

深共晶溶剂捕集 CO₂ 的研究进展

刘超, 傅轩昂, 周作明, 吕碧洪, 荆国华*

(华侨大学化工学院 厦门市陆源环境污染治理与生态修复重点实验室, 福建 厦门 361021)

摘要: 深共晶溶剂(DESs)具有低挥发性、高热稳定性及结构可设计等优点, 是一类极具潜力的碳捕集吸收剂。阐述了 DESs 的分子结构, 以及吸收温度、CO₂ 分压和水含量对其碳捕集性能的影响机制。物理型 DESs 通过范德华力和氢键协同作用, 实现 CO₂ 可逆物理吸收, 再生能耗低, 但依赖加压条件, 可进一步与多孔载体或膜技术复合构建高性能材料体系; 胺基功能化型 DESs 通过化学吸收提升低 CO₂ 分压下的碳捕集能力, 但存在黏度高的挑战, 可通过引入氢键调控剂、增加空间位阻及调控反应产物结构等策略降低体系的黏度; 超强碱衍生型 DESs, 利用胍/脒类超强碱活化氢键供体(HBD)生成高活性阴离子, 实现高效 CO₂ 吸收, 但存在毒性风险, 需在性能优化与生物相容性间寻求平衡; 离子液体型 DESs 兼具离子液体与 DESs 的优势, 实现降黏增效, 但仍需进一步优化合成路径并降低吸收剂成本。最后, 提出了 DESs 面临的关键挑战, 需构建从 DESs 结构到 CO₂ 捕集性能的构效关系模型, 建立综合 DESs 物性数据库, 开发基于 DESs 关键结构参数的机器学习辅助设计方法, 构建多维度评估体系, 并探索混合技术与过程强化策略, 为不同类型 DESs 在 CO₂ 捕集中的应用提供参考。

关键词: CO₂ 捕集; 吸收剂; 深共晶溶剂; 结构设计; 反应路径

中图分类号: X511

文献标识码: A

Advances in Deep Eutectic Solvents for CO₂ Capture

LIU Chao, FU Xuanang, ZHOU Zuoming, LYU Bihong, JING Guohua*

(Xiamen Key Laboratory of Terrigenous Environmental Pollution Treatment and Ecological Remediation, Department of Chemistry, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

Abstract: Deep eutectic solvents (DESs), distinguished by their low volatility, high thermal stability, structural tunability, and environmental friendliness, have emerged as highly promising novel absorbents for carbon dioxide capture. This review categorizes DESs into four types based on their interaction mechanisms with CO₂ and systematically evaluates their capture performance and underlying principles: (1) Physical DESs achieve reversible adsorption through van der Waals forces and hydrogen bonding, resulting in low regeneration energy consumption, although they require high-pressure conditions. These types of DESs can be further integrated with porous supports or membrane technologies to construct high-performance material systems. (2) Amine-functionalized DESs enhance capture capacity at low partial pressures via chemical absorption; however, they are challenged by high viscosity. Strategies such as introducing hydrogen bond regulators, increasing steric hindrance, and modulating reaction product structures can be employed to design low-viscosity systems. (3) Superbase-derived DESs utilize guanidine/amidine superbases to activate hydrogen bond donor (HBD), thereby generating highly reactive anions for efficient capture. However, they pose potential toxicity risks, requiring simultaneous evaluation and regulation of biocompatibility to balance performance and safety

收稿日期: 2025-08-26

修回日期: 2025-09-05

接受日期: 2025-09-10

DOI: 10.20078/j.ep.20250905

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22278168, 22276064)

第一作者: 刘超(1999—), 男, 安徽安庆人, 博士研究生, 主要研究方向为二氧化碳捕集。E-mail: 1421419358@qq.com

*通讯作者: 荆国华(1975—), 女, 湖南龙山人, 教授, 主要研究方向为大气污染控制、新型二氧化碳捕集技术。E-mail: zhoujing@hqu.edu.cn

during optimization. (4) Ionic liquid-type DESs combine the advantages of ionic liquids and DESs to reduce viscosity and improve absorption efficiency. Nevertheless, further optimization of the synthesis pathway and reduction of absorbent costs are still required. The study further elucidates the influence of DES molecular structure, environmental parameters, and water content on CO₂ capture performance. Specifically, (1) From a structural perspective, the basicity of the HBA and HBD components, the synergy between HBA and HBD, alkyl chain length, side-chain structure, and the introduction of specific functional groups also play critical roles in the CO₂ capture performance of DESs. (2) In terms of operational parameters, the CO₂ absorption capacity generally increases with pressure under constant temperature and decreases with increasing temperature under constant pressure. However, exceptions to this trend exist. Therefore, specific absorption operating conditions should be determined by comprehensively considering the structural features, physicochemical properties, and absorption mechanisms of DESs. (3) Regarding water content, an optimal range exists within DESs, necessitating a balance among various physicochemical properties during the capture process. Finally, the key challenges associated with DESs, the potential solutions, and the future development directions are discussed. (1) CO₂ capture mechanisms remain incompletely understood, thus necessitating the development of models that correlate DES structures with CO₂ capture performance. (2) Process development is hindered by a lack of physicochemical data, requiring the creation of a comprehensive DES database. (3) Formulation design suffers from low efficiency, which may be enhanced using machine-learning-assisted methods leveraging key structural parameters of DESs; (4) Engineering risks require systematic evaluation. It is suggested that a multi-dimensional assessment framework be established and that hybrid technologies and process intensification strategies be explored.

Keywords: CO₂ capture; Absorbents; Deep eutectic solvents; Structural design; Reaction pathway

0 引 言

气候变化是当今世界面临的重大环境问题之一。CO₂ 作为最主要的温室气体,其控制与减排刻不容缓^[1-2]。碳捕集、利用与封存(CCUS)技术是实现碳减排的有效途径之一^[3-4],其中碳捕集是首要环节。在众多碳捕集技术中,以乙醇胺(MEA)为代表的有机胺化学吸收法,对CO₂捕集率高、适应性强^[5-6],是当前应用广泛的脱碳方法之一,但该方法存在再生能耗高(3.2~4.0 GJ·t⁻¹ CO₂)、溶剂易挥发损耗及易腐蚀设备等问题^[7-9]。近年来,离子液体(ILs)作为一种绿色溶剂,凭借低挥发性、不易燃、高热稳定性等优势,已被应用于CO₂捕集与分离等领域^[10-11],但其存在合成复杂、价格昂贵、毒性高等制约因素^[12]。

一种理化性质与ILs相近的绿色溶剂——深共晶溶剂(DESs)逐渐受到研究者关注。DESs是由氢键受体(HBA)与氢键供体(HBD)通过分子间氢键作用形成的低熔点共晶混合物,在此过程中,HBA与HBD之间发生电荷离域,导致形成的共

晶混合物熔点显著低于单一组分^[13-14]。相较于ILs,DESs除具备结构可设计性强、挥发性低等优势外,还兼具氢键网络可调控、合成简单及成本低等显著优势。调控HBA/HBD的组合类型与摩尔比,可灵活定制具有所需物理化学性质及功能的DESs。常用HBD包括酰胺类^[15]、胺类^[16]、醇类^[17]、羧酸类^[18]及唑类化合物^[15];HBA则包括季铵盐^[19]、季磷盐^[20]、咪唑鎓盐^[21]、胍盐及其衍生物^[22]。

2008年,DESs溶剂首次被报道用于CO₂捕集领域^[23],后续相关文献呈指数级增长。截至2024年,DESs溶剂相关的全球累计发文量已逾千篇。系统研究DESs的CO₂捕集性能与作用机理,对于开发基于DESs的碳捕集吸收剂及其项目示范具有重要的指导意义。本文基于DESs与CO₂的反应原理,将DESs吸收剂分为4大类:物理型、胺基功能化型、超强碱衍生型和离子液体型。围绕各类吸收剂的CO₂捕集性能和作用机理进行分析,并探讨影响其捕集效果的关键因素。在此基础上,对DESs碳捕集技术当前面临的关键挑战及其未来发展进行展望。

1 不同类型 DESs 在 CO₂ 捕集中的应用

1.1 物理型 DESs

物理型 DESs 吸收剂通过优化 HBD 与 HBA 的化学计量比, 利用范德华力及氢键等分子间弱相互作用力实现 CO₂ 的可逆物理吸收。这类体系通常由季铵盐或季磷盐类 HBA 与一系列 HBD 构建而成。

以氯化胆碱(ChCl)为代表的季铵盐类 HBA 构建的 DESs, 因无毒、反应活性高且易制备等优势, 成为研究报道最广泛的体系之一, 并已被证实可实现 CO₂ 的物理吸收^[24]。LI 等^[23] 将 ChCl 与尿素(Urea)构建的 DESs 应用于 CO₂ 捕集, 结果表明, ChCl-Urea 在 12.5 MPa 压力条件下, CO₂ 溶解度达 5.20%(质量比, 下同)(图 1)。为提升 DESs 的 CO₂ 溶解度, 研究者提出采用有机溶剂替代 Urea 作为氢键供体(HBD)的策略。LERON 团队分别选用甘油(GLY)^[25] 和乙二醇(EG)^[26] 作为 HBD 与 ChCl 构建 DESs 体系(图 1)。结果表明,

在 5.9 MPa 压力条件下, ChCl-GLY 和 ChCl-EG 体系的 CO₂ 溶解度分别达到 7.04% 和 5.37%。相较于 ChCl-Urea 体系, 吸收性能显著提升, 这可能归因于 GLY 和 EG 中含有更多羟基, 有助于在 DESs 中形成更丰富的氢键网络, 提供了更多极性位点以增强与 CO₂ 的相互作用。进一步研究表明, HBA/HBD 上官能团的差异亦会影响 DESs 的 CO₂ 吸收性能^[27]。LIU 等^[28] 以邻甲氧基苯酚(GC)为 HBD, 分别与 ChCl 及结构类似的氯化乙酰胆碱(ACC)2 种 HBA 构建 DESs, 考察其 CO₂ 溶解度(图 1)。研究发现, 在相同摩尔比和温度条件下, ChCl-GC 体系的吸收能力低于 ACC-GC。这表明 ACC 中的酯基比 ChCl 中的羟基更有助于溶解 CO₂。这主要源于 ACC 酯基中的羰基氧(C=O)原子具有更强的电负性, 可提供更强的 Lewis 碱性位点, 从而显著增强对 CO₂ 的吸引力。因此, 优化 DESs 的 CO₂ 捕集性能可主要从两方面着手: 调控 HBD 与 HBA 间形成的氢键强度; 在 DESs 分子结构中引入对 CO₂ 具有强亲和力的官能团。

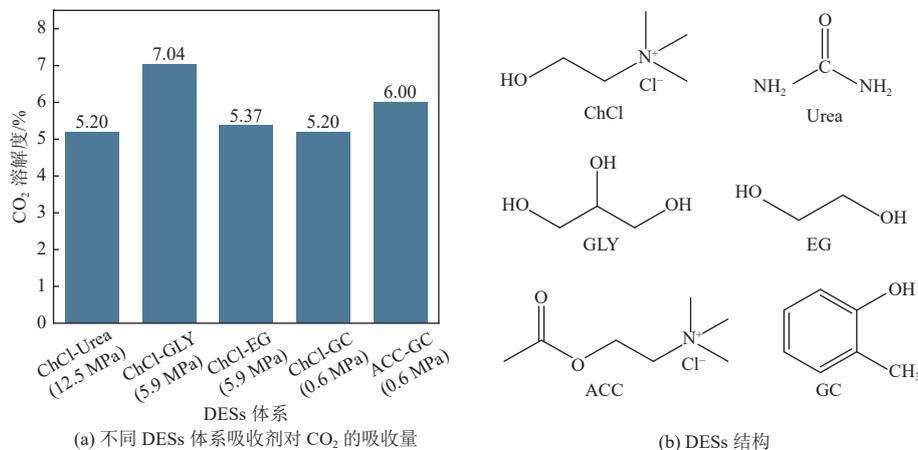


图 1 物理型 DESs 吸收剂结构差异对 CO₂ 吸收量的影响

Fig. 1 Influence of structural differences in physical DES absorbents on CO₂ absorption capacity

除季铵盐外, 季磷盐类 HBA 同样可用于构建 DESs 体系捕集 CO₂^[29]。HAIDER 等^[20] 使用甲基三苯基溴化磷(MTPPhBr)作为 HBA, 分别与 EG、二甘醇(DGE)和 GLY 合成了 3 种 DESs 用于 CO₂ 吸收(图 2(a)), 结果表明, 随着所用 HBD 分子体积的增大, 相应 DESs 体系的 CO₂ 溶解度也随之升高。这主要归因于分子体积更大的 HBD 与 HBA 形成的 DESs 具有更大的自由体积, 从而更有利于 CO₂ 的溶解。近年来, 天然 DESs 凭借其绿色环保优势备受关注。这类溶剂通常由有机酸、氨基酸和糖等天然代谢物构成^[30]。SIANI 等^[31] 研究

了一系列基于 *N,N,N*-三甲基甘氨酸(TMG)与羧酸(草酸、乙醇酸和苯乙酸)构建的两性离子天然 DESs 的 CO₂ 捕集性能, 结果表明 $\pi-\pi$ 相互作用与空腔效应是其吸收 CO₂ 的关键机制(图 2(b)), 其中苯乙酸-TMG DES 在 313.15 K 和 4 MPa 压力条件下的吸收量可达 4.55%, 并能在 343.15 K 真空条件下实现 95% 的高效解吸。值得注意的是, 相较于传统醇胺吸收剂, 物理型 DESs 吸收剂具有显著的低能耗解吸优势, 其再生过程仅需在减压、较低温度条件下即可实现。ZHANG 等^[32] 基于吉布斯自由能变化(ΔG)对 16 种胆碱基 DESs 进行

了热力学分析。结果表明,其吸收过程具有显著的热力学优势。再生能耗仅为 0.69~2.18 GJ·t⁻¹

CO₂, 远低于许多传统吸收剂。然而,物理型 DESs 的 CO₂ 吸收容量仍普遍低于传统吸收体系。

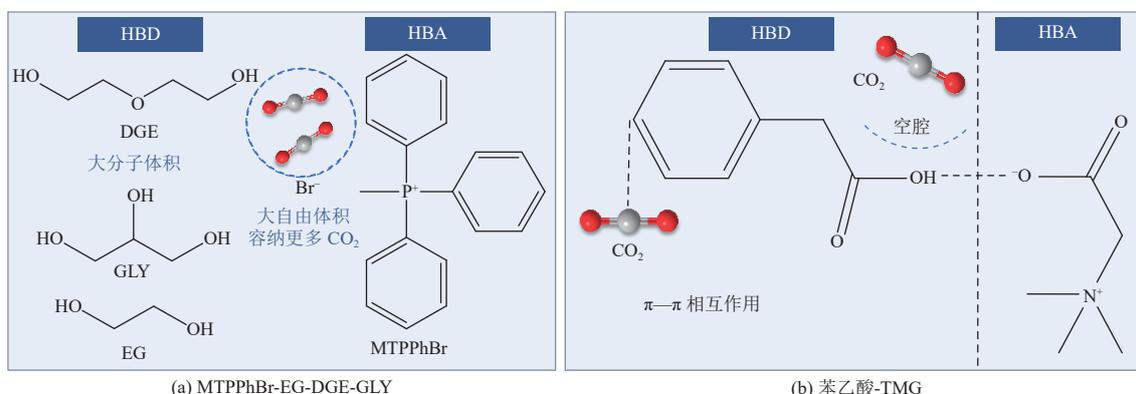


图 2 分子结构对 DESs 捕集 CO₂ 作用机制的影响

Fig. 2 Influence of molecular structure on the mechanism of CO₂ capture by DESs

当前物理型 DESs 吸收剂对 CO₂ 的物理溶解性能高度依赖高压条件,如 313.15 K、0.503 MPa 条件下,CO₂ 在苯酚-ChCl DES 中的溶解度为 0.18 mol·mol⁻¹,而当压力降至 0.122 MPa 时,其溶解度剧降至 0.003 3 mol·mol⁻¹^[33],其在常压工况下的适用性有限。为此,有研究者提出构建多孔载体复合体系,将物理型 DESs 负载于高比表面积多孔材料(如介孔 SiO₂^[34]、金属有机框架 MOFs^[35]、活性炭^[36]等),通过增加有效界面面积,增强 CO₂ 在界面处的吸附与扩散,从而提升体系在低压下的吸收效率。例如,LI 等^[35]报道的 ChCl-Urea(2 : 1)@UiO-66 复合材料在 0.1 MPa 的低 CO₂ 分压下,溶解度可达 2.312 5 mmol·g⁻¹,而 ChCl-Urea(2 : 1)需在 5 MPa 高压下才能实现相当的 CO₂ 吸附量。此外,将 DESs 与膜技术相结合,构建具有高选择性和渗透性的混合基质膜,通过优化 DESs 在膜中的负载方式与膜的微观结构,可提高低压条件下 CO₂ 的渗透通量及 CO₂/N₂ 选择性^[37]。例如,CRAVEIRO 等^[24]开发的 ChCl-Urea 基混合基质膜在常压下 CO₂ 渗透率高达 1.4×10⁸ cm³(STP)/(cm²·s·Pa),CO₂/N₂ 选择性超过 90,显著优于传统聚合物膜。因此,通过构建多孔载体复合体系与膜集成技术,可有效突破物理型 DESs 在低压下吸收容量低的瓶颈。未来研究可聚焦于复合材料的多尺度结构设计,以推动物理型 DESs 基吸收技术向工业化应用迈进。

1.2 胺基功能化型 DESs

提升 DESs 体系 CO₂ 吸收能力的有效策略之一是引入化学吸收机制。通过引入具有化学反应

活性的胺基官能团(如伯胺、仲胺、叔胺或氨基酸),可将物理吸收转变为化学吸收,实现低 CO₂ 分压下的高效捕集。这种分子设计策略不仅保留了 DESs 固有的低挥发性、高热稳定和可设计性等优势,同时通过胺基与 CO₂ 的可逆化学反应(生成胺基甲酸酯、碳酸盐等中间产物)提升 DESs 体系的 CO₂ 捕集性能。

一种常用的胺基功能化 DESs 方法是将胺类化合物作为 HBD 与有机酸^[38]、多元醇^[39]或其他含羟基类物质^[40-41]等 HBA 直接混合,通过氢键形成 DESs。FANG 等^[16]选用 4 种胺类化合物,正乙醇胺(EAE)、正丁基乙醇胺(BAE)、二乙醇胺(DEA)、N-甲基二乙醇胺(MDEA)作为 HBD,分别与咪唑(Im)、吡唑(Pyr)、2-乙基咪唑(EtIm)合成了一系列胺基 DESs 用于 CO₂ 捕集,结果表明,在 308.15 K、0.1 MPa 条件下,[Pyr][EAE](1 : 5)具有最佳的 CO₂ 吸收性能,达 19.62%。进一步分析了结构参数对性能的影响,如图 3 所示。对于 HBD 结构,胺基烷基链增长会降低胺基在分子中的占比,从而削弱单位质量 DES 的 CO₂ 吸收性能;同时,该体系中的烷基可作为电子供体基团存在,而 HBD 中羟基可能与 HBA 的胺基形成氢键,降低胺基氮原子的亲核性与碱性,故羟基数量增加亦会削弱 CO₂ 吸收性能。此外,叔胺基团因碱度弱于伯/仲胺基团,表现出更低的 CO₂ 吸收性能,HBA 中引入支链或改变氮原子位置,均影响体系对 CO₂ 的饱和和吸收能力。

另一种引入胺基的方法是利用胺基与酸反应生成的季铵盐作为 DESs 组分,这也更易于在

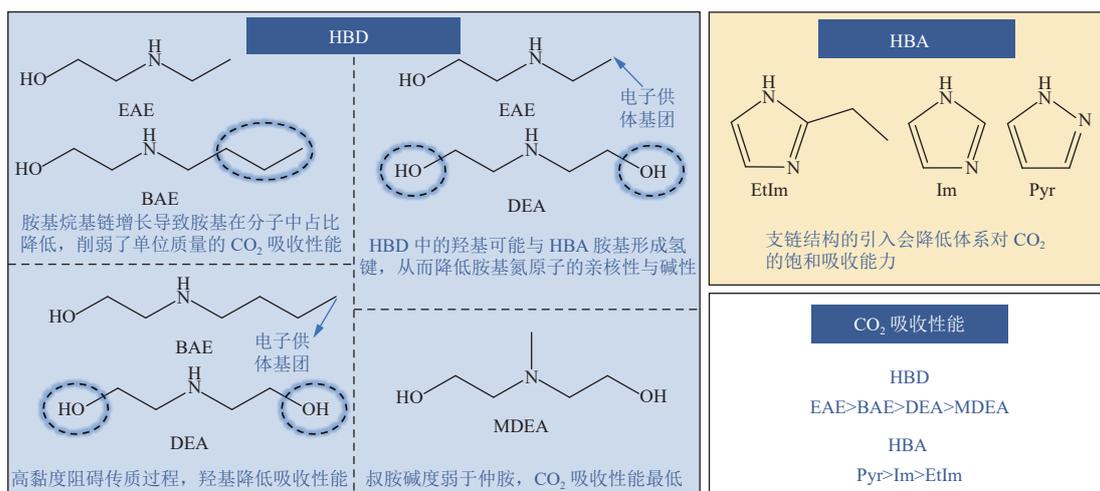


图3 HBD与HBA的结构特征对胺基功能化DESs的CO₂吸收性能的影响

Fig. 3 Influence of the structural characteristics of HBD and HBA on the CO₂ absorption performance of amine-functionalized DESs

DESs 体系中引入更多的胺基从而提高 CO₂ 吸收性能。ZHANG 等^[19] 以多元胺三乙烯四胺(TETA)和不同摩尔比的盐酸(HCl)反应得到的季铵盐为HBA, 以乙二醇(EG)和二甘醇(DG)为HBD, 设计了一种极低挥发性的功能化DES用于CO₂捕集, 该DES在313.15 K、0.101 MPa下对CO₂吸收能力高达17.5%。为研究胺基DESs低挥发性的作用机制, YU 等^[42] 探究了其内部的氢键网络结构, 设计了一系列基于环糊精(CD)和MEA的DESs, 研究发现, DESs体系内形成的氢键网络能够降低整个分子体系的能量, 从而抑制胺组分的挥发性。除直接使用多元胺外, 研究者还通过组合胺基季铵盐与另一种胺类化合物形成DES, 以增加体系中的胺基数量。AHMAD 等^[43] 利用MEA-HCl作为HBA与MDEA构建了一种优异循环稳定性的双胺基DES, 吸收能力高达15%。上述胺基功能化DESs普遍通过增加胺基数量来提升CO₂吸收量, 但过量胺基将导致体系黏度急剧升高, 故设计时需协同优化吸收性能与黏度特性。氨基酸凭借其独特的两性离子结构(包含胺基和羧基), 广泛用作HBA构建化学吸收型DESs, 其不仅提供胺基反应位点, 且其多反应位点特性及对HBD结合强度较低, 表现出较低的溶剂化效应, 使得单位胺基能够获得更高的CO₂吸收效率^[44]。WANG 等^[45] 使用碱性氨基酸L-赖氨酸(L-Lys)、L-精氨酸(L-Arg)作为HBA, 分别与三乙醇胺(TEA)、GLY作为HBD制备了DESs, 结果表明, 当L-Lys : GLY : TEA摩尔比为1 : 3 : 3时, 具有最佳的CO₂吸收效率(1.378 mol·mol⁻¹),

这归因于L-Lys的多氨基位点均可与CO₂反应生成氨基甲酸酯。

根据胺基氮原子上连接的氢原子数目, 胺基可分为伯胺(—NH₂)、仲胺(—NH—)和叔胺(—N)。含有伯胺和仲胺基团的DESs与CO₂的反应遵循两性离子机制。胺基首先与CO₂反应生成不稳定的两性离子中间体。随后, 该中间体与其他游离胺基反应, 形成氨基甲酸酯和质子化胺(如图4所示)。叔胺基团因缺乏活泼氢原子, 在无水条件下无法直接与CO₂反应生成氨基甲酸酯, 然而其可通过增强DESs体系的氢键网络, 间接促进CO₂与其他组分的反应^[46-47]。值得注意的是, 当HBD为水时, 叔胺可充当碱性催化剂促进CO₂的水解反应, 其胺基氮将攻击水分子夺取质子, 形成氢氧根离子(OH⁻), 随即与CO₂反应生成碳酸根离子, 如图4所示^[48]。

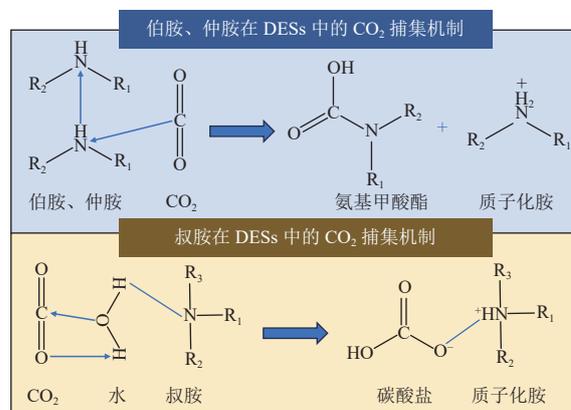


图4 DESs中CO₂和游离氨基的反应机理

Fig. 4 Reaction mechanism of CO₂ and free amino groups in DESs

通过在 DESs 中引入胺基,显著提高了其对 CO₂ 的反应活性,在维持 DESs 稳定性的同时实现了较高的 CO₂ 负载量。然而,胺基的引入同样带来了其固有缺陷,如胺基与 CO₂ 反应生成的氨基甲酸酯会导致体系黏度升高。为缓解该问题,一种有效策略是在 DESs 中添加氢键调控剂(如水)作共晶组分^[49]。水可与 DESs 中的活性位点发生交叉缔合作用,削弱 DESs 内部的氢键网络,从而降低体系黏度。另有研究表明,通过特定设计(如引入大位阻基团或调控分子构型)增大 DESs 体系的空间位阻,可有效阻碍分子间紧密接触,减弱相互作用力,进而实现黏度降低^[50]。此外,还可通过改变反应产物结构来降低 DESs 黏度,如使用芳香胺和醇,避免大量氨基甲酸酯和质子化胺的聚集,也可减轻因分子交联所引起的黏度上升^[51]。因此,在胺基 DESs 的设计中可协同采用引入氢键调控剂、增加空间位阻以及调控反应产物结构等策略来获得高效低黏的 CO₂ 吸收体系。

1.3 超强碱衍生型 DESs

除引入胺基外,利用超强碱基团构建超强碱衍生型 DESs 也是提升 CO₂ 吸收性能的另一策略。超强碱指 pK_a 超过 25、碱性显著强于氢氧化钠的有机碱,主要包括胍类和脒类化合物^[52-53]。这类物质利用其强碱性,可有效促进 DESs 与 CO₂ 的化学吸收,通常作为 HBA 与醇类^[54-55]、酰胺^[15]等 HBD 构建 DESs,具有吸收容量高、选择性好及成本较低等优势。

具有强碱性的超强碱最初被作为吸收促进剂引入物理型 DESs 中,实现物理-化学协同吸收 CO₂。SZE 等^[17]将超强碱 1,5-二氮杂二环 [4.3.0] 壬-5-烯 (DBN) 加入 ChCl-GLY (1 : 2) DESs 体系,研究表明,DBN 的强碱性可使 GLY 中的羟基去质子化,生成醇盐阴离子,进而与 CO₂ 反应形成碳酸盐,使得 CO₂ 吸收量从 7.04% 提升至 10.24%。类似地, HUANG 等^[22]选用碱性更强的超强碱 1,1,3,3-四甲基胍 (TMG) 加入 ChCl-GLY (1 : 3) DESs 体系,发现 TMG 的加入显著改变了 DESs 的结构,核磁共振氢谱 (¹H NMR) 在 2.34 ppm (ppm 表示相对化学位移) 处出现的新信号峰,证实 TMG 夺取了 GLY 羟基的质子而发生质子化。原本几乎不具备 CO₂ 吸收能力的 ChCl-GLY (1 : 3) 体系,在加入 TMG 后 CO₂ 吸收量增加至 8.00%。TMG-ChCl-GLY 体系作用机制如图 5(a) 所示, TMG 使 GLY 发生去质子化,生成 GLY 阴离子;随后, GLY

阴离子与通入的 CO₂ 反应,结合形成碳酸根离子。上述结果表明,超强碱诱导羟基去质子化生成的醇盐阴离子是决定 CO₂ 反应活性的关键基团。因此,定量表征 DESs 体系中生成的醇盐阴离子含量,有望预测超强碱衍生型 DESs 的 CO₂ 吸收性能。CARRERA 等^[56-57]通过构建 TMG 与单糖 (D-木糖、D-葡萄糖、D-甘露糖和 D-果糖) DESs 体系,结合 ¹H NMR 和核磁共振碳谱 (¹³C NMR) 及傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 分析,量化了羟基向碳酸盐的转化率,并预测了 CO₂ 吸收性能,实现对组分的定向优化以提升吸收效率。

除含羟基物质外,酰胺基团也可作为 HBD 与超强碱构建 DESs。如图 5(b) 所示, JIANG 等^[15]基于超强碱-酰胺基协同设计,选用含多酰胺位点的 2-咪唑酮 (EU)、1,3-二甲基脒 (DMU) 和二甲基脒 (DMLU) 作为 HBD,与 DBN 构建 DESs 用于 CO₂ 吸收。结果表明, DBN-EU (2 : 1) 表现出最优的吸收性能,高达 23.02%。这归因于 EU 的环状结构,在吸收过程中对 CO₂ 的空间位阻可能较小。与羟基类似, DBN 通过破坏 EU 中的 N—H 键,形成具有更强亲核性的酰胺基阴离子,从而获得更强的 CO₂ 吸收性能。FU 等^[58]深入研究了这种酰胺-超强碱高效吸收机制。结果表明,超强碱 1,8-二氮杂二环 [5.4.0] 十一碳-7-烯 (DBU) 夺取酰胺基团上的质子形成高活性酰胺基阴离子,该阴离子可直接与 CO₂ 结合生成氨基甲酸酯 (此过程无需其他分子参与质子转移),实现了 1 : 1 化学计量比的高效吸收。以上研究普遍表明,超强碱在多数情况下并非直接吸收 CO₂,而是通过促使 HBD (如羟基、酰胺基) 去质子化,使其转化为具有 CO₂ 反应活性的阴离子物种。RUAN 等^[59]发现超强碱在某些特定 DESs 结构中也可直接参与 CO₂ 吸收,在构建的 DBN-1,2,4-三唑 (Tz) 体系中揭示了一种 DBN 与 Tz⁻ 协同的双路径 CO₂ 捕集机制 (图 5(c))。路径一中 DBN 直接与 CO₂ 反应形成 DBN-CO₂ 加合物,该加合物被邻近的 Tz 分子稳定化。路径二中 DBN 使 Tz 去质子化形成 Tz⁻; Tz⁻ 随后与 CO₂ 反应生成 Tz-CO₂⁻ 加合物,该加合物则被 DBNH⁺ (质子化 DBN) 稳定化。

综上所述,超强碱衍生型 DESs 的 CO₂ 捕集机制主要是通过超强碱夺取 HBD 的质子使其离子化,形成高活性位点,或利用超强碱自身的强碱性位点实现对 CO₂ 的高效吸收。因此,适当增加超强碱的比例是提升体系 CO₂ 吸收性能的有效策

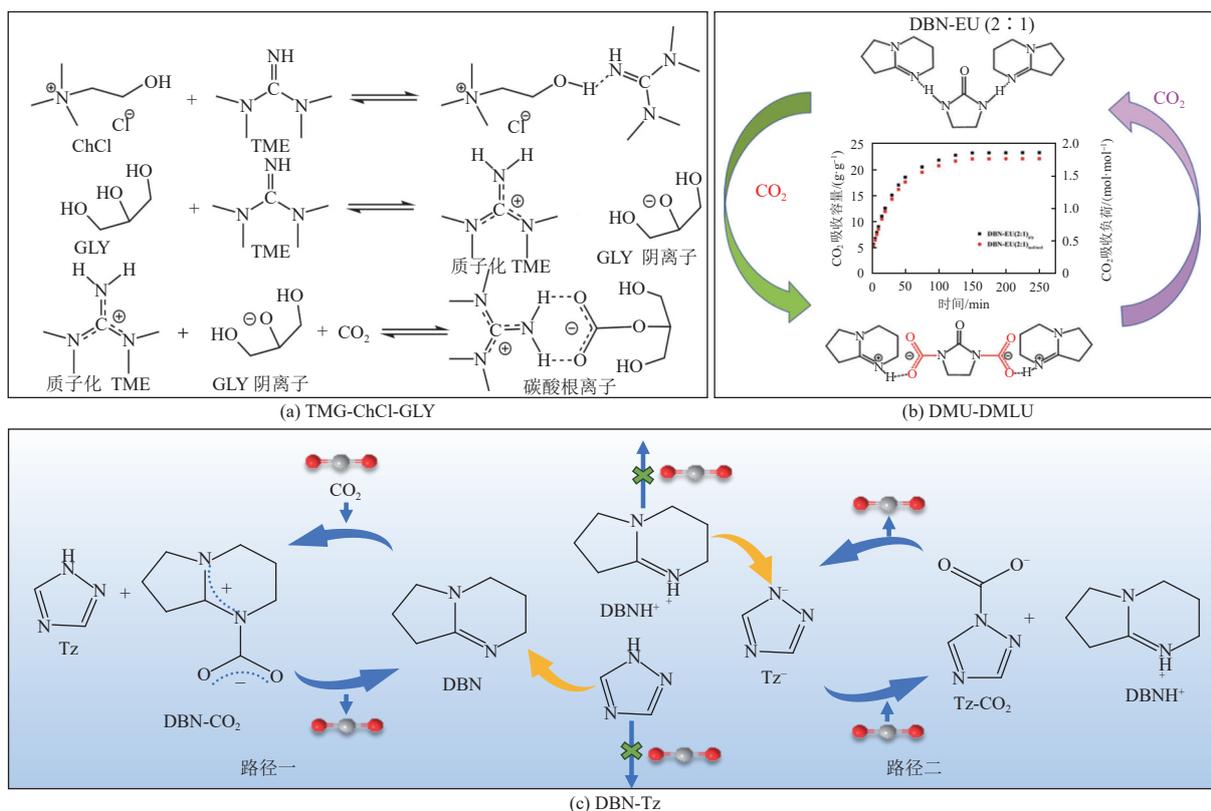


图 5 不同类型超强碱衍生型 DESs 捕集 CO₂ 机制

Fig. 5 Mechanisms of CO₂ capture by different types of superbase-derived DESs

略^[60-61]。然而,超强碱比例的增加可能伴随显著的生物相容性风险。近期的研究发现^[62-63],部分超强碱衍生型 DESs 体系的毒性可达常规 DESs 的 266 倍。该类 DESs 表现出比单一组分更强的细胞毒性,这可能与 HBA 和 HBD 之间形成的电荷离域结构有关。该类 DESs 的毒性强烈依赖于组分类型、摩尔比例及分子结构等因素,因此可通过选用低毒性的天然源或修饰型超强碱替代传统高毒性组分、优化超强碱摩尔比或引入生物相容性第三组分以减轻该类 DESs 的毒副作用^[62]。在优化超强碱衍生型 DESs 的 CO₂ 捕集性能时,应同步评估并调控其生物相容性,以实现性能与安全性的平衡。

1.4 离子液体型 DESs

功能化 ILs 因其优异的热稳定性及高 CO₂ 吸收容量,已被广泛用于 CO₂ 捕集研究,但其普遍存在黏度高的问题^[10-12]。与在 DESs 中直接引入功能化基团(研究重点在于吸收位点)不同,离子液体型 DESs 直接采用具有 CO₂ 捕集性能的 ILs(如超强碱 ILs^[55]、胺基 ILs^[64] 以及某些具有 CO₂ 吸收能力的 ILs^[65] 等)作为 HBA,并通常与低黏度的溶

剂类 HBD 构建 DESs 从而实现降黏增效的 CO₂ 捕集。

EG 因其丰富的羟基活性位点与显著的降黏特性,成为离子液体型 DESs 中最常用的 HBD。LEE 等^[21]报道了一种由离子液体 [1-乙基-3-甲基咪唑鎓][2-氰基吡咯烷盐]([Emim][2-CNpyr])和 EG 组成的 DESs 用于 CO₂ 捕集。结果表明,在 313.15 K 时,该吸收剂的黏度仅为 30 mPa·s。其中,EMIM 阳离子、2-CNpyr 阴离子和 EG 均能与 CO₂ 结合,分别生成羧酸盐、氨基甲酸盐和碳酸盐物种,实现了 11% 的 CO₂ 吸收容量。通过 EG 的调控,形成的 DES 可获得比 ILs 更佳的 CO₂ 捕集性能。为探究 EG 的促进机理,KLEMM 等^[66]以 EG 为 HBD 合成了一系列基于胆碱类 ILs 的 DESs,这些 DESs 不仅黏度低,且 CO₂ 吸收容量显著高于相应的纯 ILs。作者将此归因于 EG 的双重作用,既稀释了 ILs 的黏度,又阻碍了阴离子间的相互作用,从而提高了 CO₂ 吸收能力。值得注意的是,部分离子液体型 DESs 表现出极强的 CO₂ 反应活性,甚至能够直接在空气中捕集 CO₂。BERA 等^[67]利用氨基酸基 ILs 四乙基铵丙氨酸盐

[N₂₂₂₂][Ala] 和四乙基铵赖氨酸盐 [N₂₂₂₂][Lys] 作为 HBA, 与 EG 构建了新型 DESs。该体系可在露天环境中直接捕集空气中的 CO₂, 其黏度较低, 且吸收效率显著高于相应单组分 ILs。其中, [N₂₂₂₂][Ala]-EG 和 [N₂₂₂₂][Lys]-EG 分别达到了 0.47 mol·mol⁻¹ 和 1.06 mol·mol⁻¹ 的吸收量, 其吸收机制: CO₂ 首先与 ILs 的氨基反应形成氨基甲酸盐; 随后, EG 与氨基甲酸盐反应生成羧酸基团, 同时再生氨基; 再生的氨基可进一步与 CO₂ 反应生成新的氨基甲酸盐。

除醇类外, 胺类和水也可作为 HBD 用于构建离子液体型 DESs 以捕集 CO₂。ZHANG 等^[68] 以 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐 ([Bmim][Cl]) 为 HBA, MEA 为 HBD 构建了一种胺基作 HBD 的离子液体型 DESs。结果表明, 在 MEA : ILs 比例为 4 : 1 时, CO₂ 吸收量高达 21.4%, 在该体系中, MEA 可

通过形成氨基甲酸酯参与 CO₂ 捕集。值得注意的是, 醇类、胺类和水作为 HBD 时, 参与或协助 CO₂ 的捕集的作用机制不同。FU 等^[69] 采用超强碱 IL [DBNH][吡咯烷酮阴离子(Pyrr)] 作为 HBA, 系统研究了醇类、胺类及水作为 HBD 的 CO₂ 吸收机制(图 6)。结果表明醇类 HBD 可被 HBA 活化, 吸收 CO₂ 并形成烷基碳酸酯。胺类 HBD 可以通过两性离子机制吸收 CO₂, 形成氨基甲酸酯和质子化胺。H₂O 可通过水解作用促进 CO₂ 吸收。另外, 当超强碱类物质作为 HBA 时, ILs 本身也可充当 HBD 参与形成 DESs。ZHANG 等^[61] 以 1-乙基-3-甲基咪唑鎓盐 ([Emim][Im]) 为 HBD, 超强碱 DBN 为 HBA 构建了一种功能性 DES。与超强碱衍生型 DESs 类似, 该体系中超强碱 DBN 使咪唑阳离子 C2 位的质子去质子化, 形成羧酸铵盐, 从而实现接近 1 : 1 化学计量比的 CO₂ 吸收能力。

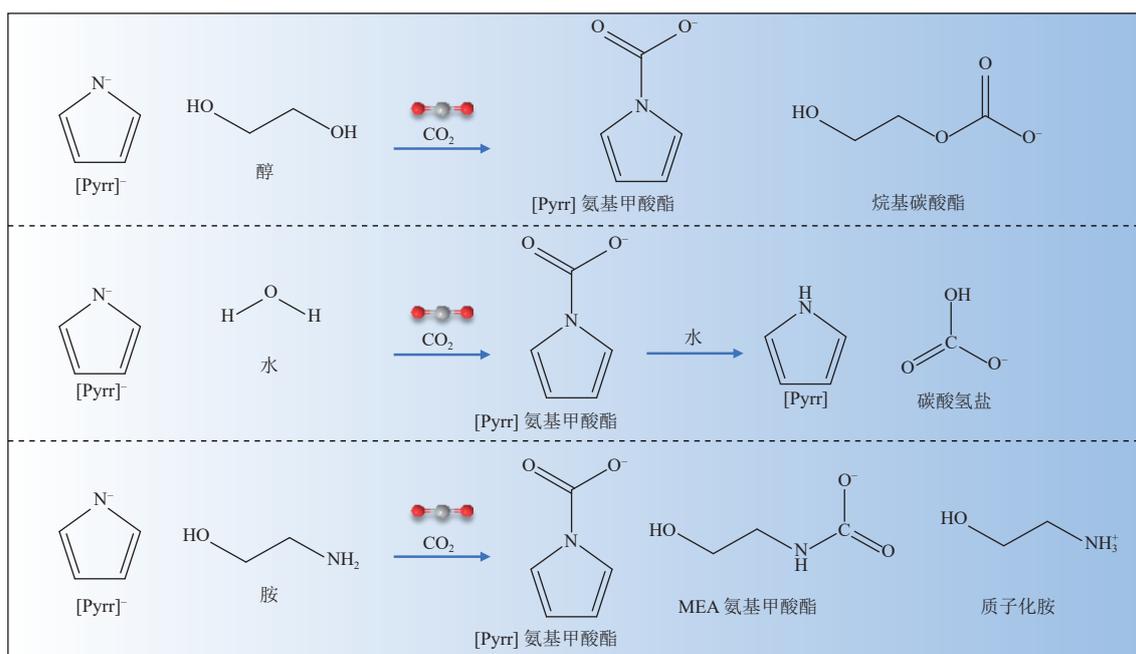


图 6 离子液体型 DESs 中不同种类 HBD 捕集 CO₂ 的作用机制

Fig. 6 Mechanisms of CO₂ capture by different types of HBD in ionic liquid-based DESs

通过将 ILs 与不同的 HBD 组合构建离子液体型 DESs 吸收剂, 能够有效结合 ILs 固有的 CO₂ 捕集优势与 DESs 氢键网络易调控的优良特性^[70]。借助 ILs 与 HBD 间的协同作用, 离子液体型 DESs 克服了传统 ILs 普遍存在的高黏度问题, 显著提升 CO₂ 吸收容量和效率。然而, 功能性 ILs 的引入增加了体系的合成成本和复杂性, 构建 DESs 所需的额外混合步骤将进一步增加整体制备流程的复杂性。复杂的合成制备过程在规模

化应用中的经济性仍需进一步评估。对此, 一方面, 开发低成本、可再生的前体原料木质素衍生物^[71]、生物基材料^[72] 以替代传统的石油基 ILs 原料, 从源头上控制成本; 另一方面, 致力于简化合成工艺, 例如发展“一步法”合成策略, 在 ILs 制备过程中直接引入 HBD 组分, 同步完成 DESs 的构建, 避免繁琐的中间体分离与纯化步骤。因此, 开发新型低成本原料与简化合成工艺, 是推动离子液体型 DESs 实现工业化应用的重要路径。

2 DESs 碳捕集性能的影响因素

DESs 吸收剂的 CO₂ 捕集性能受其固有结构特性(由 HBA 和 HBD 决定)及外部操作条件的共同影响。关键影响因素主要包括吸收剂自身的组分与结构、环境温度、压力以及体系含水量等。

2.1 组分与结构对 DESs 捕集性能的影响

如前所述, DESs 的 CO₂ 捕集性能受 HBA 与 HBD 种类及配比的影响显著。这主要归因于不同组分提供差异化的 CO₂ 作用位点, 从而改变 DESs 的整体碱度。然而, SHUKLA 等^[73] 指出, 碱度并非决定 DESs CO₂ 吸收容量的唯一因素; 尽管碱度对 CO₂ 吸收有一定影响, 但起关键作用的是 HBD 与 HBA 组分间的强协同作用。具体而言, 当 HBD 的酸度参数(α)与 HBA 的碱度参数(β)相近(即 $|\alpha-\beta|$ 较小)时, HBA 和 HBD 更易与 CO₂ 反应, 从而实现最佳的 CO₂ 捕集性能。这种协同作用也反映在 HBA 与 HBD 之间形成的氢键强度上。通常, 选择形成较弱氢键的 HBA-HBD 组合可获得更优异的 CO₂ 捕集性能^[74]。这是因为过强的 HBA-HBD 氢键难以被破坏, 会阻碍与 CO₂ 分子的有效相互作用。此外, HBA 或 HBD 中的烷基链长度会影响 DESs 吸收性能。SARMAD 等^[74] 在乙酸基 DESs 研究中发现, 固定 HBA 时, 随着 HBD 的烷基链长度从乙基增加至丁基, CO₂ 溶解度从 1.177 mol·kg⁻¹ 升至 1.411 mol·kg⁻¹。固定 HBD 时, 在 TEAC-AC(四乙基铵乙酸盐)和 TEAC-OCT(四乙基铵辛酸盐)体系中, 随着 HBA 烷基链长度从乙酸基增加至辛酸基, CO₂ 溶解度从 1.230 mol·kg⁻¹ 增至 1.390 mol·kg⁻¹。此现象归因于烷基链增长, 增大了 DESs 游离体积与摩尔体积, 从而增强单位 DES 对 CO₂ 的容纳能力^[74-75]。除烷基链长度外, 分子侧链也会影响 DESs 捕集性能。AHMAD 等^[38] 研究了 20 种氨基酸与 MEA 构建的 DESs 的 CO₂ 吸收性能, 发现在氨基酸的直链侧链中引入羧基、羟基、巯基、酰胺基等特定官能团, 会提高 MEA 与 CO₂ 反应生成氨基甲酸酯的活化能, 从而阻碍吸收反应进程, 导致 CO₂ 捕集性能下降。

综上, 除引入更高碱度的 HBA 和 HBD 结构外, HBA 与 HBD 之间的协同作用、烷基链长度、侧链结构以及特定官能团的引入均会显著影响 DESs 的 CO₂ 捕集性能。因此, 后续研究可基于这些明确的构效关系, 对 DESs 进行有目的性的设

计, 为 DESs 的定向开发与优化提供理论指导。

2.2 操作参数对 DESs 捕集性能的影响

除 DESs 自身的结构特性外, 吸收温度与 CO₂ 分压也会影响 DESs 的 CO₂ 捕集性能, 且这种影响在物理型 DESs 体系中尤为显著。对物理型 DESs 体系而言, 在恒定压力下, 温度升高会导致 CO₂ 溶解度降低; 而在相同温度下, 压力升高则能提高 CO₂ 溶解度。这是因为 CO₂ 在物理型 DESs 中的溶解主要依靠气体分子与溶剂间的弱相互作用(如范德华力), 这一物理吸收过程本质上是放热的。温度升高时, 体系分子动能增大, 削弱了 CO₂ 与 DESs 间的相互作用力, 促进气体解吸; 反之, 高压环境增强了气相 CO₂ 向液相传递的驱动力, 从而提高溶解度^[76]。而对于化学型 DESs 吸收剂, CO₂ 的化学吸收通常也是一个放热反应过程。因此, 一般来说, 温度升高不利于反应正向进行, 通常会导致体系的平衡吸收容量下降^[77]。然而, SHUKLA 等^[78] 报道了一种随温度升高反而促进 CO₂ 吸收的 DES。其内在机制在于温度变化改变了 HBA 与 HBD 间的协同作用, 升高温度使得 $|\alpha-\beta|$ 值减小, 从而增强了 CO₂ 吸收性能。此外化学吸收剂的性能虽然会受到压力变化的影响, 但其影响程度显著低于物理型 DESs 吸收剂^[33]。

综上, 恒定温度下, DESs 对 CO₂ 的吸收性能随压力升高而增强; 而恒定压力下, 其吸收性能通常随温度升高而降低, 但存在例外情况。因此, 在确定吸收操作条件时, 需综合考量 DESs 的结构特性、理化性质及其吸收机制。

2.3 含水量对 DESs 捕集性能的影响

在 DESs 的构建中, 常引入水作为 HBD, 一方面可降低体系黏度, 另一方面可改变 DESs 结构特性, 进而影响其 CO₂ 捕集性能。ANWER 等^[49] 研究了含水量对 ChCl-MEA DES 体系的影响, 结果表明, 随着含水量增加至 10%, 体系黏度降低 25%, 同时 CO₂ 吸收量提升约 10%, 且单位 CO₂ 吸收热降低 15%, 此现象归因于水可促进 CO₂ 化学吸收过程。然而当含水量继续增加时, 尽管黏度进一步下降, CO₂ 溶解度却开始降低, 且吸收热回升。LI 等^[79] 对这种机制进行研究, 发现 DESs 体系随含水量增加经历 3 个阶段: 当水量较少时, 体系基本保持 DESs 的完整性, 此时 DESs 组分与水分子间的相互作用占主导地位; 进一步加水后, DESs 结构发生部分崩解, ChCl 和 MEA 逐渐从 DESs 的氢键网络中解离, 更多作为独立个体参与

混合体系,与水形成氢键,这些氢键的强度随水含量持续增加而减弱,同时 DESs 摩尔体积和表观摩尔体积均随水分增加而减小,这些变化共同导致了 CO₂ 吸收性能的下降;当含水量超过一定限度时,DESs 的超分子结构完全破坏,体系失去作为 DESs 的独特优势。

因此,DESs 中存在一个最佳水含量范围。确定此范围需综合考虑 CO₂ 捕集过程中体系的各项理化性质(如黏度、吸收容量、吸收热、结构稳定性)之间的权衡。水含量对 DESs 捕集性能产生的“三阶段”现象,本质上是水逐渐破坏 DESs 氢键网络,并参与或竞争反应路径。不同分子结构和官能团对水的响应行为存在显著差异,可构建水含量与关键理化性质之间的定量构效模型,系统探究不同 HBA、HBD 种类及其官能团在不同水含量条件下对 CO₂ 捕集性能的影响规律,从而准确预测最佳含水范围,为适配不同工业烟气工况提供理论支撑。

3 总结与展望

DESs 在碳捕集领域展现出独特潜力,但各类 DESs 体系均面临关键挑战。物理型 DESs 具有环境友好、成本低廉的优势,但其 CO₂ 溶解度低且依赖高压操作环境,未来发展可侧重于与多孔载体复合体系或膜技术等相结合以构建高性能复合材料;胺基功能化型 DESs 通过化学吸收显著提升吸收容量和选择性,但胺基的引入常伴随高黏度的问题,可通过引入氢键调控剂、增加空间位阻及调控反应产物结构等策略设计低黏度体系;超强碱衍生型 DESs 则需在性能优化与生物相容性间寻求平衡;离子液体型 DESs 虽具低挥发性和高热稳定性优势,但其合成工艺复杂(需多步纯化)、成本高昂,阻碍了规模化应用,亟待开发低成本原料与简化合成工艺。此外,DESs 吸收剂的性能普遍受到组分与结构、操作参数(吸收温度、CO₂ 分压)以及水含量等因素的综合影响,这要求在 DESs 吸收剂的构建阶段建立多参数协同优化框架。要实现 DESs 技术的产业化突破,仍需解决下一系列关键挑战。

(1)基础机理研究尚不完善。当前对 DESs-CO₂ 相互作用研究多停留在宏观性能表征层面,其反应路径与协同机制仍需深入探索。未来研究可结合表征技术与量子化学计算,深入解析 DESs-CO₂ 作用机理,揭示氢键网络重构、质子转移动力

学等机制,建立从 DESs 结构到 CO₂ 捕集性能的构效关系模型,为高性能吸收剂的定向设计提供理论支撑。

(2)物性数据匮乏制约工艺开发。黏度、CO₂ 溶解度、再生焓等关键物理性质的系统缺失已成为工艺模拟与放大的主要瓶颈。解决途径之一是构建综合 DESs 物性数据库,通过整合现有数据并结合构效关系模型,实现对工艺运行性能的预测与优化策略的制定^[80]。

(3)DESs 吸收剂的配方设计仅依赖实验。黏度、能耗等核心性能优化方向不明确,组分选择与配比显著影响 CO₂ 溶解度,但传统试错法开发效率低下。需开发基于 DESs 关键结构参数(如氢键强度、HBD 酸度、HBA 碱度等)的机器学习模型,实现对黏度、吸收容量等性能的精准预测,从而指导开发低能耗、高稳定性的定制化 DESs 配方^[81]。

(4)工程化风险需系统评估。可建立多维度评估体系,全面量化 DESs 体系的长期循环稳定性、对复杂烟气组分(如含 SO_x、NO_x)的耐受性以及潜在的设备腐蚀风险。同时,应积极探索混合技术与过程强化策略,如 DESs 膜分离耦合系统、负载 DESs 吸附材料等,协同提升捕集效率与选择性,增强工艺适应性,提升工业应用场景下的成本效益与可行性。

参考文献 (References):

- [1] SONG Yongzheng, WANG Peng, JIANG Haiyan, et al. Water-lean ionic liquid absorbents for energy-efficient CO₂ capture from flue gas: Continuous experiments and techno-economic evaluation[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2025, 515: 163624.
- [2] AFKHAMIPOUR M, SEIFI E, ESMAEILI A, et al. Comparison of CO₂ absorption in DETA solution and [bmim]-[PF6] using thermodynamic and process modelling [J]. *Fuel*, 2024, 356: 129607.
- [3] 龙青海, 王琛, 龚娟娟, 等. 异氰脲酮二胺-水二元固-液相变吸收剂捕集 CO₂ 机制 [J]. *能源环境保护*, 2024, 38(3): 91-99.
LONG Qinghai, WANG Chen, GONG Juanjuan, et al. Mechanism of CO₂ capture into isophorone diamine-water binary solid-liquid biphasic absorbent[J]. *Energy Environmental Protection*, 2024, 38(3): 91-99.
- [4] LUO Wenfu, LI Shijie, SHEN Yao, et al. Modulating the coordination environment of Cu sites for highly selective CO₂ electroreduction to ethylene[J]. *Chem & Bio Engineering*, 2024, 1(10): 836-845.
- [5] RAMEZANI R, BERNHARSEN I M, DI FELICE R, et

- al. Physical properties and reaction kinetics of CO₂ absorption into unloaded and CO₂ loaded viscous monoethanolamine (MEA) solution[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 329: 115569.
- [6] FANG Mengxiang, YI Ningtong, DI Wentao, et al. Emission and control of flue gas pollutants in CO₂ chemical absorption system—A review[J]. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, 2020, 93: 102904.
- [7] WANG Zhen, HAN Zhitao, LIU Dong, et al. Investigation on CO₂ capture performance of low-viscosity diamine non-aqueous absorbents with *N*-methyldiethanolamine regulation[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 357: 130150.
- [8] WU Hanlin, ZHANG Xuelai, WU Qing. Research progress of carbon capture technology based on alcohol amine solution[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 333: 125715.
- [9] LIAN Shaohan, SONG Chunfeng, LIU Qingling, et al. Recent advances in ionic liquids-based hybrid processes for CO₂ capture and utilization[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2021, 99: 281–295.
- [10] ZHONG Xinling, KONG Weixin, DONG Zhiyuan, et al. A novel ILs biphasic absorbent with low regeneration energy consumption for CO₂ capture: Screening of phase separation regulators and mechanism study[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 493: 152454.
- [11] MAO Jiaming, YUN Yanbin, LI Meng, et al. Dual-functionalized ionic liquid biphasic solvents with aqueous-lean for industrial carbon capture: Energy-saving and high efficiency[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 315: 123722.
- [12] MANAFPOUR A A, FEYZI F, REZAEI M. An environmentally friendly deep eutectic solvent for CO₂ capture[J]. *Scientific Reports*, 2024, 14: 19744.
- [13] FAJAR A T N, HANADA T, HARTONO A D, et al. Estimating the phase diagrams of deep eutectic solvents within an extensive chemical space[J]. *Communications Chemistry*, 2024, 7: 27.
- [14] OMAR K A, SADEGHI R. Database of deep eutectic solvents and their physical properties: A review[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, 384: 121899.
- [15] JIANG Bin, MA Jingwen, YANG Na, et al. Superbase/acylamido-based deep eutectic solvents for multiple-site efficient CO₂ absorption[J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(8): 7569–7577.
- [16] FANG Hengbo, et al. Energy-efficient amine-based deep eutectic solvents for CO₂ absorption[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2025, 64(11): 6149–6157.
- [17] SZE L L, PANDEY S, RAVULA S, et al. Ternary deep eutectic solvents tasked for carbon dioxide capture[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2014, 2(9): 2117–2123.
- [18] HOU Yucui, YAO Congfei, WU Weize. Deep eutectic solvents: Green solvents for separation applications[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2018, 34(8): 873–885.
- [19] ZHANG Kai, HOU Yucui, WANG Yiming, et al. Efficient and reversible absorption of CO₂ by functional deep eutectic solvents[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(7): 7727–7733.
- [20] HAIDER M B, MAHESHWARI P, KUMAR R. CO₂ capture from flue gas using phosphonium based deep eutectic solvents: Modeling and simulation approach[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(6): 106727.
- [21] LEE Yunyang, PENLEY D, KLEMM A, et al. Deep eutectic solvent formed by imidazolium cyanopyrrolide and ethylene glycol for reactive CO₂ separations[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(3): 1090–1098.
- [22] HUANG Zhaohe, JIANG Bin, YANG Huawei, et al. Investigation of glycerol-derived binary and ternary systems in CO₂ capture process[J]. *Fuel*, 2017, 210: 836–843.
- [23] LI Xiaoyong, HOU Minqiang, HAN Buxing, et al. Solubility of CO₂ in a choline chloride + urea eutectic mixture[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2008, 53(2): 548–550.
- [24] CRAVEIRO R, NEVES L A, DUARTE A R C, et al. Supported liquid membranes based on deep eutectic solvents for gas separation processes[J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 254: 117593.
- [25] LERON R B, LI Menghui. Solubility of carbon dioxide in a eutectic mixture of choline chloride and glycerol at moderate pressures[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2013, 57: 131–136.
- [26] LERON R B, LI Menghui. Solubility of carbon dioxide in a choline chloride–ethylene glycol based deep eutectic solvent[J]. *Thermochemica Acta*, 2013, 551: 14–19.
- [27] VOROBYOVA V, SKIBA M, VINNICHUK K, et al. Influence of hydrogen bond donor compound type on the properties of betaine based deep eutectic solvents: A computational and experimental approach[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2025, 1323: 140743.
- [28] LIU Xiaobang, GAO Bao, JIANG Yaotai, et al. Solubilities and thermodynamic properties of carbon dioxide in guaicol-based deep eutectic solvents[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2017, 62(4): 1448–1455.
- [29] 徐奕莎, 崔国凯, 葛春亮, 等. 低共熔溶剂在 CO₂ 捕集分离中的应用 [J]. *能源环境保护*, 2021, 35(6): 10–17.
- XU Yisha, CUI Guokai, GE Chunliang, et al. Deep eutectic solvents for CO₂ capture and separation[J]. *Energy Environmental Protection*, 2021, 35(6): 10–17.
- [30] CHEVÉ KOOLS E, CHOI Y H, ROULLIER C, et al. Natural deep eutectic solvents (NaDES): Green solvents for

- pharmaceutical applications and beyond[J]. *Green Chemistry*, 2025, 27(28): 8360–8385.
- [31] SIANI G, TIECCO M, DI PROFIO P, et al. Physical absorption of CO₂ in betaine/carboxylic acid-based Natural Deep Eutectic Solvents[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 315: 113708.
- [32] ZHANG Yingying, JI Xiaoyan, LU Xiaohua. Choline-based deep eutectic solvents for CO₂ separation: Review and thermodynamic analysis[J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2018, 97: 436–455.
- [33] LI Guihua, DENG Dongshun, CHEN Yanfei, et al. Solubilities and thermodynamic properties of CO₂ in choline-chloride based deep eutectic solvents[J]. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2014, 75: 58–62.
- [34] GHAZALI Z, YARMO M A, HASSAN N H, et al. New green adsorbent for capturing carbon dioxide by choline chloride: Urea-confined nanoporous silica[J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2020, 45(6): 4621–4634.
- [35] LI Zhong, SUN Wenzhe, CHEN Chong, et al. Deep eutectic solvents appended to UiO-66 type metal organic frameworks: Preserved open metal sites and extra adsorption sites for CO₂ capture[J]. *Applied Surface Science*, 2019, 480: 770–778.
- [36] HUSSIN F, AROUA M K, YUSOFF R. Adsorption of CO₂ on palm shell based activated carbon modified by deep eutectic solvent: Breakthrough adsorption study[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, 9(4): 105333.
- [37] AHMAD N N R, NASIR R, RICCI E, et al. Integration of deep eutectic solvent with adsorption and membrane-based processes for CO₂ capture: An innovative approach[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 355: 129592.
- [38] AHMAD N, QIAN Wenbin, SUN Peixu, et al. Understanding the side chain effect on regulation of CO₂ capture by amino acid-based deep eutectic solvents[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 368: 120660.
- [39] QIAN Wenbin, HAO Jin, ZHU Mingjian, et al. Development of green solvents for efficient post-combustion CO₂ capture with good regeneration performance[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2022, 59: 101955.
- [40] ZHANG Yue, HAN Rui, ZHOU Shujun, et al. Amine-based deep eutectic solvents for CO₂ capture: Experiments and molecular thermodynamics[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, 359: 130559.
- [41] HUAN Qun, ZHANG Yan, WIBOWO H, et al. Study on regeneration characteristics of choline chloride-monoethanolamine deep eutectic solvent after capturing CO₂ from biogas[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 302: 122064.
- [42] YU Jiangyong, GUAN Shengqin, ZHANG Xiaochao, et al. Deep eutectic solvents based on cyclodextrin-monoethanolamine for high-efficiency carbon dioxide capture under high temperature[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2024, 12(1): 111625.
- [43] AHMAD N, LIN Xingyu, WANG Xiaoxiao, et al. Understanding the CO₂ capture performance by MDEA-based deep eutectics solvents with excellent cyclic capacity[J]. *Fuel*, 2021, 293: 120466.
- [44] REN Hongwei, LIU Yize, ZHANG Ruoyao, et al. Investigation of the CO₂ capture behavior in multiple-site natural deep eutectic solvents[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2023, 172: 136–143.
- [45] WANG Xinyu, ZHENG Keyang, PENG Zhixiao, et al. Exploiting proton masking to protect amino achieve efficient capture CO₂ by amino-acids deep eutectic solvents[J]. *Separation and Purification Technology*, 2022, 299: 121787.
- [46] NIKTAB Y, HAGHTALAB A. CO₂ solubility in tetrabutyl ammonium bromide (TBAB) and ethylene glycol deep eutectic solvents in the presence of N-methyl diethanolamine (MDEA): Experimental study and thermodynamic modeling[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2025, 430: 127834.
- [47] NIE Kangrui, LIU Youzhi, JIAO Weizhou. Integrated CO₂ absorption-mineralization process by the MEA + MDEA system coupled with Ba(OH)₂: Absorption kinetics and mechanisms[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 502: 158102.
- [48] XU Yisha, ZHANG Ruina, ZHOU Ying, et al. Tuning ionic liquid-based functional deep eutectic solvents and other functional mixtures for CO₂ capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 463: 142298.
- [49] ANWER S, ALKHATIB I I I, SALIH H A, et al. Investigating the role of water on CO₂ capture by amine-based deep eutectic solvents through a combined experimental-molecular modeling approach[J]. *Separation and Purification Technology*, 2024, 330: 125350.
- [50] JU Jihun, CHOI D, CHO S, et al. Absorption characteristics and rheological properties of quaternized polyamine-based deep eutectic solvents for high performance CO₂ capture[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 496: 153922.
- [51] WANG Yan, ZHANG Wanxiang, REN Shuhang, et al. Rapid absorption and desorption of CO₂ by deep eutectic solvents *via* reversible CO₂-triggered proton transfer process[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2024, 12(10): 3987–3995.
- [52] JESSOP P G, HELDEBRANT D J, LI Xiaowang, et al. Reversible nonpolar-to-polar solvent[J]. *Nature*, 2005, 436(7054): 1102.
- [53] ZHU Xiao, SONG Mengling, XU Yingjie. DBU-based protic ionic liquids for CO₂ capture[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, 5(9): 8192–8198.
- [54] BHAWNA, PANDEY A, PANDEY S. Superbase-added

- choline chloride-based deep eutectic solvents for CO₂ capture and sequestration[J]. *ChemistrySelect*, 2017, 2(35): 11422–11430.
- [55] WANG Ze, WANG Zonghua, HUANG Xin, et al. Deep eutectic solvents composed of bio-phenol-derived superbase ionic liquids and ethylene glycol for CO₂ capture[J]. *Chemical Communications*, 2022, 58(13): 2160–2163.
- [56] CARRERA G V S M, JORDÃO N, BRANCO L C, et al. CO₂ capture and reversible release using mono-saccharides and an organic superbase[J]. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2015, 105: 151–157.
- [57] CARRERA G V S M, JORDÃO N, BRANCO L C, et al. CO₂ capture systems based on saccharides and organic superbases[J]. *Faraday Discussions*, 2015, 183: 429–444.
- [58] FU Hui, HOU Yunpeng, SANG Haina, et al. Carbon dioxide capture by new DBU-based DES: The relationship between ionicity and absorptive capacity[J]. *AIChE Journal*, 2021, 67(7): e17244.
- [59] RUAN Jiawei, YE Xiangzhu, WANG Ruizhuan, et al. Experimental and theoretical study on efficient CO₂ absorption coordinated by molecules and ions of DBN and 1, 2, 4-triazole formed deep eutectic solvents[J]. *Fuel*, 2023, 334: 126709.
- [60] GUO Shihong, ZHOU Xuzhong, LIU Chengfang, et al. Study on the CO₂ absorption performance of deep eutectic solvents formed by superbase DBN and weak acid diethylene glycol[J]. *Open Chemistry*, 2025, 23: 20250146.
- [61] ZHANG Na, HUANG Zhaohe, ZHANG Haiming, et al. Highly efficient and reversible CO₂ capture by task-specific deep eutectic solvents[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(29): 13321–13329.
- [62] CAO Yuanyuan, LI Yilin, SUN Mingjie, et al. Unexpectedly superhigh toxicity of superbase-derived deep eutectic solvents albeit high efficiency for CO₂ capture and conversion[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2023, 62(7): 3338–3347.
- [63] HAYYAN M, MBOUS Y P, LOOI C Y, et al. Natural deep eutectic solvents: Cytotoxic profile[J]. *SpringerPlus*, 2016, 5(1): 913.
- [64] MUKESH C, KHOKARALE S G, VIRTANEN P, et al. Rapid desorption of CO₂ from deep eutectic solvents based on polyamines at lower temperatures: An alternative technology with industrial potential[J]. *Sustainable Energy & Fuels*, 2019, 3(8): 2125–2134.
- [65] JANGIR A K, BHAWNA, VERMA G, et al. Design and thermophysical characterization of betaine hydrochloride-based deep eutectic solvents as a new platform for CO₂ capture[J]. *New Journal of Chemistry*, 2022, 46(11): 5332–5345.
- [66] KLEMM A, VICCHIO S P, BHATTACHARJEE S, et al. Impact of hydrogen bonds on CO₂ binding in eutectic solvents: An experimental and computational study toward sorbent design for CO₂ capture[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2023, 11(9): 3740–3749.
- [67] BERA N, SARDAR P, HAZRA R, et al. Direct air capture of CO₂ by amino acid-functionalized ionic liquid-based deep eutectic solvents[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2024, 12(38): 14288–14295.
- [68] CAO Lingdi, HUANG Junhua, ZHANG Xiangping, et al. Imidazole tailored deep eutectic solvents for CO₂ capture enhanced by hydrogen bonds[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(41): 27306–27316.
- [69] FU Hui, YUE Wenhui, YUAN Menghan, et al. Study of DBN-based deep eutectic solvents for CO₂ capture: The effects of three different hydrogen bond donors[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2025, 13(5): 118235.
- [70] WANG Bingru, ZHANG Wanxiang, LYU Feifei, et al. Advances in CO₂ absorption by deep eutectic solvents[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2024, 69(12): 4288–4309.
- [71] CUI Yuandong, HE Bin, LEI Yu, et al. Lignin derived absorbent for efficient and sustainable CO₂ capture[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2023, 54: 89–97.
- [72] LATINI G, SIGNORILE M, ROSSO F, et al. Efficient and reversible CO₂ capture in bio-based ionic liquids solutions[J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2022, 55: 101815.
- [73] SHUKLA S K, NIKJOO D, MIKKOLA J P. Is basicity the sole criterion for attaining high carbon dioxide capture in deep-eutectic solvents?[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22(3): 966–970.
- [74] SARMA S, XIE Yujiao, MIKKOLA J P, et al. Screening of deep eutectic solvents (DESSs) as green CO₂ sorbents: From solubility to viscosity[J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(1): 290–301.
- [75] ALI PISHRO K, MURSHID G, MJALLI F S, et al. Investigation of CO₂ solubility in monoethanolamine hydrochloride based deep eutectic solvents and physical properties measurements[J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2020, 28(11): 2848–2856.
- [76] LUO Fei, LIU Xinglong, CHEN Shuo, et al. Comprehensive evaluation of a deep eutectic solvent based CO₂ capture process through experiment and simulation[J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2021, 9(30): 10250–10265.
- [77] MIRZA N R, NICHOLAS N J, WU Yue, et al. Viscosities and carbon dioxide solubilities of guanidine carbonate and malic acid-based eutectic solvents[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2017, 62(1): 348–354.
- [78] SHUKLA S K, MIKKOLA J P. Unusual temperature-promoted carbon dioxide capture in deep-eutectic solvents:

- The synergistic interactions[J]. [Chemical Communications](#), 2019, 55(27): 3939–3942.
- [79] LI Mingcheng, ZHU Chunying, FU Taotao, et al. Effect of water on amine-based deep eutectic solvents (choline chloride + monoethanolamine): Structure and physicochemical properties[J]. [Journal of Environmental Chemical Engineering](#), 2022, 10(1): 106952.
- [80] ALNAJJAR A, ONAIZI S A. CO₂ capture and conversion using Deep eutectic Solvents: Recent progress and outlooks[J]. [Journal of Molecular Liquids](#), 2025, 421: 126832.
- [81] ABBAS U L, ZHANG Yuxuan, TAPIA J, et al. Machine-learning-assisted design of deep eutectic solvents based on uncovered hydrogen bond patterns[J]. [Engineering](#), 2024, 39: 74–83.