学化学化工学院有机化学专业修读硕士研究生课程，主要从事离子液体分离气体的研究。硕士期间以第一作者身份（包含导师一作、本人二作）发表SCI论文3篇，还有一篇正在审稿中，申请国家发明专利1项，参加了第五届亚太离子液体会议，并在湖南长沙召开的第十六届青年催化会议上发表口头报告1个。硕士期间于2016年被评为“校三好学生”，获得硕士研究生国家奖学金，2017年获得首届“美丽都昌·王祖祥奖学金”一等奖。

## 在读期间公开发表论文（著）及科研情况

- 1 Duan-Jian Tao,\* **Feng-Feng Chen**, Zi-Qi Tian, Kuan Huang, Shannon M Mahurin, De-en Jiang,\* Sheng Dai\*. Highly Efficient Carbon Monoxide Capture by Carbanion-Functionalized Ionic Liquids through C-site Interaction. *Angewandte Chemie International Edition*, **2017**, 129, 6947-6951. (封底文章, SCI一区)
- 2 **Feng-Feng Chen**<sup>+</sup>, Kuan Huang<sup>+</sup>, Yan Zhou, Zi-Qi Tian, Xiang Zhu, Duan-Jian Tao,\* De-en Jiang, and Sheng Dai\*. Multi-Molar absorption of CO<sub>2</sub> by the activation of carboxylate groups in amino acid ionic liquids. *Angewandte Chemie International Edition*, **2016**, 55, 7166-7170. (SCI一区)
- 3 **Feng-Feng Chen**, Yan Dong, Xiao-Yan Sang, Yan Zhou,\* Duan-Jian Tao\*. Physicochemical properties and CO<sub>2</sub> solubility of tetrabutylphosphonium carboxylate ionic liquids. *Acta Physico-Chimica Sinica*, **2016**, 32 (3), 605-610. (SCI四区)
- 4 Kuan Huang, **Feng-Feng Chen**, Duan-Jian Tao\*, Sheng Dai\*, Ionic Liquids Formulated Hybrid Solvents for CO<sub>2</sub> Capture. *Current Opinion in Environmental Sustainability*, **2017**, 5: 67-73. (SCI二区)
- 5 Wei Huang, Duan-Jian Tao\*, **Feng-Feng Chen**, Wei Hui, Jia Zhu, Yan Zhou, Synthesis of Ditetrahydrofurfuryl Carbonate as a Fuel Additive Catalyzed by Aminopolycarboxylate Ionic Liquids. *Catalysis Letters*, **2017**, 147: 1347-1354. (SCI三区)
- 6 Duan-Jian Tao\*, Yan Dong, Zhi-Jun Cao, **Feng-Feng Chen**, Xiang-Shu Chen, Kuan Huang. Tuning the acidity of sulfonic functionalized ionic liquids for highly efficient and selective synthesis of terpene esters. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2016**, 41, 122-129. (SCI二区)
- 7 Shu Xu, Duan-Jian Tao\*, **Feng-Feng Chen**, Yan Zhou, Xin Zhao, Li-Li Yu, Xiang-Shu Chen, Kuan Huang. Remarkably efficient hydrolysis of cinnamaldehyde to natural benzaldehyde in amino acid ionic liquids. *Korean Journal of Chemical Engineerin*, **2016**, 33, 3374-3380. (SCI四区)

- 8 Duan-Jian Tao,\* Wen-Jing Hu, **Feng-Feng Chen**, Xiang-Shu Chen,\* Xiao-Liang Zhang, and Yan Zhou. Low-viscosity tetramethylguanidinium-based ionic liquids with different phenolate anions: synthesis, characterization, and physical properties. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **2014**, 59, 4031-4038. (SCI三区)
- 9 Duan-Jian Tao,\* Zheng Cheng, **Feng-Feng Chen**, Zhang-Min Li, Na Hu, and Xiang-Shu Chen.\* Synthesis and thermophysical properties of biocompatible cholinium-based amino acid ionic liquids. *Journal of Chemical & Engineering Data*, **2013**, 58, 1542-1548. (SCI三区)
- 10 陶端健, 陈凤凤, 杨振, 张小亮, 吴晶, 董艳, 田琴. 一种离子液体高效催化合成萜烯酯的方法, CN104262141A.
- 11 陈凤凤, 陶端健\*. “激活”羧酸根实现氨基酸离子液体多位点吸收CO<sub>2</sub>. 第十六届青年催化会议, 湖南长沙, 2016年10月.
- 12 Duan-Jian Tao\*, **Feng-Feng Chen**, Yan Zhou. Multi-molar Absorption of CO<sub>2</sub> by the Activation of Carboxylate Group in Amino Acid Ionic Liquids. 第五届亚太离子液体会议, 浙江杭州, 2016年10月.
- 13 **Feng-Feng Chen**, Kuan Huang\*, Duan-Jian Tao\*. Chemical Solvent in Chemical Solvent: A Class of Hybrid Materials for Effective Capture of CO<sub>2</sub>, to be submitted.

## 致 谢

值此论文付梓之际，回忆七年前入学时期的迷茫，人生最美好的青春年华在这里度过，经历过坎坷，获得过荣誉，记得论文发表时的欣喜若狂，感激之情油然而生。

本论文是在陶端健副教授悉心的指导下完成。从本科三年级进入课题组学习，陶老师的敬业以及一丝不苟的精神潜移默化的影响着我，让我学会了对待任何事情都要做到自己力所能及的最完美状态，他对科研的进取精神深深激励着我，使我在科研道路上受到挫折时还仍然继续努力前行，他对待学生的无私奉献精神深深的感染了我，让我学会要懂得感恩。陶老师时时刻刻地关心着我的学习和生活，并且在课题研究中给了诸多方面的帮助和指导，不厌其烦的教我写论文以及锻炼我其他各方面的综合能力，提高我的科研素养和培养我的独立科研能力，还为我的博士申请付出莫大的帮助，正因为有了陶老师的悉心培养和无限的支持，才使我顺利获得华南理工大学的博士生录取资格，让我继续深造，在此向陶老师表示最崇高的敬意！

感谢无机膜材料工程中心主任陈祥树教授，为我们提供了一个良好的学习环境。陈老师刻苦钻研的学术态度、深厚的学术修养和国际化的视野使我受益颇深。陈老师教会我很多做人做事的道理，在此表示诚挚的谢意！感谢杨振老师在我遇到挫折的时候开导我，给予我内心最大的支持，以及他那种豁达的人生态度值得我们每一位研究生去学习。同时也感谢卢章辉、张小亮、朱美华、贾玉帅、刘鑫、胡娜、张飞、桂田、宋智彬、陈岭、韦丽等老师在科研上的指导与帮助！感谢我的本科辅导员古淑荣老师对我的培养以及帮助，她的引导让我建立了正确的人生价值观。此外，感谢分析测试中心周言、袁建军、李金江等老师的耐心测试，让我们能高效高质量的得到各种表征结果。由衷的感谢陈祥树教授和丁秋平教授为我写博士申请的专家推荐信。

感谢南昌大学黄宽老师在气体分离和理论计算上的指导以及帮助。感谢我们的理论计算合作者，美国加州大学河滨分校的江德恩研究员和田子奇博后的支持。另外，对美国橡树岭实验室的戴胜研究员对我们文章的修改提出宝贵意见表示诚挚的感谢。

在硕士研究生三年的学习与生活阶段，得到了程征、李章敏、姚淇露等师兄

师姐的帮助，感谢欧阳凡，吴晶，黄伟，胡文静，陈健民，张主军，周国斌，华雪梅等师兄师姐，董艳、许姝、靳爱玲、杨康康、杨齐凤、杨昆、黄谊平、刘永生、姜君哲、袁晓蕾、李创和文久利等同学的包容以及生活上的帮助，同时还感谢曹志军、惠伟、刘玉梅、赵鑫、张世亮、王玮等师弟师妹在实验过程中的帮助，感谢方秋生、刘伟、黄家翩、刘宏鸣、郭冬冬、赵振光、周怜娣等朋友的鼓励以及支持。感谢他们这三年来对我的爱护、包容和帮助，祝愿他们在以后的人生道路上一帆风顺！

深深感谢我的家人对我的学习的支持与鼓励，他们勤劳的精神一直鼓舞着我前进，使我不怕挫折与困难，他们教会我要脚踏实地做人做事，培养我乐观豁达的心态，因为有了他们的支持、关心与鼓励，我才得以顺利完成学业以及继续深造。

最后向参与本论文答辩、评阅和对本论文提出宝贵意见的所有专家、教授表示崇高的敬意和衷心的感谢！

陈凤凤

2017年6月于师大方荫楼