离子液体吸收氧气及其应用的研究进展

刘佳佳, 许映杰*

绍兴文理学院化学化工学院, 绍兴 312000

*通讯作者, E-mail: xuyj@usx.edu.cn

收稿日期: 2020-01-18; 接受日期: 2020-03-11; 网络版发表日期: 2020-03-30

国家自然科学基金(编号: 21978172)和浙江省自然科学基金(编号: Y18B060014)资助项目

摘要 本文对近年来离子液体(ILs)吸收氧气(O_2)及其在分离、活化 O_2 方面的研究进展进行了系统地论述. 首先, 概述了常规ILs、Co(II)螯合型ILs和ILs支撑液膜(SILMs)吸收分离 O_2 的研究工作, 并着重讨论了阴离子种类和体积大小、阳离子种类和烷基取代基碳链长度等内在因素以及温度和压力等外在因素对ILs吸收 O_2 性能的影响. 其次, 比较了ILs吸收 O_2 、二氧化碳(CO_2)和氮气(N_2)等气体的性能差异, 并结合 $\Delta_{sol}H_m^\circ$ 和 $\Delta_{sol}G_m^\circ$ 等热力学性质对此差异进行了深入分析. 最后, 重点论述了ILs活化 O_2 的机理及其在金属- O_2 电池和一锅氧化级联催化反应中的应用, 并对ILs吸收、分离和活化 O_2 领域的后续研究提出了展望与建议.

关键词 离子液体(ILs), 氧气(O_2), 吸收, 分离, 活化

1 引言

氧气(O_2)是生命体进行呼吸作用的必需气体, 同时它在化工与医疗领域也具有广泛的应用, 例如, 氧化反应^[1-2]、燃料电池^[3-7]、冶金^[8]和医疗抢救^[9]等方面均离不开高纯 O_2 . O_2 主要存在于空气和工业废气等混合气体中, 故通常需要将 O_2 与 CO_2 、CO和 N_2 等混合组分进行分离来获得高纯 O_2 . 因此, 吸收分离 O_2 对化工和医疗等领域具有重要的研究价值与意义.

传统吸收分离 O_2 的方法主要有低温蒸馏^[10]、变压吸附(PSA)^[11]和膜分离^[12-17]. 低温蒸馏主要利用气体的沸点差异进行分离, 由于 O_2 与 N_2 分子大小相近、物理性质相似, 所以通过低温蒸馏分离 O_2 / N_2 具有一定难度; PSA是通过 O_2 与金属的配位作用将 O_2 吸附在金属载体上, 以此实现 O_2 的分离, 该方法操作简单但能

耗高、分离产率低; 膜分离是利用膜对 O_2 、 CO_2 和 N_2 等气体的渗透性差异来高效分离 CO_2 / O_2 、 O_2 / N_2 等混合气体, 但循环使用性能差和工业成本高等不足限制了膜分离的大规模应用. 因此, 需要寻找一种新型、绿色的材料来高效吸收分离 O_2 .

离子液体(ILs)是由有机阳离子与无机或有机阴离子组成的盐, 在室温附近呈现液态, 具有蒸汽压低、热稳定性高、结构可设计性强和循环使用性能优等特点, 可用于高效吸收分离 CO_2 ^[18-30]、CO^[31-36]、 SO_2 ^[37-44]、 NO_x ^[45-49]、 H_2S ^[50-57]和 NH_3 ^[58-62]等气体, 故ILs在吸收分离气体领域的应用引起了研究者的广泛关注. 然而, 由于 O_2 分子无电子对偏移, 这增加了ILs吸收分离 O_2 的难度, 导致ILs吸收分离 O_2 的性能远不如吸收分离酸性或碱性气体的性能. 最近, Tao课题组^[63]研究发现, ILs不仅可吸收分离 O_2 , 还可以对 O_2 进行活化, 从而实现

引用格式: Liu J, Xu Y. Oxygen absorption by ionic liquids and its application. *Sci Sin Chim*, 2020, 50: 476–488, doi: 10.1360/SSC-2020-0011

反应底物在ILs/O₂体系中的原位氧化并催化氧化反应的进行, 这增加了ILs吸收O₂的应用范围与研究价值. 因此, 本文对ILs吸收O₂及其应用的研究进展进行了归纳与评述.

2 常规ILs物理吸收O₂

常规ILs通常指阳离子为季铵、烷基咪唑或烷基吡啶等, 阴离子为[BF₄]⁻、[Tf₂N]⁻或[PF₆]⁻等的室温熔融盐(结构见图1), 可用于吸收CO₂^[18~20]、NH₃^[58,59]和H₂^[64~65]等气体. 与醇胺^[66]、丁醇^[67,68]等传统的气体吸收剂相比, ILs具有吸收性能高、性质稳定和毒害小等优点. 现对常规ILs吸收O₂的研究进展进行归纳总结, 并与常规ILs吸收CO₂、N₂和H₂等气体的性能进行比较.

2.1 常规ILs吸收O₂性能及影响因素

2002年, Anthony等^[69]首次报道了283.2~323.2 K和1.0~13.0 bar时, O₂在[Bmim][PF₆]⁻中的溶解度, 并比较了O₂与CO₂、CH₄等气体在[Bmim][PF₆]⁻中的溶解性能. 结果显示, 压力对[Bmim][PF₆]⁻吸收O₂的容量有很大影响: 当323.2 K和1.0 bar时, O₂在[Bmim][PF₆]⁻中的溶解度仅为 4.8×10^{-4} mol O₂·(mol IL)⁻¹, 而当压力升至12.0 bar时, O₂的溶解度增加到 8.4×10^{-3} mol O₂·(mol IL)⁻¹. 实验结果还表明, 相同条件时, O₂、CO₂、CH₄、C₂H₄和C₂H₆在[Bmim][PF₆]⁻中的亨利常数大小顺序为: O₂>>CH₄>C₂H₆>C₂H₄>CO₂ (亨利常数越大, 溶解度越小). 上述结果引起了研究者的兴趣, Maurer课题组^[70]、Costa Gomes课题组^[71]和Prausnitz课题组^[72]通过实验测定了O₂在[Bmim][PF₆]⁻中的溶解度(见表1). Shah等^[73]还采用蒙特卡罗模拟(Monte Carlo Simulations)研究了温度对O₂在[Bmim][PF₆]⁻中的溶解度影响, 结果表明O₂的溶解度随温度升高而略有降低. 另外, 通过分析表1的数据发现, O₂在常规ILs中的溶解度主要受温度和压力等外因的影响, 一般而言, O₂的溶解度随压力升高而增加, 随温度升高而降低. 然而, Anthony等^[70]和Prausnitz课题组^[72]却发现温度升高有利于[Bmim][PF₆]⁻溶解O₂, 这归因于实验装置和方法的不同. 实验装置与方法的差异也增加了O₂溶解度测定的误差. 例如, 当323.2 K和0.9 bar时, Prausnitz课题组^[72]、Husson-Borg等^[74]和Jacquemin等^[75]测得O₂在[Bmim][BF₄]⁻

中的溶解度分别为 5.7×10^{-3} 、 2.3×10^{-3} 和 5.8×10^{-4} mol O₂·(mol IL)⁻¹. 因此, 后续研究者不仅需要开展更多工作对已有实验结果进行验证, 而且还要对阴阳离子结构对ILs吸收O₂性能的影响及规律进行深入研究与总结.

阴离子对ILs吸收O₂性能的影响具体表现为阴离子种类、体积大小以及氟原子数目的影响. Bahadur等^[76]为考察阴离子种类对O₂溶解性能的影响, 测得O₂在[Bmim][MeSO₄]⁻和[Bmim][Tf₂N]⁻中的溶解度(表1)大小顺序为: [Bmim][MeSO₄]⁻>[Bmim][Tf₂N]⁻. 此外, Prausnitz课题组^[72]选取了[Emim][Tf₂N]⁻、[Bmim][PF₆]⁻和[Bmim][BF₄]⁻吸收O₂(表1). 结果显示, O₂在这3种常规ILs中的溶解度大小顺序为: [Emim][Tf₂N]⁻>[Bmim][PF₆]⁻>[Bmim][BF₄]⁻, 表明O₂的溶解度随阴离子体积增加而增加. 通过比较表1中的溶解度数据还发现, 阳离子为[Bmim]⁺的含氟ILs吸收O₂性能大小顺序为: [Bmim][CF₃CF₂CF₂COO]⁻>[Bmim][Tf₂N]⁻>[Bmim][PF₆]⁻>[Bmim][BF₄]⁻, 表明阴离子的氟原子数目增加有利于O₂溶解.

常规ILs吸收O₂的性能不仅受阴离子结构的影响, 还取决于阳离子的种类和烷基取代基碳链长度. 为探究阳离子种类对常规ILs吸收O₂性能的影响, 本文作图比较了O₂在[MOA][Tf₂N]⁻^[76]、[MeBu₃N][Tf₂N]⁻^[77]、[MeBupyr]⁺[Tf₂N]⁻^[77]、[Bmim][Tf₂N]⁻^[76]和[Hmpy]⁺[Tf₂N]⁻^[78] 5种ILs中的溶解度(图2), 溶解度大小顺序为: [Hmpy]⁺[Tf₂N]⁻>[MOA]⁺[Tf₂N]⁻>[MeBu₃N]⁺[Tf₂N]⁻>[MeBupyr]⁺[Tf₂N]⁻>[Bmim][Tf₂N]⁻, 即阳离子种类对O₂的溶解度影响大小为: 吡啶阳离子>季铵阳离子>吡咯阳离子>咪唑阳离子. 另外, Kumelan等^[79]研究发现, 333.2 K和15.0 bar时, O₂在[Hmim][Tf₂N]⁻中的溶解度为 2.4×10^{-2} mol O₂·(mol IL)⁻¹, 高于O₂在[Bmim][Tf₂N]⁻中的溶解度(1.7×10^{-3} mol O₂·(mol IL)⁻¹)^[77], 这表明阳离子烷基取代基的碳链长度增加可提高O₂的溶解性能. 此外, Zhao等^[83]通过采用密度泛函理论(DFT)计算[Bmim]⁺、[CF₃CF₂CF₂COO]⁻和[Bmim][CF₃CF₂CF₂COO]⁻与气体的相互作用来预测ILs吸收气体的性能. 结果表明, [Bmim]⁺和[Bmim][CF₃CF₂CF₂COO]⁻与气体的相互作用增加有利于ILs吸收气体, 故ILs与气体的相互作用也对其吸收性能存在一定影响.

为进一步分析常规ILs吸收O₂性能的差异, 研究者通常采用亨利定律(Henry's law)来关联O₂在ILs中的溶

<https://engine.scichina.com/doi/10.1360/SSC-2020-0011>

表 1 O₂在ILs中的溶解度Table 1 The solubility of O₂ in ILs

ILs	Pressure (bar)	Temperature (K)	Solubility (mol O ₂ ·(mol IL) ⁻¹)	Ref.
[Bmim][PF ₆]	1.0	298.2	2.9×10 ⁻⁴	[69]
[Bmim][PF ₆]	1.0	323.2	4.8×10 ⁻⁴	[69]
[Bmim][PF ₆]	12.0	323.2	8.4×10 ⁻³	[69]
[Bmim][PF ₆]	11.6	313.2	6.4×10 ⁻³	[70]
[Bmim][PF ₆]	0.9	323.2	7.6×10 ⁻⁴	[71]
[Bmim][PF ₆]	0.8	293.0	9.7×10 ⁻⁴	[71]
[Bmim][PF ₆]	15.6	314.2	8.0×10 ⁻³	[72]
[Bmim][PF ₆]	15.8	324.2	9.0×10 ⁻³	[72]
[Bmim][BF ₄]	0.9	323.2	5.7×10 ⁻³	[72]
[Bmim][BF ₄]	0.9	323.2	2.3×10 ⁻³	[74]
[Bmim][BF ₄]	0.9	334.3	2.9×10 ⁻³	[74]
[Bmim][BF ₄]	0.9	323.2	5.8×10 ⁻⁴	[75]
[Bmim][BF ₄]	0.8	293.2	6.4×10 ⁻⁴	[75]
[Emim][Tf ₂ N]	11.9	314.0	1.7×10 ⁻²	[72]
[Emim][Tf ₂ N]	22.0	313.6	3.0×10 ⁻²	[72]
[Bmim][MeSO ₄]	4.0	313.1	1.1×10 ⁻²	[76]
[MOA][Tf ₂ N]	4.0	313.2	1.3×10 ⁻²	[76]
[Bmim][Tf ₂ N]	2.5	298.2	1.7×10 ⁻³	[76]
[MeBu ₃ N][Tf ₂ N]	2.5	298.2	2.9×10 ⁻³	[77]
[MeBuPyrr][Tf ₂ N]	2.5	298.2	1.4×10 ⁻³	[77]
[Hmpy][Tf ₂ N]	2.5	298.2	1.1×10 ⁻³	[78]
[Hmim][Tf ₂ N]	16.2	293.3	2.9×10 ⁻²	[79]
[Bmim][CF ₃ CF ₂ CF ₂ COO]	22.8	313.2	9.0×10 ⁻²	[80]
[MDEA][Cl]	19.5	323.2	9.2×10 ⁻²	[81]
[Hmim][eFAP]	10.9	312.9	2.8×10 ⁻²	[82]

图 2 阳离子对O₂溶解能力的影响($T=323.2$ K) [76–78]Figure 2 Effect of cations on the solubility of O₂ ($T=323.2$ K) [76–78].

2.2 常规ILs吸收O₂和CO₂等气体的性能比较

常规ILs对O₂、CO₂、N₂和H₂等气体均有一定的溶解能力, 因此ILs对不同气体的溶解性能差异引起了研究者的兴趣与关注. 本文作图比较了[Bmim][CF₃CF₂CF₂COO]^[80]、[Hmpy][Tf₂N]^[78]、[MDEA][Cl]^[81]和[P₆₆₆₁₄][TMPP]^[84]吸收O₂、CO₂和N₂等气体的性能(图3). 从图3可以看出, [Bmim][CF₃CF₂CF₂COO]与[Hmpy][Tf₂N]吸收CO₂的性能远高于吸收O₂和N₂等中性气体的性能, 故常规ILs对CO₂/O₂和CO₂/N₂等混合气体具有一定分离潜力. 例如, 当1.0 bar和323.2 K时, [Hmim][eFAP]对CO₂/O₂的选择性为15^[82]; 当1.0 bar和

表 2 298.15 K和1.0 bar时不同气体在常规ILs中的热力学性质

Table 2 Thermodynamic properties of various gases in conventional ILs at 298.2 K and 1.0 bar

ILs	gas	$\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}^{\circ}$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta_{\text{sol}}S_{\text{m}}^{\circ}$ (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	$\Delta_{\text{sol}}G_{\text{m}}^{\circ}$ (kJ mol ⁻¹)	Ref.
[Bmim][PF ₆]	O ₂	0.16	-51.3	15.47	[70]
[Bmim][BF ₄]	O ₂	2.23	-68.1	17.91	[75]
[MeBupyrr][Tf ₂ N]	O ₂	13.1	43.5	—	[77]
[MeBu ₃ N][Tf ₂ N]	O ₂	5.0	16.6	—	[77]
[Hmim][Tf ₂ N]	O ₂	-2.13	-53.2	13.72	[79]
[Hmpy][Tf ₂ N]	O ₂	-5.8	-19.1	—	[78]
	C ₂ H ₄	-12.1	-38.5	—	[78]
	C ₂ H ₆	-11.5	-36.3	—	[78]
	CH ₄	-5.6	-17.7	—	[78]
	O ₂	-2.67	-45.48	10.89	[80]
[Bmim][CF ₃ CF ₂ CF ₂ COO]	CO ₂	-12.79	-66.38	7.00	[80]
	N ₂	-3.29	-45.92	10.40	[80]
	H ₂	-3.30	-51.69	12.11	[80]
	O ₂	-4.24	-56.72	12.67	[81]
	CO	-5.32	-62.41	13.29	[81]
[MDEA][Cl]	N ₂	-67.27	-254.24	8.53	[81]
	H ₂	-42.55	-187.98	13.50	[81]

308.2 K时, [Emim][Tf₂N]对CO₂/O₂的选择性为32^[85]. 从图3还可以看出, 常规ILs吸收O₂、H₂、N₂和Kr等中性气体的性能差异较小. Afzal等^[84,86]测得, 当1.0 bar和298.2 K时, [P₆₆₆₁₄][TMPP]和[Bmim][Ac]对Kr/O₂的选择性均为3.1, 远低于相近条件下[Hmim][eFAP]^[82]和[Emim][Tf₂N]^[85]对CO₂/O₂的选择性, 故常规ILs难以高效分离Kr/O₂和O₂/N₂等中性混合气体.

综上所述, 常规ILs主要通过物理作用吸收O₂, 其吸收O₂的性能取决于温度和压力等外因以及阴离子种类和体积大小、阳离子种类和烷基取代基碳链长度等内因, 压力升高、阴离子体积增加和阳离子烷基取代基碳链长度增加均可提高常规ILs吸收O₂的性能, 并且常规ILs还可用于CO₂/O₂等混合气体的分离. 总体而言, 常规ILs吸收分离O₂的性能仍需进一步提高, 故需要开发新型的功能化ILs来高效吸收分离O₂.

3 Co (II)螯合型ILs化学吸收O₂

金属螯合型ILs通常指ILs与金属通过配位作用结合形成的功能化ILs^[87]. 相关研究表明, 金属螯合型ILs

可用于高效吸收CO^[33,35]和CO₂^[88~90]等气体. 例如, [Hmim][Cl]/CuCl (1:0.75)在273.2 K和20.0 bar时吸收CO的容量为0.361 mol CO·(mol IL)⁻¹, 远高于[Hmim][Cl]在相同条件下的吸收容量(0.058 mol CO·(mol IL)⁻¹)^[33], 这是源于Cu (I)与CO的配位作用可用于提高ILs吸收CO的性能, 同时也为金属螯合型ILs用于化学吸收O₂提供了思路. 目前, 采用Co (II)螯合型ILs化学吸收O₂已逐渐成为了气体吸收领域的研究热点之一.

2015年, Kohn等^[91]首次采用Co(II)(COO)₂·(H₂O)₄、HisCH₃(HCl)₂和Im以1.0: 2.1: 4.0的摩尔比合成了Co (II)螯合型IL([Co₂(HisCH₃)₄Im][Tf₂N]₄)用于吸收O₂. 实验结果表明, [Co₂(HisCH₃)₄Im][Tf₂N]₄在298 K和0.9 bar时的吸收O₂容量为0.2378 mol O₂·(mol IL)⁻¹, 与323.2 K和1.0 bar时O₂在[Bmim][PF₆]₂中的溶解度(4.8×10⁻⁴ mol O₂·(mol IL)⁻¹)相比约提高了495.4倍, Kohn等^[91]将高吸收容量归因于Co (II)与O₂的化学相互作用, 但并未采用红外吸收光谱(IR)和核磁共振氢谱(¹H NMR)等谱学手段进行证明. 上述结果引起了研究者的重视, Zheng等^[92]合成了11种新型ILs(结构见图1)用于化学吸收O₂. 其中, 当298.2 K和1.0 bar时,

图3 不同气体在常规ILs中的亨利常数. (a) [Bmim][CF₃CF₂CF₂COO]^[80]; (b) [Hmpy][Tf₂N]^[78]; (c) [MDEA][Cl]^[81]; (d) [P₆₆₆₁₄]-[TMPP]^[84]

Figure 3 Comparison of Henry's constants of different gases in conventional ILs. (a) [Bmim][CF₃CF₂CF₂COO]^[81]; (b) [Hmpy][Tf₂N]^[78]; (c) [MDEA][Cl]^[82]; (d) [P₆₆₆₁₄][TMPP]^[84].

[P₂₂₂₅]₂[NmGly][Tf₂N][Co(salen)]吸收O₂容量为0.2092 mol O₂·(mol IL)⁻¹ (6.24 mg O₂·(g IL)⁻¹), 高于其余10种Co (II)螯合型ILs的吸收容量(表3). 从表3可以看出, 当阴离子相同时, 减小阳离子的烷基取代基碳链长度有利于ILs吸收O₂; 阳离子相同时, 阴离子种类与ILs吸收O₂的性能紧密相关. 为进一步考察阴离子种类对吸收性能的影响, Matsuoka等^[93]设计了[P₆₆₆₁₄]₂-[NmGly]₂[Co(salen)]和[P₆₆₆₁₄]₂[NmGly][Tf₂N][Co(salen)]来化学吸收O₂. 结果表明, 当303.2 K和1.0 bar时, [P₆₆₆₁₄]₂[NmGly]₂[Co(salen)]和[P₆₆₆₁₄]₂[NmGly][Tf₂N][Co(salen)]的吸收容量分别为1.0269 mol O₂·(mol IL)⁻¹和0.4881 mol O₂·(mol IL)⁻¹, 二者比值约为2:1. 为此, Matsuoka等^[93]提出了[P₆₆₆₁₄]₂[NmGly]₂[Co(salen)]和[P₆₆₆₁₄]₂[NmGly][Tf₂N][Co(salen)]吸收O₂的机理, 如图4所示.

相关研究表明, 配体与Co(salen)的配位强度随配体供体数(DN)增加而增加, 故O₂、[P₆₆₆₁₄]₂[NmGly]以及[P₆₆₆₁₄]₂[Tf₂N]与Co(salen)的配位强度大小顺序为: O₂>[P₆₆₆₁₄]₂[NmGly]>[P₆₆₆₁₄]₂[Tf₂N]^[94]. 从图4可知,

[P₆₆₆₁₄]₂[NmGly]₂[Co(salen)]、[P₆₆₆₁₄]₂[NmGly][Tf₂N]-[Co(salen)]与O₂分别以1:1、2:1的摩尔比结合, 具体过程如下: (a₁)、(b₁)为ILs的自身解离, 由于[P₆₆₆₁₄]₂-[NmGly]、[P₆₆₆₁₄]₂[Tf₂N]与Co(salen)的配位强度存在差异, 所以[P₆₆₆₁₄]₂[NmGly][Tf₂N][Co(salen)]易于解离, 而[P₆₆₆₁₄]₂[NmGly]₂[Co(salen)]却不易解离; (a₂)、(b₂)为ILs吸收O₂的过程, O₂与Co(salen)的配位强度大于[P₆₆₆₁₄]₂[NmGly]和[P₆₆₆₁₄]₂[Tf₂N], 故(a₂)与(b₂)均容易进行; (a₃)、(b₃)为ILs吸收O₂的终止过程, 由于[P₆₆₆₁₄]₂-[NmGly]₂[Co(salen)]难以自身解离, 故(a₃)几乎不发生, 导致ILs吸收O₂的反应停留在(a₂)过程, 而[P₆₆₆₁₄]₂-[NmGly][Tf₂N][Co(salen)]易于解离, 故(b₃)易于进行. 因此, [P₆₆₆₁₄]₂[NmGly]₂[Co(salen)]和[P₆₆₆₁₄]₂[NmGly][Tf₂N][Co(salen)]吸收O₂容量的比值约为2:1. 在此基础上, Matsuoka等^[94]还进一步探究了ILs结构对[P₆₆₆₁₄]₂[NmGly]₂[Co(salen)]和[P₆₆₆₁₄]₂[NmGly][Tf₂N]-[Co(salen)]吸收O₂速率的影响. 结果表明, ILs的黏度随着ILs分子间的氢键强度和阳离子的烷基取代基碳链长度增加而增加, 这不利于O₂传质并降低了ILs吸收O₂

表 3 O_2 在Co (II)螯合型ILs中的溶解度Table 3 The solubility of O_2 in Co (II) chelated ILs

ILs	Pressure (bar)	Temperature (K)	Solubility mol $O_2 \cdot (mol\ IL)^{-1}$	Solubility mg $O_2 \cdot (g\ IL)^{-1}$	Ref.
$[Co_2(HisCH_3)_4Im][Tf_2N]_4$	0.9	298.2	0.2378	0.38	[91]
$[P_{2225}]_2[NmGly]_2[Co(salen)]$	1.0	298.2	0.0452	1.64	[92]
$[P_{2225}]_2[NmGly][Tf_2N][Co(salen)]$	1.0	298.2	0.2092	6.24	[92]
$[P_{2225}]_2[Tf_2N]_2[Co(salen)]$	1.0	298.2	0.0513	1.30	[92]
$[P_{2228}]_2[NmGly][Tf_2N][Co(salen)]$	1.0	298.2	0.1616	4.47	[92]
$[P_{2228}]_2[Tf_2N]_2[Co(salen)]$	1.0	298.2	0.1189	2.82	[92]
$[P_{4445}]_2[NmGly]_2[Co(salen)]$	1.0	298.2	0.0846	2.58	[92]
$[P_{4445}]_2[NmGly][Tf_2N][Co(salen)]$	1.0	298.2	0.1644	4.24	[92]
$[P_{4445}]_2[Tf_2N]_2[Co(salen)]$	1.0	298.2	0.0161	0.36	[92]
$[P_{66614}]_2[NmGly]_2[Co(salen)]$	1.0	298.2	0.2627	5.77	[92]
$[P_{66614}]_2[NmGly][Tf_2N][Co(salen)]$	1.0	298.2	0.2087	4.05	[92]
$[P_{66614}]_2[Tf_2N]_2[Co(salen)]$	1.0	298.2	0.1036	1.80	[92]
$[P_{66614}]_2[NmGly]_2[Co(salen)]$	1.0	303.2	1.0269	22.56	[93]
$[P_{66614}]_2[NmGly][Tf_2N][Co(salen)]$	1.0	303.2	0.4881	9.47	[93]

图 4 Co (II)螯合型ILs吸收 O_2 的机理^[93]

Figure 4 Mechanism of absorbing oxygen by Co (II) chelated ILs [93].

的速率。

总体而言, Co(II)螯合型ILs通过Co(II)与 O_2 的配位作用化学吸收 O_2 , 且吸收 O_2 的性能远高于常规ILs。

Co(II)螯合型ILs吸收 O_2 的性能受阴离子与Co (salen)的配位强度、分子间氢键强度和阳离子烷基取代基碳链长度的影响, 阴离子与Co (salen)的配位强度减小、

分子间的氢键强度和阳离子的烷基取代基碳链长度减小有利于Co(II)螯合型ILs吸收O₂。此外, Co(II)螯合型ILs的循环使用性能优异, 经5次吸收/解吸循环后, 吸收O₂性能未发生明显下降。因此, 金属螯合型ILs在吸收O₂方面具有巨大的应用前景。

4 离子液体支撑液膜(SILMs)分离O₂

传统膜分离主要涉及致密有机聚合物膜^[12,13]、陶瓷膜^[14,15]和有机溶剂支撑液膜分离^[16,17]。其中, 致密有机聚合物膜对O₂的选择性和渗透性较差, 难以实现O₂的高效分离; 陶瓷膜分离的操作温度高, 增加了工业应用的成本; 有机溶剂支撑液膜可高效分离O₂, 但有机溶剂易挥发、易降解的特点降低了其循环使用性能。SILMs通常由PTFE和PVDF等膜材料浸渍于ILs中获得。与聚合物膜、陶瓷膜和有机溶剂支撑液膜相比, SILMs具有分离性能高、稳定性好和循环使用性能等优点, 而且比低温蒸馏^[10]和PSA^[11]等传统分离方法更为环保、高效。近年来, 采用SILMs分离O₂已逐步成为研究热点。

Matsuoka等^[93]和Kohno等^[91]分别采用[P₆₆₆₁₄]₂[NmGly]₂[Co(salen)]、[P₆₆₆₁₄]₂[NmGly][Tf₂N][Co(salen)]和[Co₂(HisCH₃)₄Im][Tf₂N]₄制备了SILMs来分离O₂/N₂, 并比较了ILs种类对SILM分离性能的影响。实验结果显示, 当298.2 K和0.9 bar时, 含[Co₂(HisCH₃)₄Im][Tf₂N]₄的SILM对O₂/N₂的选择性为26; 当303.2 K和1.0 bar时, 含[P₆₆₆₁₄]₂[NmGly]₂[Co(salen)]和[P₆₆₆₁₄]₂[NmGly][Tf₂N][Co(salen)]的SILM对O₂/N₂的选择性分别为7和4, 这表明ILs种类会对SILMs分离O₂/N₂的性能产生很大的影响。此外, 含[Co₂(HisCH₃)₄Im][Tf₂N]₄的SILM具有良好的循环使用性能, 经5次循环, 其分离O₂/N₂的性能未发生明显降低。此外, 由于[Emim][Tf₂N]吸收CO₂的性能远高于O₂, Ramli等^[95]利用[Emim][Tf₂N]制备SILM用于分离CO₂/O₂。结果表明, 当303.2 K和1.0 bar时, 由[Emim][Tf₂N]制备的SILM对CO₂/O₂选择性为74.4, 远高于含Co(II)螯合型ILs的SILMs对O₂/N₂的选择性。

一般而言, SILMs分离O₂的性能取决于ILs种类, 但也需考虑共存组分对气体选择性的影响。Hert等^[96]研究表明, CO₂可以提高O₂在[Hmim][Tf₂N]中的溶解度并降低CO₂/O₂的选择性, 这为采用ILs或SILMs吸收

分离CO₂/O₂和O₂/N₂等混合气体增加了难度, 故现阶段仍需开发选择性更高、循环使用性能更佳的SILMs来高效分离O₂。

5 ILs活化O₂及其应用

超氧自由基(O₂⁻)是一种活性中间体, 可通过O₂与碳纳米管、金属-有机骨架(MOFs)和金属催化剂等材料的相互作用或在电化学还原O₂而获得^[97-100]。最近研究发现, 含金属功能化ILs可以直接活化O₂并获得O₂⁻^[63], 已被应用于一锅氧化级联催化反应来提升反应性能; 此外, ILs还能稳定金属-O₂电池中生成的O₂⁻, 因此ILs作为新型电解质被广泛应用于金属-O₂电池来提高电池容量和使用性能^[101-103]。下面, 将对ILs活化O₂、稳定O₂⁻及其相关应用研究进展进行论述。

5.1 ILs稳定O₂⁻在金属-O₂电池中的应用

金属-O₂电池通常由Li或Na等活泼金属、O₂以及电解质组成, 其电池容量与电解质的性质紧密相关^[104]。传统金属-O₂电池主要采用DMSO或DMF等非质子有机溶剂作为电解质来稳定O₂的还原产物O₂⁻, 但非质子有机溶剂存在挥发性强、电导率低、稳定O₂⁻能力弱和溶解O₂性能差等不足, 这降低了金属-O₂电池的性能^[105]。与非质子有机溶剂相比, ILs具有热稳定性高、导电性强、稳定O₂⁻能力强以及吸收O₂性能佳等特点^[4,106-107]。因此, 采用ILs作为金属-O₂电池的新型电解质来稳定O₂⁻引起了人们的广泛关注, 已取得一定进展。

1991年, Carter等^[108]首次采用[Emim][Cl]/AlCl₃作为电解质用于电化学还原O₂, 并探究了O₂⁻在[Emim][Cl]/AlCl₃中的稳定性。结果显示, 由于[Emim][Cl]/AlCl₃与O₂⁻之间存在相互作用, 不利于还原产物O₂⁻的稳定。为了厘清ILs稳定O₂⁻的作用机制, AlNashef等^[109]和Katayama等^[110]采用量子化学计算研究了[Bmim]⁺、[BMmim]⁺和[Emim]⁺的电荷分布, 并考察了咪唑阳离子结构和电荷分布对ILs稳定O₂⁻能力的影响。结果表明, 上述3种咪唑型ILs阳离子中的C原子均显正电性, 且C原子正电性的增加有利于接受O₂⁻亲核进攻, 从而降低了O₂⁻在ILs中的稳定性。此外, Islam等^[111]采用紫外-可见光谱和核磁共振波谱等谱学手段证实了O₂⁻与咪唑阳离子之间存在着离子对作用力,

且随着离子对作用力增强, O_2^- 的稳定性以及金属- O_2 电池的性能也随之降低, 这与Barnes等^[112]从定量模拟获得的结果相一致. 因此, 为了筛选更合适的ILs来稳定 O_2^- 并提升金属- O_2 电池性能, MacFarlane等^[113]和Buzzeo等^[3]分别采用 $[\text{MeBupyrr}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 和 $[\text{N}_{2226}][\text{Tf}_2\text{N}]$ 作为金属- O_2 电池的电解质, 并重点考察了ILs对 O_2^- 的稳定作用, 发现 O_2^- 与 $[\text{MeBupyrr}]^+$ 和 $[\text{N}_{2226}]^+$ 之间明显无离子对作用力, 且 $[\text{MeBupyrr}]^+$ 和 $[\text{N}_{2226}]^+$ 稳定 O_2^- 的能力远优于 $[\text{Bmim}]^+$ 和 $[\text{Emim}]^+$ 等咪唑阳离子, 这表明吡咯型和季铵型等非芳香性阳离子的ILs在金属- O_2 电池中的应用前景远大于咪唑型等芳香性阳离子的ILs. 随着研究的深入, 学者们发现ILs稳定 O_2^- 的能力不仅受阳离子与 O_2^- 的相互作用影响, 而且还与介质中 H^+ 密切相关^[114-115]. 例如, Pozo-Gonzalo等^[116-117]选取 $[\text{P}_{66614}][\text{Cl}]$ 作为电解质, 探究了 H^+ 浓度对ILs稳定 O_2^- 能力的影响. 结果表明, $[\text{P}_{66614}][\text{Cl}]$ 稳定 O_2^- 的能力随介质中 H^+ 浓度增加而降低, 这归因于 O_2^- 与 H^+ 易发生酸碱中和反应而消耗活性中间体. 由此可知, 尽管质子型ILs吸收 O_2 性能高于非质子型ILs, 但由于其活泼氢与 O_2^- 之间的相互作用会削弱其稳定 O_2^- 的能力, 使得质子型ILs在金属- O_2 电池中的应用前景远不如非质子型吡咯或季铵等ILs^[5,105,118-120].

综上所述, ILs作为新型电解质被广泛应用于金属- O_2 电池, 其虽然没有直接参与 O_2 的活化, 但是对于稳定 O_2 的还原产物 O_2^- 和提升电池性能起到了关键的作用, 相当于间接参与了 O_2 的活化. ILs稳定 O_2^- 的能力主要取决于其阳离子与 O_2^- 之间的离子对作用力强度以及介质中 H^+ 浓度, 增加阳离子与 O_2^- 的离子对作用力以及介质中 H^+ 浓度, 均不利于 O_2^- 在ILs中的稳定, 并最终导致金属- O_2 电池性能的下降. 目前, 吡咯或季铵等非质子型ILs在金属- O_2 电池中显示出了良好的应用前景, 设计合成吸收 O_2 性能佳和稳定 O_2^- 能力强的新型ILs应用于金属- O_2 电池仍是该方向的研究重点与热点.

5.2 ILs活化 O_2 及其在一锅氧化级联催化反应中的应用

ILs不仅可以作为电解质来稳定 O_2^- 并提升金属- O_2 电池性能, 而且作为催化剂能直接活化 O_2 生成 O_2^- , 已引起了研究者的广泛关注. 例如, Song等^[63]合成了一系列含钼酸阴离子的ILs(Mo-ILs)用于吸收 O_2 , 研究

发现Mo-ILs吸收 O_2 的同时还可以实现对 O_2 的活化, 且温度升高有利于Mo-ILs活化 O_2 . 现对Mo-ILs活化 O_2 的机理及其在一锅氧化级联催化反应中的应用进行简要阐述.

Song等^[63]分别在298.2 K和343.2 K时采用核磁共振氢谱(^1H NMR)、核磁共振碳谱(^{13}C NMR)和拉曼(Raman)光谱等谱学手段对 $[\text{Bmim}]_2[\text{MoO}_4]$ 、 $[\text{BMmim}]_2[\text{MoO}_4]$ 、 $[\text{N}_{2222}]_2[\text{MoO}_4]$ 和 $[\text{Bpy}]_2[\text{MoO}_4]$ 进行了表征. 结果显示, 温度升高时, $[\text{Bmim}]_2[\text{MoO}_4]$ 的 ^1H NMR在10 ppm处的C2-H吸收峰发生明显减小, 同时其 ^{13}C NMR在32、36、49、123和124 ppm处均产生了新的吸收峰, 而且Raman光谱中的Mo-O吸收峰从 890 cm^{-1} 处蓝移到 950 cm^{-1} 处, 证明升高温度可实现 $[\text{Bmim}]^+$ 与 $[\text{MoO}_4]^{2-}$ 之间的质子转移, 并形成*N*-杂环卡宾化合物($[\text{Bmim}][\text{Bmim-H}][\text{HMoO}_4]$). 实验结果还显示, $[\text{BMmim}]_2[\text{MoO}_4]$ 、 $[\text{N}_{2222}]_2[\text{MoO}_4]$ 和 $[\text{Bpy}]_2[\text{MoO}_4]$ 的阴、阳离子之间并未发生质子迁移, 故 $[\text{Bmim}]^+$ 中的C2-H是发生质子迁移的关键因素. 为进一步解释ILs活化 O_2 的机理, Song等^[63]开展了自由基清除实验, 并结合电子顺磁共振(EPR)光谱对 $[\text{Bmim}]_2[\text{MoO}_4]/\text{O}_2$ 体系进行表征. 结果表明, 吸收过程中有 O_2^- 的生成, 作者认为这是由于 $[\text{Bmim}]_2[\text{MoO}_4]$ 发生质子迁移后生成的 $[\text{BmimH}]^+$ 最高占据轨道能级与 O_2 的最低未占轨道能级相近, 促进了电子转移并导致 O_2^- 的生成.

Mo-ILs活化 O_2 机理结果表明^[63], Mo-ILs吸收 O_2 后形成的Mo-ILs/ O_2 体系中存在 O_2^- , 这对氧化反应具有一定催化性能. 为了证实ILs活化 O_2 机理, Song等^[63]选用 $[\text{Bmim}]_2[\text{MoO}_4]$ 、 $[\text{N}_{2222}]_2[\text{MoO}_4]$ 、 $[\text{Bpy}]_2[\text{MoO}_4]$ 、 $[\text{Hmim}]_2[\text{MoO}_4]$ 和 $[\text{Omim}]_2[\text{MoO}_4]$ 来探究Mo-ILs/ O_2 体系对一锅氧化级联催化反应的催化性能的影响(表4). 从表4可以看出, 阳离子种类对Mo-ILs的催化性能影响大小为: 咪唑阳离子>>季铵阳离子>吡啶阳离子, 且 $[\text{Bmim}]_2[\text{MoO}_4]$ 的催化性能远优于 $[\text{BMmim}]_2[\text{MoO}_4]$, 表明Mo-ILs的催化性能取决于咪唑阳离子中的C2-H, 这与光谱表征的结果完全一致. 从表4还可以看出, Mo-ILs的催化性能随阳离子烷基取代基的碳链长度增加而略有减小. 此外, Song等^[63]还考察了 $[\text{Bmim}]_2[\text{MoO}_4]$ 催化其他一锅氧化级联反应的性能, 结果显示, $[\text{Bmim}]_2[\text{MoO}_4]$ 可高效催化亚胺与苯甲酸苄酯的一步合成. 因此, ILs活化 O_2 的研究在有机合成中显示出重要意义.

表 4 ILs 的催化性能

Table 4 Catalytic performance of ILs

ILs	Yield % of 5a	Ref.
[Bmim] ₂ [MoO ₄]	98	[63]
[Hmim] ₂ [MoO ₄]	92	[63]
[Omim] ₂ [MoO ₄]	90	[63]
[N ₂₂₂₂] ₂ [MoO ₄]	13	[63]
[Bpy] ₂ [MoO ₄]	4	[63]
[BMim] ₂ [MoO ₄]	18	[63]

6 总结与展望

本文归纳总结了温度、压力、阴离子种类与体积大小以及阳离子种类和烷基取代基碳链长度等因素对常规ILs、Co(II)螯合型ILs和SILMs吸收分离O₂性能的

影响, 并论述了ILs活化O₂的机理及其在金属-O₂电池和一锅氧化级联催化反应中的应用. 另外, 结合亨利定律与 $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}^{\circ}$ 和 $\Delta_{\text{sol}}G_{\text{m}}^{\circ}$ 等热力学性质对ILs吸收O₂、CO₂和N₂等气体的性能差异进行了深入分析, 且着重讨论了ILs在分离CO₂/O₂和O₂/N₂等混合气体方面的应用. 尽管ILs吸收分离及活化O₂的研究已有了初步进展, 但是现阶段仍侧重于O₂溶解度的测定、亨利常数及热力学性质的获得, 关于功能化ILs化学吸收O₂及其吸收机理的讨论、ILs活化O₂及其应用等研究工作相对较少. 为此, 本文对目前该领域存在的问题及后续研究方向提出以下几点建议:

(1) 根据ILs的可设计性以及O₂与过渡金属的强配位作用, 设计开发新型的金属螯合型ILs来化学吸收O₂, 从而提高ILs吸收O₂的性能并建立ILs的结构与吸收O₂性能之间的构效关系;

(2) 结合ILs活化O₂的研究及其在金属-O₂电池和一锅氧化级联催化反应中的应用, 进一步探究ILs与O₂以及O₂⁻的相互作用, 从而开展ILs吸收O₂的应用型研究并拓宽其应用范围.

参考文献

- Böttcher A, Niehus H, Schwegmann S, Over H, Ertl G. *J Phys Chem B*, 1997, 101: 11185–11191
- Ryu HJ, Bae DH, Han KH, Lee SY, Jin GT, Choi JH. *Korean J Chem Eng*, 2001, 18: 831–837
- Buzzeo MC, Klymenko OV, Wadhawan JD, Hardacre C, Seddon KR, Compton RG. *J Phys Chem A*, 2003, 107: 8872–8878
- Tani Y, Nohira T, Enomoto T, Matsumoto K, Hagiwara R. *Electrochim Acta*, 2011, 56: 3852–3856
- Haibara M, Hashizume S, Munakata H, Kanamura K. *Electrochim Acta*, 2014, 132: 208–213
- Neale AR, Li P, Jacquemin J, Goodrich P, Ball SC, Compton RG, Hardacre C. *Phys Chem Chem Phys*, 2016, 18: 11251–11262
- Vanhoutte G, Hojniai SD, Bardé F, Binnemans K, Franssaer J. *RSC Adv*, 2018, 8: 4525–4530
- Efe M, Kim HJ, Chandrasekar S, Trumble KP. *Mater Sci Eng-A*, 2012, 544: 1–9
- Sjöberg F, Singer M. *J Intern Med*, 2013, 274: 505–528
- Wankat PC, Kostroski KP. *Separation Sci Tech*, 2011, 46: 1539–1545
- Mercea PV, Hwang ST. *J Membrane Sci*, 1994, 88: 131–144
- Shoji M, Oyaizu K, Nishide H. *Polymer*, 2008, 49: 5659–5664
- Robeson LM. *J Membrane Sci*, 2008, 320: 390–400
- Badwal SPS, Ciacchi FT. *Adv Mater*, 2001, 13: 993–996
- Sunarjo J, Baumann S, Serra JM, Meulenberg WA, Liu S, Lin YS, Diniz da Costa JC. *J Membrane Sci*, 2008, 320: 13–41
- Nishide H, Ohyanagi M, Okada O, Tsuchida E. *Macromolecules*, 1987, 20: 417–422
- Figoli A, Sager WFC, Mulder MHV. *J Membrane Sci*, 2001, 181: 97–110
- Yokozeki A, Shiflett MB, Junk CP, Grieco LM, Foo T. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 16654–16663
- Carvalho PJ, Álvarez VH, Machado JJB, Pauly J, Daridon JL, Marrucho IM, Aznar M, Coutinho JAP. *J Supercritical Fluids*, 2009, 48: 99–107
- Jalili AH, Mehdizadeh A, Shokouhi M, Sakhaeinia H, Taghikhani V. *J Chem ThermoDyn*, 2010, 42: 787–791
- Huang Y, Cui G, Wang H, Li Z, Wang J. *RSC Adv*, 2019, 9: 1882–1888

- 22 Luo XY, Lv XY, Shi GL, Meng Q, Li HR, Wang CM. *AIChE J*, 2019, 65: 230–238
- 23 Bai L, Shang D, Li M, Dai Z, Deng L, Zhang X. *J Energy Chem*, 2017, 26: 1001–1006
- 24 Bates ED, Mayton RD, Ntai I, Davis JH. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 926–927
- 25 Bhattacharyya S, Filippov A, Shah FU. *Phys Chem Chem Phys*, 2017, 19: 31216–31226
- 26 Chen FF, Huang K, Zhou Y, Tian ZQ, Zhu X, Tao DJ, Jiang DE, Dai S. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 7166–7170
- 27 Cui G, Wang J, Zhang S. *Chem Soc Rev*, 2016, 45: 4307–4339
- 28 de Riva J, Ferro V, Moya C, Stadtherr MA, Brennecke JF, Palomar J. *Int J Greenh Gas Control*, 2018, 78: 94–102
- 29 Firaha DS, Kirchner B. *ChemSusChem*, 2016, 9: 1591–1599
- 30 Huang Y, Cui G, Zhao Y, Wang H, Li Z, Dai S, Wang J. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 13293–13297
- 31 Ohlin CA, Dyson PJ, Laurenczy G. *Chem Commun*, 2004, 1070
- 32 Kumelan J, Kamps ÁPS, Tuma D, Maurer G. *Fluid Phase Equilib*, 2005, 207–211
- 33 David OC, Zarca G, Gorri D, Urtiaga A, Ortiz I. *Separation Purification Tech*, 2012, 97: 65–72
- 34 Tao DJ, Chen FF, Tian ZQ, Huang K, Mahurin SM, Jiang DE, Dai S. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 6843–6847
- 35 Liu YM, Tian Z, Qu F, Zhou Y, Liu Y, Tao DJ. *ACS Sustain Chem Eng*, 2019, 7: 11894–11900
- 36 Liu JJ, Fu X, Xu YJ. *CIESC J*, 2020, 71:138–147 (in Chinese) [刘佳佳, 付雪, 许映杰. 化工学报, 2020, 71: 138–147]
- 37 Anderson JL, Dixon JNK, Maginn EJ, Brennecke JF. *J Phys Chem B*, 2006, 110: 15059–15062
- 38 Huang J, Riisager A, Wasserscheid P, Fehrmann R. *Chem Commun*, 2006, 4027
- 39 Cui G, Zhao N, Li Y, Wang H, Zhao Y, Li Z, Wang J. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 7985–7992
- 40 Cui G, Zhang F, Zhou X, Huang Y, Xuan X, Wang J. *ACS Sustain Chem Eng*, 2015, 3: 2264–2270
- 41 Chen K, Lin W, Yu X, Luo X, Ding F, He X, Li H, Wang C. *AIChE J*, 2015, 61: 2028–2034
- 42 Cui G, Li Y, Liu J, Wang H, Li Z, Wang J. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6: 15292–15300
- 43 Li J, Kang Y, Li B, Wang X, Li D. *Energy Fuels*, 2018, 32: 12703–12710
- 44 Cui GK, Zhao N, Wang JJ, Zhang FT. *Chin Sci Bull*, 2016, 61: 3115–3126 (in Chinese) [崔国凯, 赵宁, 张峰涛, 王键吉. 科学通报, 2016, 61: 3115–3126]
- 45 Revelli AL, Mutelet F, Jaubert JN. *J Phys Chem B*, 2010, 114: 8199–8206
- 46 Duan E, Guo B, Zhang D, Shi L, Sun H, Wang Y. *J Air Waste Manage Association*, 2011, 61: 1393–1397
- 47 Chen K, Shi G, Zhou X, Li H, Wang C. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 14364–14368
- 48 Jiang B, Lin W, Zhang L, Sun Y, Yang H, Hao L, Tantai X. *Energy Fuels*, 2016, 30: 735–739
- 49 Sun Y, Ren S, Hou Y, Zhang K, Wu W. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58: 13313–13320
- 50 Jou FY, Mather AE. *Int J Thermophys*, 2007, 28: 490–495
- 51 Rahmati-Rostami M, Ghotbi C, Hosseini-Jenab M, Ahmadi AN, Jalili AH. *J Chem ThermoDyn*, 2009, 41: 1052–1055
- 52 Jalili AH, Rahmati-Rostami M, Ghotbi C, Hosseini-Jenab M, Ahmadi AN. *J Chem Eng Data*, 2009, 54: 1844–1849
- 53 Sakhaeinia H, Taghikhani V, Jalili AH, Mehdizadeh A, Safekordi AA. *Fluid Phase Equilib*, 2010, 298: 303–309
- 54 Sakhaeinia H, Jalili AH, Taghikhani V, Safekordi AA. *J Chem Eng Data*, 2010, 55: 5839–5845
- 55 Zheng W, Wu D, Feng X, Hu J, Zhang F, Wu YT, Hu XB. *J Mol Liquids*, 2018, 263: 209–217
- 56 Huang K, Cai DN, Chen YL, Wu YT, Hu XB, Zhang ZB. *ChemPlusChem*, 2014, 79: 241–249
- 57 Cao LD, Zeng SJ, Zhang XP, Zhang SJ. *CIESC J*, 2015, 66: 1–9 (in Chinese) [曹领帝, 曾少娟, 张香平, 张锁江. 化工学报, 2015, 66: 1–9]
- 58 A. Yokozeki, Shiflett MB. *Ind Eng Chem Res*, 2007, 46: 1605–1610
- 59 Li G, Zhou Q, Zhang X, LeiWang X, Zhang S, Li J. *Fluid Phase Equilib*, 2010, 297: 34–39
- 60 Wang J, Zeng S, Huo F, Shang D, He H, Bai L, Zhang X, Li J. *J Cleaner Production*, 2019, 206: 661–669
- 61 Zeng S, Liu L, Shang D, Feng J, Dong H, Xu Q, Zhang X, Zhang S. *Green Chem*, 2018, 20: 2075–2083
- 62 Zeng SJ, Shang DW, Yu M, Chen H, Dong HF, Zhang XP. *CIESC J*, 2019, 70: 791–800 (in Chinese) [曾少娟, 尚大伟, 余敏, 陈昊, 董海峰, 张香平. 化工学报, 2019, 70: 791–800]
- 63 Song Z, Huang W, Zhou Y, Tian ZQ, Li ZM, Tao DJ. *Green Chem*, 2020, 22: 103–109
- 64 Kumelan J, Pérez-Salado Kamps Á, Tuma D, Maurer G. *J Chem Eng Data*, 2006, 51: 1364–1367
- 65 Kumelan J, Pérez-Salado Kamps Á, Tuma D, Maurer G. *J Chem Eng Data*, 2006, 51: 11–14

- 66 Zhang J, Misch R, Tan Y, Agar DW. *Chem Eng Technol*, 2011, 34: 1481–1489
- 67 Liu , Takemura F, Yabe A. *J Chem Eng Data*, 1996, 41: 589–592
- 68 Jeong AY, Cho HK, Lim JS. *J Chem Eng Data*, 2017, 62: 704–711
- 69 Anthony JL, Maginn EJ, Brennecke JF. *J Phys Chem B*, 2002, 106: 7315–7320
- 70 Kumelan J, Kamps ÁPS, Urukova I, Tuma D, Maurer G. *J Chem ThermoDyn*, 2005, 37: 595–602
- 71 Jacquemin J, Husson P, Majer V, Gomes MFC. *Fluid Phase Equilib*, 2006, 240: 87–95
- 72 Afzal W, Liu X, Prausnitz JM. *J Chem ThermoDyn*, 2013, 63: 88–94
- 73 Shah JK, Maginn EJ. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 10395–10405
- 74 Husson-Borg P, Majer V, Costa Gomes MF. *J Chem Eng Data*, 2003, 48: 480–485
- 75 Jacquemin J, Costa Gomes MF, Husson P, Majer V. *J Chem ThermoDyn*, 2006, 38: 490–502
- 76 Bahadur I, Osman K, Coquelet C, Naidoo P, Ramjugernath D. *J Phys Chem B*, 2015, 119: 1503–1514
- 77 Anthony JL, Anderson JL, Maginn EJ, Brennecke JF. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 6366–6374
- 78 Anderson JL, Dixon JNK, Brennecke JF. *Acc Chem Res*, 2007, 40: 1208–1216
- 79 Kumelan J, Perez-Salado Kamps A, Tuma D, Maurer G. *J Chem Eng Data*, 2009, 54: 966–971
- 80 Zhou L, Fan J, Shang X, Wang J. *J Chem ThermoDyn*, 2013, 59: 28–34
- 81 Zhao Y, Zhang X, Dong H, Zhen Y, Li G, Zeng S, Zhang S. *Fluid Phase Equilib*, 2011, 302: 60–64
- 82 Liu X, He M, Lv N, Xu H, Bai L. *J Chem ThermoDyn*, 2016, 97: 48–54
- 83 Zhao S, Tian XZ, Liu JN, Ren YL, Wang JJ. *Comput Theor Chem*, 2015, 1052: 12–16
- 84 Afzal W, Liu X, Prausnitz JM. *Fluid Phase Equilib*, 2015, 404: 124–130
- 85 Ramli NA, Hashim NA, Aroua MK. *Chem Eng Commun*, 2018, 205: 295–310
- 86 Afzal W, Yoo B, Prausnitz JM. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51: 4433–4439
- 87 Zhang P, Gong Y, Lv Y, Guo Y, Wang Y, Wang C, Li H. *Chem Commun*, 2012, 48: 2334–2336
- 88 Wang C, Guo Y, Zhu X, Cui G, Li H, Dai S. *Chem Commun*, 2012, 48: 6526–6528
- 89 Qian W, Xu Y, Xie B, Ge Y, Shu H. *Int J Greenh Gas Control*, 2017, 56: 194–201
- 90 Yang ZZ, Jiang D, Zhu X, Tian C, Brown S, Do-Thanh CL, He LN, Dai S. *Green Chem*, 2014, 16: 253–258
- 91 Kohno Y, Cowan MG, Okafuji A, Ohno H, Gin DL, Noble RD. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54: 12214–12216
- 92 Zheng Q, Thompson SJ, Zhou S, Lail M, Amato K, Rayer AV, Mecham J, Mobley P, Shen J, Fletcher B. *Ind Eng Chem Res*, 2018, 58: 334–341
- 93 Matsuoka A, Kamio E, Mochida T, Matsuyama H. *J Membrane Sci*, 2017, 541: 393–402
- 94 Matsuoka A, Kamio E, Matsuyama H. *Ind Eng Chem Res*, 2019, 58: 23304–23316
- 95 Ramli NA, Hashim NA, Aroua MK. *Separation Purification Tech*, 2020, 115849
- 96 HertPresent address: Department of DG, Anderson JL, Aki SNVK, Brennecke JF. *Chem Commun*, 2005, 2603
- 97 Huang YF, Zhang M, Zhao LB, Feng JM, Wu DY, Ren B, Tian ZQ. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 2353–2357
- 98 Weiher N, Beesley AM, Tsapatsaris N, Delannoy L, Louis C, van Bokhoven JA, Schroeder SLM. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 2240–2241
- 99 van Bokhoven JA, Louis C, Miller JT, Tromp M, Safonova OV, Glatzel P. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 4651–4654
- 100 Hu X, Wu Y, Li H, Zhang Z. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 9603–9607
- 101 Kim JH, Woo HS, Jin SJ, Lee JS, Kim W, Ryu K, Kim DW. *RSC Adv*, 2015, 5: 80014–80021
- 102 Pozo-Gonzalo C, Howlett PC, MacFarlane DR, Forsyth M. *Electrochem Commun*, 2017, 74: 14–18
- 103 Azaceta E, Lutz L, Grimaud A, Vicent-Luna JM, Hamad S, Yate L, Cabañero G, Grande HJ, Anta JA, Tarascon JM, Tena-Zaera R. *ChemSusChem*, 2017, 10: 1616–1623
- 104 Hartmann P, Grübl D, Sommer H, Janek J, Bessler WG, Adelhelm P. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 1461–1471
- 105 Khan A, Gunawan CA, Zhao C. *ACS Sustain Chem Eng*, 2017, 5: 3698–3715
- 106 Pozo-Gonzalo C. Oxygen Reduction Reaction in Ionic Liquids: An Overview. *Electrochem Ionic Liq*, 2015: pp 507–529
- 107 Knipping E, Aucher C, Guirado G, Aubouy L. *New J Chem*, 2018, 42: 4693–4699
- 108 Carter MT, Hussey CL, Strubinger SKD, Osteryoung RA. *Inorg Chem*, 1991, 30: 1149–1151
- 109 AlNashef IM, Leonard ML, Kittle MC, Matthews MA, Weidner JW. *Electrochem Solid-State Lett*, 2001, 4: D16
- 110 Katayama Y, Onodera H, Yamagata M, Miura T. *J Electrochem Soc*, 2004, 151: A59

- 111 Islam MM, Imase T, Okajima T, Takahashi M, Niikura Y, Kawashima N, Nakamura Y, Ohsaka T. *J Phys Chem A*, 2009, 113: 912–916
- 112 Barnes AS, Rogers EI, Streeter I, Aldous L, Hardacre C, Wildgoose GG, Compton RG. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 13709–13715
- 113 MacFarlane DR, Meakin P, Sun J, Amini N, Forsyth M. *J Phys Chem B*, 1999, 103: 4164–4170
- 114 Rene A, Hauchard D, Lagrost C, Hapiot P. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 2826–2831
- 115 Switzer EE, Zeller R, Chen Q, Sieradzki K, Buttry DA, Friesen C. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 8683–8690
- 116 Pozo-Gonzalo C, Torriero AAJ, Forsyth M, MacFarlane DR, Howlett PC. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 1834–1837
- 117 Pozo-Gonzalo C, Howlett PC, Hodgson JL, Madsen LA, MacFarlane DR, Forsyth M. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 25062–25070
- 118 Hayyan M, S. Mjalli F, Hashim MA, M. AlNashe I, Tan XM, Chooi KL. *J Appl Sci*, 2010, 10: 1176–1180
- 119 Evans RG, Klymenko OV, Saddoughi SA, Hardacre C, Compton RG. *J Phys Chem B*, 2004, 7878–7886
- 120 Khan A, Lu X, Aldous L, Zhao C. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 18334–18342

Oxygen absorption by ionic liquids and its application

Jiajia Liu, Yingjie Xu *

College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaoxing University, Shaoxing 312000, China

*Corresponding author (email: xuyj@usx.edu.cn)

Abstract: In this paper, the recent research progress on oxygen absorption, separation and activation by ionic liquids (ILs) has been reviewed. Firstly, the research on oxygen absorption and separation was generally summarized, including conventional ILs, Co(II) chelated ILs, and supported ionic liquid membranes (SILMs). The performance of oxygen absorption by ILs was mainly discussed, which is influenced by temperature, pressure, the species and volume size of anions, and the species and carbon chain length of alkyl substituent of cations. Secondly, the performance difference of ILs in absorbing oxygen, carbon dioxide and nitrogen was compared, which was analyzed through thermodynamic properties such as $\Delta_{\text{sol}}H_{\text{m}}^{\circ}$ and $\Delta_{\text{sol}}G_{\text{m}}^{\circ}$. Finally, the mechanism of oxygen activation and its applications in oxygen-metal battery and one-pot oxidative cascade catalysis were discussed, and some suggestions about following research of oxygen absorption, separation and activation were proposed.

Keywords: ionic liquids (ILs), oxygen (O_2), absorption, separation, activation

doi: [10.1360/SSC-2020-0011](https://doi.org/10.1360/SSC-2020-0011)